

Atomi rétegleválasztással előállított fém-oxid hordozók a heterogén katalízisben

Doktori (Ph.D.) értekezés

Ballai Gergő

Témavezetők:

Dr. Sági András

Dr. Haspel Henrik

Környezettudományi Doktori Iskola



Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2026

Tartalomjegyzék:

1 Bevezetés:	4
2 Irodalmi áttekintés	6
2.1 Az atomi rétegleválasztás (ALD).....	6
2.1.1 Az ALD története és működési elve.....	6
2.1.2 Nagy fajlagos felületű szubsztrátok bevonása.....	11
2.1.3 Az ALD alkalmazása.....	11
2.2 Heterogén katalitikus reakciók.....	12
2.2.1 Hordozós heterogén katalizátorok.....	15
2.2.2 A fém-oxidok szerepe a heterogén katalízisben.....	15
2.3 Az ALD alkalmazása katalízisben	19
2.3.1 Az ALD felhasználása az elektrokatalízisben.....	19
2.3.2 Tüzelőanyag-elemek.....	20
2.3.3 Az ALD felhasználása a fotokatalízisben.....	23
2.3.4 Porusos fém-oxidok és fém-oxid/polimer nanokompozitok	23
2.3.5 Az atomi rétegleválasztás a termikus heterogén katalízisben	26
2.3.6 Az etanolbontási reakció	26
3 Célkitűzés.....	30
4 Kísérleti rész	31
4.1 Anyagok és Módszerek.....	31
4.1.1 Pt/CP és Pt/TiO ₂ /CP elektródok előállítása.....	31
4.1.2 A poliHIPE szerkezetek előállítása	31
4.1.3 Pt/CeO ₂ és Pt/ZnO/CeO ₂ katalizátorok előállítása.....	32
4.2 Mérési módszerek és eljárások.....	33
4.2.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia.....	33
4.2.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDS).....	34
4.2.3 Röntgendiffraktometria (XRD)	34
4.2.4 Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)	35
4.2.5 Termogravimetria (TG).....	35
4.2.6 Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS).....	35
4.2.7 Diffúz reflexiós Fourier-transzformációs Infravörös spektroszkópia (DRIFTS)	36
4.2.8 Elektrokémiai mérések: Metanoxidációs reakció (MOR).....	36

4.2.9 Fotokatalitikus vizsgálatok	38
4.2.10 Etanolbontási vizsgálatok	38
5 Eredmények és értékelésük	40
5.1 ALD-vel előállított PtNP és PtNP/TiO ₂ kompozitok vizsgálata	40
5.1.1 A Pt és Pt/TiO ₂ katalizátorok karakterizálása	40
5.1.2 A Pt és Pt/TiO ₂ katalizátorok morfológiájának meghatározása transzmissziós elektronmikroszkópiával	41
5.1.3 A szerkezet és összetétel meghatározása röntgendiffraktometriával	43
5.1.4 Elektrokatalitikus mérések	44
5.2 ALD-vel előállított átmenetifém-oxid/poliHIPE kompozitok vizsgálata	49
5.2.1 Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenspektroszkópia	50
5.2.2 A titanáttal bevont PH gyöngyök transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálata	53
5.2.3 A titanáttal bevont poliHIPE minták nagyfelbontású mélységi XPS profilozása	58
5.2.4 Cink-oxid és alumínium-oxid bevonatú kompozitok	60
5.2.5 A biszfenol A (BPA) fotokatalitikus oxidációja	62
5.3 A Pt ciklusszámának hatása az etanolbontási reakcióra Pt/CeO ₂ katalizátoron....	64
5.3.1 Platina növekedési mechanizmusa Pt/CeO ₂ katalizátorok esetében	65
5.3.2 Etanolbontási reakció Pt/CeO ₂ katalizátorok esetében.....	67
5.4 A cink-oxid felületi borítottságának hatása az etanolbontási reakcióra Pt/ZnO/CeO ₂ katalizátoron.....	70
5.4.1 Platina növekedési mechanizmusa a Pt-ZnO-CeO ₂ katalizátorok esetében...	70
5.4.2 A határfelületek feltérképezésére röntgenfotoelektron-spektroszkópiával	74
5.4.3 Az etanolbontási reakció mechanizmusa Pt-ZnO-CeO ₂ katalizátorokon.....	78
5.4.4 A Pt-CeO ₂ határfelület szerepe	80
5.4.5 A ZnO-CeO ₂ határfelület szerepe	83
5.4.6 A Pt-ZnO-CeO ₂ határfelület szerepe	85
5.4.7 A Pt-ZnO határfelület szerepe	86
6 Összefoglalás	88
7 Summary:.....	91
8 Tézispontjaim.....	94
9 A doktori értekezés alapját képző közlemények.....	97
10 A doktori értekezéshez kapcsolódó konferencia részvételek	97
11 Köszönetnyilvánítás.....	99
12 Irodalomjegyzék:	100

Rövidítések jegyzéke:

ALD – Atomi rétegleválasztás/Atomic layer deposition

ALE – Atomi réteg epitaxia/Atomic layer epitaxy

CVD – Kémiai gőzfázisú leválasztás/Chemical vapour deposition

ML – Molekuláris rétegzés/Molecular layering

HAR – Nagy oldalarány/ High aspect ratio

PEMFC – Polimerelektrolitos tüzelőanyagselem/Polimer electrolyte fuel cell

DLFC – Direkt folyadékos tüzelőanyagselem/Direct liquid fuel cell

DMFC – Direkt metanolos tüzelőanyagselem/Direct methanol fuel cell

GDL – Gázdiffúziós réteg/Gas diffusion layer

GDE – Gázdiffúziós elektród/ Gas diffusion electrode

MO – Fém-oxid/Metal oxide

HIPE – Nagy belső fázisú emulzió/High internal phase emulsion

PH – poliHIPE

AAM – Akrilamid/Acrylamide

PAAM – Poliakrilamid/Polyacrylamide

SEM – Pásztázó elektronmikroszkópia/Scanning electron microscopy

TEM – Transzmissziós elektronmikroszkópia/Transmission electron microscopy

TG – Termogravimetria/Thermogravimetric analysis

EDS/EDX – Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia/Energy dispersive X-ray spectroscopy

XRD – Röntgendiffraktometria/X-ray diffractometry

XPS – Röntgenfotoelektron-spektroszkópia/X-ray photoelectron spectroscopy

ML – Monoréteg/Monolayer

CP – Szénpapír/Carbon paper

1 Bevezetés:

A katalízis a kémiai tudomány egyik alapvető eleme, amely nélkül a modern társadalom elképzelhetetlen lenne. A katalizátorok lehetővé teszik, hogy kémiai reakciók kisebb energiabefektetéssel, gyorsabban vagy akár potenciálisan nagyobb szelektivitással játszódjanak le, gazdaságosabbá és fenntarthatóbbá téve az ipari folyamatokat. Napjainkban a vegyipar, a gyógyszeripar, az energetika, az élelmiszeripar, valamint a környezetvédelmi technológiák jelentős része katalitikus reakciókra épül. Az iparilag előállított vegyi anyagok több mint 80%-a valamilyen katalitikus folyamaton keresztül készül, ami mutatja a katalízis gazdasági és technológiai jelentőségét.

A katalízis ugyanakkor nem csupán ipari szempontból fontos, hanem ugyanilyen fontos szerepet tölt be a környezetvédelemben és a fenntarthatóságban is. A heterogén katalitikus eljárások kulcsfontosságúak, például a károsanyag kibocsátás csökkentésében vagy a fosszilis energiahordozók tisztább felhasználásában, valamint a megújuló energiaforrások hasznosításában. Katalizátorok nélkül nem valósulhatna meg az autók kipufogógázának tisztítása, a szén-dioxid kémiai hasznosítása, vagy a szennyvizekben található szerves szennyezők lebontása sem. A fotokatalízis, elektrokatalízis és a klasszikus termikus katalízis, mint a heterogén katalízis három fő ága, új lehetőségeket kínál a napenergia kémiai energiává való alakításában, a hidrogéntermelésben és a környezeti terhelést csökkentő technológiák fejlesztésében. Ezek a reakciók tehát nemcsak az ipar hatékonyságának biztosítói, hanem a klímavédelmi és fenntarthatósági célok elérésének egyik leghatékonyabb tudományos eszközei is.

A hatékony és szelektív katalizátorok fejlesztéséhez elengedhetetlen a reakciómechanizmusok megértése. A katalitikus folyamatokat döntően befolyásolja a katalizátor szerkezete, a felületi aktív helyek eloszlása, valamint a fém–oxid határfelületeken kialakuló kölcsönhatások. A nanoméretű anyagok esetében a részecskeméret, a kristálytani orientáció és az elektronikus tulajdonságok finomhangolása lehetővé teszi a katalitikus teljesítmény tudatos irányítását.

A katalizátorok előállítására alkalmazott hagyományos módszerek, mint az impregnálás, a kicsapatásos vagy a szol-gél módszer, gyakran csak korlátozottan szabályozhatók, és inhomogén, nehezen reprodukálható szerkezetet eredményeznek. A reprodukálható és jól szabályozható katalizátorok előállításához ezért olyan technikákra

van szükség, amelyek atomnyi pontossággal képesek szabályozni a rétegnövekedést és a felületi összetételt.

Erre célra az egyik legígéretesebb módszer az atomi rétegleválasztás (Atomic Layer Deposition, ALD), amely egy önkorlátozó, gőzfázisú felületi reakciókon alapuló eljárás. Az ALD lehetővé teszi, hogy a leválasztott anyag vastagsága, összetétele és morfológiája rendkívül pontosan, ciklusonként akár egyetlen atomnyi rétegenként szabályozható legyen. A technika segítségével a rétegek homogenitása és a nanorészecskék méreteloszlása pontosan kontrollálható, ami kulcsfontosságú a katalitikus aktivitás, a stabilitás és a folyamatok megértése szempontjából.

A disszertációm célja a fém-oxid alapú nanokompozitok atomi rétegleválasztással történő előállítás, szerkezetük és katalitikus viselkedésük vizsgálata, valamint a katalitikus hatásmechanizmusok megértése volt. Az ALD alkalmazásával olyan, precízen szabályozott heterogén katalizátorok fejleszthetők, amelyek nemcsak tudományos szempontból jelentősek, hanem hozzájárulhatnak a környezetszennyezés csökkentéséhez és a fenntartható kémiai technológiák kifejlesztéséhez is.

2 Irodalmi áttekintés

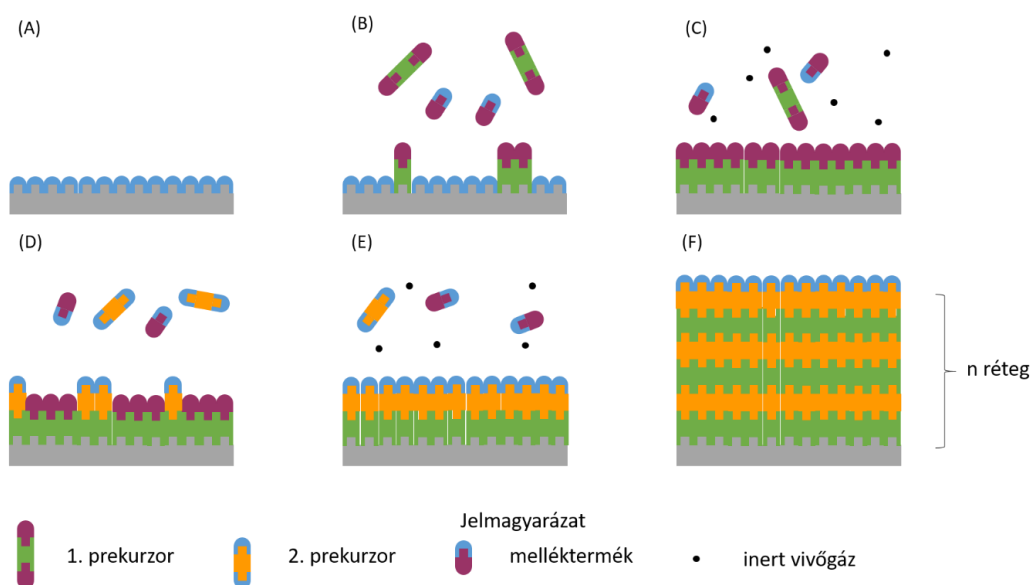
2.1 Az atomi rétegleválasztás (ALD)

2.1.1 Az ALD története és működési elve

A határfelületen elhelyezkedő atomok viselkedése eltér a tömbfázishoz képest. A jelenségre már Dimitrij Ivanovics Mengyelejev, a periódusos rendszer megalkotója is felhívta a figyelmet. Ezen különbségek meghatározó szerepet játszanak a szilárdtestek felületi tulajdonságainak alakításában, legyenek azok akár katalitikus reakciók, akár vékonyrétegek felszínre történő leválasztása [1].

Az atomi rétegleválasztás (atomic layer deposition, ALD) vagy eredeti kifejezéssel élve atomi réteg epitaxia (atomic layer epitaxy, ALE) egy vékonyréteg és nanorészecske előállítási módszer, amely gázfázisú prekursorok felületi reakcióján alapul. Gyakorlatilag a kémiai gőzfázisú leválasztás, azaz a CVD egy speciális válfajának tekinthető. A technikát egymástól függetlenül két helyen fejlesztették ki. A működési elvének első felvetése egy szovjet tudós, Valentyin Boriszovics Aleszkovskij, doktori értekezésében jelent meg 1952-ben. Az első tudományos publikáció a témában, akkor még molekuláris rétegzés (molecular layering, ML) néven, a Leningrádi (ma Szentpétervár) Technológiai Intézetben dolgozó S. I. Koltszov nevéhez fűződik a múlt század hatvanas éveinek elején. Ezen kutatások főleg politikai és nyelvi okokból nem kerültek a nemzetközi tudományos körforgásba, hiszen a kutatók főleg oroszul publikálták az eredményeiket. Bár néhány publikáció nemzetközi folyóiratokban is megjelent, egy további véletlen is megnehezítette a technika elterjedését. A Szovjetunióban a technika alapjait vegyészek dolgozták ki, akik kémiai profilú folyóiratokba publikáltak. A közlemények felett az első ezzel foglalkozó nyugati, főleg fizikusokból álló, kutatócsoportok átsiklottak [2]. Ilyen volt a hetvenes években Toumo Suntola csoportja, akik a szovjetektől teljesen függetlenül fejlesztették ki és szabadalmaztatták a technikát Finnországban vékonyréteg elektrolumineszcens (thin film electroluminescent/TFEL) kijelzőkben használt elektrolumineszcens és dielektromos rétegek előállítására [2–4]. Az eredeti elnevezésben található „epitaxia” kifejezés a görög „rendezett” szóból származik és a módszer által jól szabályozható rétegnövesztésre, valamint a leválasztott réteg és a szubsztrát közötti kristálytani kapcsolatra utal. A

módszerrel előállított filmek a viszonylag alacsony előállítási hőmérsékletek miatt gyakran amorf szerkezetűek. Ezért az utóbbi időben az epitaxia helyett, a leválasztás (angolul deposition) kifejezés terjedt el [5]. Ahogy korábban említettem, az atomi rétegleválasztás a kémiai gőzfázisú leválasztás egy válfajának tekinthető, de a CVD-től eltérően ez a váltakozva bejuttatott prekursorok sorozatos reakcióján alapul. A nem kívánt gázfázisú reakciók elkerülhetők, ha a két gáz vagy gőz halmazállapotú prekursor soha nem tartózkodik egyszerre a kamrában. Ezt oly módon valósítják meg, hogy minden egyes prekursor expozíciót egy inert gázzal való öblítés követ. A kamrába bejuttatott prekursor adszorbeálódik a szubsztrát felületén, majd a nem adszorbeált prekuzort inert gáz távolítja el a kamrából. Ezt követően a másik prekursor bejuttatása következik, ami elreagál a már felületre adszorbeálódott első prekuzorral, így hozva létre a kívánt réteget vagy nanorészecskét. Az ezt követő inert gázzal történő öblítés eltávolítja a maradék prekuzort, valamint az esetleges melléktermékeket. Ezt nevezzük egy ALD ciklusnak, amelyet sematikusan az 1. ábrán is láthatunk.

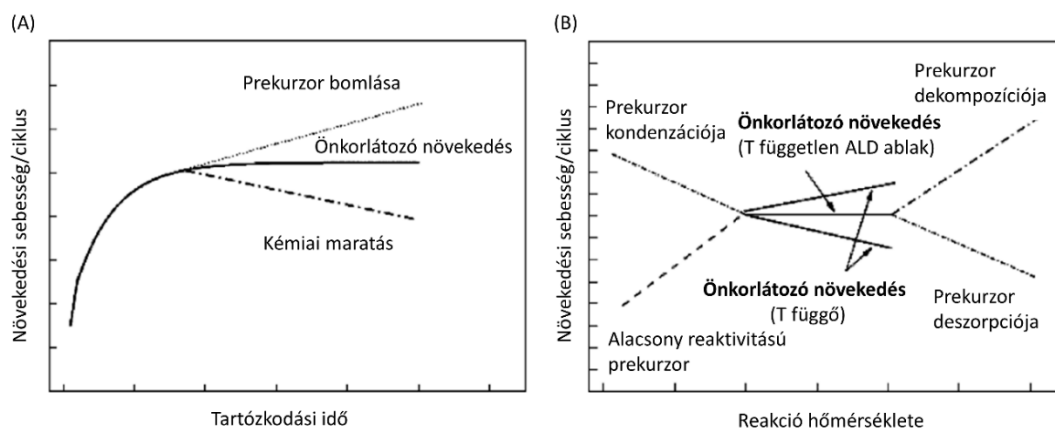


1. ábra: Az atomi rétegleválasztás technikájának működési elve. A felület a leválasztás előtt (A), az első prekursor adagolása (B), az első öblítési lépés (C), a második prekursor adagolása (D), a második öblítési lépés (E), valamint a kialakult réteg [6].

Az ALD szintézis kémiai reakciókon alapul, így a megfelelő prekursorok megválasztása alapvető fontosságú a sikeres leválasztáshoz. A módszerből származó előnyök, mint a jól szabályozható rétegvastagság, az állandó növekedési sebesség és az önkorlátozó reakciók csak olyan prekursorokkal valósíthatók meg, amelyek nem hajlamosak termikus bomlásra a szintézis hőmérsékletén és csak egymással lépnek

reakcióba. A CVD módszerrel összehasonlítva nagy előnye, hogy jóval reaktívabb anyagok is használhatók, mivel a gázfázisú prekursorok időben elkülönítve kerülnek a kamrába. A prekursorok legfontosabb tulajdonságai a megfelelő illékonyság, valamint, hogy a reakciók gyorsan és teljes mértékig játszódjanak le. Továbbá, ne bomoljanak el idő előtt, megfelelő tisztaságban elő lehessen őket állítani és ne oldják vagy marják meg a szubsztrát vagy a képződő réteg felszínét. Ezen kívül szintén előnyös, ha a reakció során keletkező termékek is megfelelő illékonyssággal rendelkeznek, hogy könnyen eltávolíthatók legyenek és ne gátolják a későbbi reakciókat. Abban az esetben kismértékű bomlás megengedett, ha a bomlás során keletkező termék megegyezik a reakció lejátszódása esetén keletkezővel. Ilyenek például némely átmenetifém-alkoxid prekursorok, amelyek esetében mindkét reakció során fém-oxid keletkezik. Ez csak olyan esetekben megengedett, ahol az uniformitás, illetve a jól szabályozott rétegvastagság kevésbé fontos. A nemfémes prekursorok közé tartoznak a hidridek (pl.: H_2O , H_2O_2 , H_2S , H_2Se , NH_3), a kalkogenidek (S-, Se-, és Te-vegyületek) vagy a kétatomos gázmolekulák (N_2 , O_2 , H_2). Bár utóbbiak néhány kivételtől eltekintve inertnek tekinthetők a „klasszikus” hőmérsékletaktivált, vagy más néven termikus ALD eljárások során, ezért főleg plazmaerősítésű ALD szintézisek során alkalmazzák. Az utóbbi módszer nem állt rendelkezésünkre, így a dolgozatomban nem tárgyalom. A fém prekursorok jóval szélesebb táborába tartoznak olyan kémiai elemek, amelyek már alacsony hőmérsékleten is megfelelően illékonyak, például cink, higany vagy kadmium. Ezen kívül alkalmazhatók különböző fémvegyületek, úgy mint halidok, alkoxidok, β -diketonátok, alkilvegyületek, ciklopentadienilek, alkilaminok, szililamidok és acetamidinátok. Az első (fémtartalmú) prekursor kemiszorpciójához a felületen megfelelő aktív helyek szükségesek, amelyek a leggyakrabban alkalmazott oxidalapú szubsztrátok esetében hidroxilcsoportokat jelent [7–9].

A prekursorok váltakozó adagolása önmagában még nem elegendő feltétel ahhoz, hogy a folyamatot ALD-nek lehessen nevezni. Lényeges, hogy a reakciók során az összes szabad hely telítődjön, mert csak ez biztosítja, hogy a film növekedése önkorlátozó módon valósuljon meg. Önkorlátozó körülmények között a leválasztott film mennyisége minden felületen azonos, függetlenül a beadagolt anyag mennyiségétől, feltéve, hogy a dózis elégséges a telítettség biztosításához [3].



2. ábra: A növekedési sebesség és a tartózkodási idő (A), valamint a reakciósebesség (B) összefüggése [3].

A ciklusonkénti növekedési sebesség (growth rate per cycle, GPC) ideális esetben egy monoréteget jelentene. A valóságban ez az érték rendszerint sokkal kisebb, többnyire 0,5 monoréteg alatti, ami a nagy molekulájú szerves prekursorok szterikus gátlásából vagy az aktív helyek hiányából fakad [10]. További fontos szerepe van a véletlenszerű sorrendben történő adszorpciónak, amelynek során a prekursor molekulák egyenként érkeznek és véletlenszerűen adszorbeálódnak a felületi helyekre. Következésképpen a prekursorok telítettségi lefedettsége jelentősen eltér az ideálisan sűrű elrendezéstől. Ez akár 22-40%-al is kisebb növekedési sebességet okoz, az ideális esethez képest [11]. Azt a hőmérséklet tartományt, ahol a leválasztási sebesség állandó „ALD ablaknak” nevezzük. Ennek a megléte nem szükséges feltétele egy ALD típusú növekedési mechanizmusnak, viszont növeli a reprodukálhatóságot és előnyös a szubsztrátok és a létrehozandó réteg szempontjából is [12,13].

Az önkorlátozó növekedési módnak köszönhetően az ALD kivételesen alkalmas rétegek vagy nanorészecskék leválasztására. A sikeres leválasztás kulcsa a megfelelő prekursorok megválasztásában rejlik. Ha az egy ciklusban bejuttatott prekuzormennyiség elég a felszín teljes telítődéséhez, a leválasztott film vastagsága (vagy bizonyos esetekben a részecskeméret) a ciklusok számával jól szabályozható anélkül, hogy a bejuttatott prekursorok mennyiségén változtatnánk. Ha a kiindulási felület kémiaiilag különbözik a leválasztott film felületétől (más funkciós csoportokat tartalmaz), a növekedési sebesség nem feltétlenül állandó, hanem jelentősen változhat, ahogy a felületet a leválasztott réteg bevonja. Ideális, lineáris növekedés esetén a

növekedési sebességet, fizikailag a vastagság–ciklusszám görbe meredekségként definiáljuk és ez a meredekség állandó. Azonban számos rendszerben a kezdeti ciklusokban a növekedés eltér a stacionárius tartománytól. Amennyiben a kezdeti magképződés során lassabb, és csak egy bizonyos számú ciklus után áll fenn lineáris összefüggés a filmvastagság és a ciklusszám között akkor ezt a jelenséget késleltetett növekedési mechanizmusnak nevezzük [3,14]. Ha viszont a kezdetben gyorsabb növekedési sebesség a ciklusok számának növelésével lelassul, akkor szubsztrát által elősegített növekedési mechanizmusról beszélhetünk [15].

Azt, hogy egy leválasztás során réteg vagy nanorészecske keletkezik több tényező is befolyásolja. A szubsztrát felületén található funkciós csoportok nélkülözhetetlenek a prekursor adszorpciója szempontjából, mivel a prekursor első lépésként ezekkel lép reakcióba. A második prekursor bejuttatását követően létrejönnek az első felülethez kapcsolt atomok, molekulák vagy klaszterek. Ezen funkciós csoportok (pl.: hidroxilcsoport) mennyisége véges a szubsztrát felületén és amennyiben nem termelődnek újra úgy a ciklusszám további emelése inkább klaszterek növekedéséhez fog vezetni az egységes filmképződés helyett.

A szubsztrát és a szintetizálendő anyag felületi szabadentalpiájának különbsége is befolyásolja, hogy nanorészecskék vagy rétegek keletkeznek-e. A felületi energia, vagy más néven felületi szabadentalpia, azt az energiát jelenti, amely a molekulák közötti kötések felszakadásából ered, amikor egy új felület keletkezik. Ez egyfajta területegységenkénti többletenergiát jelent a tömbi fázishoz képest. A felületi energia kulcsfontosságú a nedvesedés, a tapadás, a kristálynövekedés valamint a folyadékok és szilárd anyagok határfelületi viselkedésének megértésében [16]. Ha a szubsztrát felületi energiája kisebb, a megadott anyag nem képes „nedvesíteni” a szubsztrát felületét, ami nanoklaszterek vagy részecskék kialakulásához vezet. Kiváló példa erre a nemesfémek, például a platina ALD-vel történő leválasztása. A platina felületi energiája ($\sim 2,5 \text{ J m}^{-2}$) ugyanis nagyobb, mint a legtöbb szubsztráté, ami a szigetszerű úgynevezett Volmer-Weber növekedési mechanizmusnak kedvez. Ezzel szemben a fém-oxidok kisebb felületi energiával rendelkeznek, például az anatóz titán-dioxid esetében ez a kristálytani síktól függően $0,43\text{--}1,61 \text{ J m}^{-2}$ [17], ami viszont a homogén réteggépződést segíti elő a leggyakrabban alkalmazott szubsztrátok felületén [18]. A leválasztott anyag és a szubsztrát közti egyéb kölcsönhatások is befolyásolhatják, hogy nanorészecske vagy film keletkezik. Fémek leválasztásakor a szintézis korai szakaszában a fématomok képesek

diffundálni az oxid felületén lévő funkciós csoportok segítségével, így az Ostwald-érésnek nevezett folyamat során nanorészecskék jönnek létre [19].

2.1.2 Nagy fajlagos felületű szubsztrátok bevonása

A nagy fajlagos felületű minták atomi rétegleválasztással történő bevonása hosszú ideje a tudományos kutatások középpontjában áll. Az így létrehozott rétegek széleskörben használhatók katalízisben, de bizonyos esetekben az ALD-ben lejátszódó kémiai reakciók megértését is segítik. Az ilyen minták bevonására szánt „nagy oldalarányú” (High Aspect Ratio, HAR) kamrát úgy tervezték, hogy egyenletes bevonatot biztosítson nagy fajlagos felületű, potenciálisan mély és keskeny struktúrákban, például árkokban, pórusokban és furatokban, amelyeknek a mélysége jelentősen meghaladja a szélességét. A fő kihívás ezekben a struktúrákban az, hogy a prekursor molekulák eljussanak egészen a mélyedés aljáig, mielőtt adszorbeálódnának vagy elreagálnának. A túl korai reakció a bejáratnál elzárhatja az utat, és a mélyebben található részek bevonat nélkül maradhatnak. Ennek megoldására a HAR ALD kamrák kisnyomáson működnek, hogy elősegítsék a Knudsen-diffúziót, a meghosszabbított prekursor expozíciót pedig „megállított áramlásos” ún. „stop-flow” üzemmód alkalmazásával érik el. Ezáltal a molekuláknak elegendő idejük van behatolni a legmélyebb pórusokba is. A nem kívánt reakciók elkerülésére megnövelt hosszúságú öblítési lépéseket alkalmaznak. Ezen stratégiák együtt lehetővé teszik, hogy a HAR ALD berendezések a fejlett félvezető eszközökhöz és más nagy fajlagos felületet igénylő alkalmazásokhoz szükséges filmeket vagy részecskéket hozzanak létre a szubsztrátok felszínén [20].

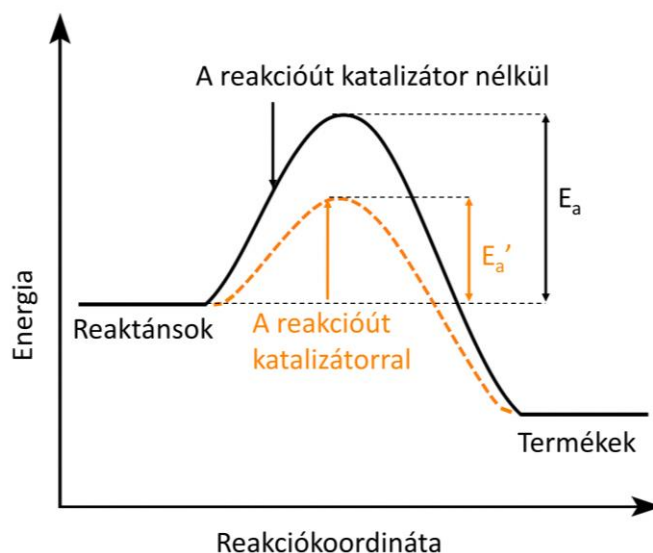
Ezen nagy felületű anyagok lehetnek pórusos bevonatok, membránok, tömbi anyagok vagy akár por is. Vékony pórusos rétegek segítségével in situ vagy ex situ FTIR technikával követhetővé válnak a reakciók közben képződő köztitermékek, mivel ebben az esetben a fény jóval nagyobb felületről és ezáltal anyamennyiségekről tud információt gyűjteni, mint sík szubsztrátok esetében. Természetesen hátrányokkal is jár a nagyobb fajlagos felületű szubsztrátok használata. A prekursorok pórusokba történő diffúziója jelentősen megnöveli az expozíciós időt és ezáltal a szintézis teljes idejét. Ezen kívül bizonyos, arra érzékeny prekursorok esetében a hosszabb expozíciós idő hatására nemkívánt bomlási reakciók is lejátszódhatnak, kihatva a réteg tulajdonságaira. A hosszabb reakcióidő az így előállított anyagok költségeit is befolyásolja [3].

2.1.3 Az ALD alkalmazása

Bár a technika nagy tudományos érdeklődésre tart számot, ipari alkalmazásai nem széleskörűen elterjedtek. Ennek okaként elsősorban az alternatív technikákkal szembeni nagy időigényt és a relatív magas költségeket hozzák fel. A teljesség igénye nélkül néhány ipari alkalmazása a következő: vékonyréteg elektrolumineszcens kijelzők (TFEL) [21], mikroelektronika (főleg fém-oxid félvezető tervezérlésű tranzisztorok (MOSFET) félvezető rétegeinek leválasztása) [8,22], merevlemezek olvasófeje, optikai bevonatok, korróziógátló bevonatok [23] ékszerek védőbevonata [24], napelemek félvezető rétegeinek leválasztása [25], heterogén [5,26,27] és fotokatalizátorok [5,28] vagy a nanoméretű anyagok szintézise [19,29,30].

2.2 Heterogén katalitikus reakciók

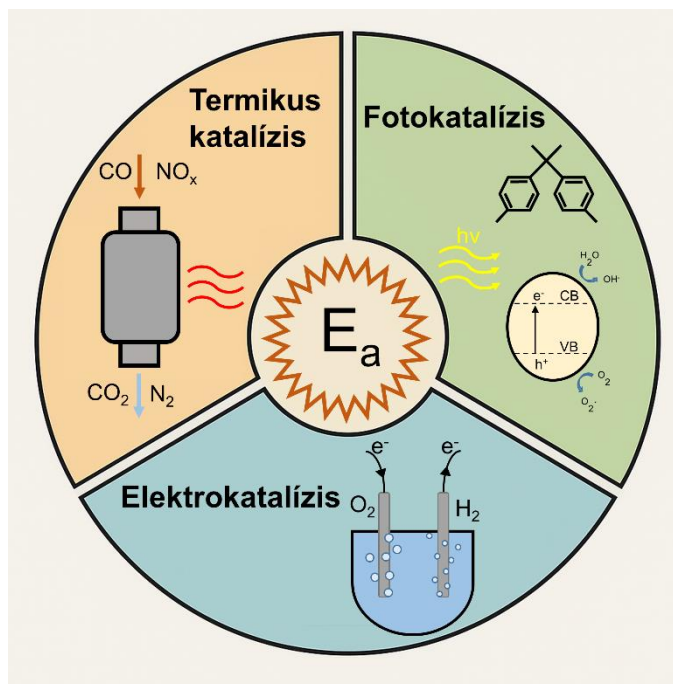
A katalitikus hatást már a 19. században megfigyelték. Johann Wolfgang Döbereiner például 1823-ban felfedezte, hogy a platina képes a hidrogéngázt begyűjtani levegő jelenlétében. Az ezen az elven működő „öngyújtója” a gyufa elterjedéséig használatban volt. Magát a katalízis kifejezést viszont a svéd származású Jöns Jakob Berzelius alkotta meg 1835-ben a görög *καταλύειν* szóból, amelynek a jelentése feloldani, lebontani. Ezzel kívánta magyarázni az olyan, már jól ismert kísérleti megfigyeléseket, mint a hidrogén-peroxid bomlása egyes fémeken, vagy az etanol oxidációja ecetsavvá platina jelenlétében. A katalízis definíciója szerint egy kémiai reakció sebességét növeljük meg katalizátor segítségével, oly módon, hogy csökkentjük a reakció aktiválási energiáját. A reakció lejátszódását követően pedig a katalizátor változatlan formában visszamarad [31].



3. ábra: A katalízis energiadiagramja.

A katalízis nélkülözhetetlen a modern ipari eljárásokban, például az USA GDP-jének körülbelül egyharmada kapcsolódik közvetlenül vagy közvetetten katalitikus eljárásokhoz. Szinte minden nagyobb ipari ág, legyen az az energiatermelés, vegyipar, gyógyszeripar, élelmiszeripar, mezőgazdaság vagy akár a környezeti remediáció, valamilyen katalitikus eljárásen alapul [5].

Az ipari alkalmazásokban, előnyben részesítik a heterogén katalitikus megoldásokat a homogénnel szemben, mert ezeknél a szilárd fázisú katalizátor eltávolítása a folyadék vagy gáz halmazállapotú termékektől sokkal könnyebb. A heterogén katalízist hagyományosan a termikus katalízissel azonosítjuk, vagyis olyan reakciókkal, amelyeket a katalizátor hőbevitel mellett gyorsít fel. Az elmúlt évtizedekben azonban a terület jelentősen bővült, és magába foglalja az elektrokatalízist (elektromos potenciál által az elektródfelületen lejátszatott katalízis) és a fotokatalízist (fény által, félvezetőn vagy más katalizátoron lejátszódó katalízis) is. Ezen felül ezek határterületei is előfordulhatnak, például a fotoelektrokatalízis és a fototermikus katalízis, amelyek többféle energiaforrást egyesítenek [32].



4. ábra: A heterogén katalízis három fő ága.

Történetileg a heterogén katalízishez köthető a vegyészmérnöki tudomány legnagyobb vívmányainak egy része. A Haber–Bosch-eljárás például vasalapú katalizátort alkalmaz magas hőmérsékleten és nyomáson a N_2 és H_2 ammóniává alakítására, és több ezer katalizátorjelölt tesztelésével jutottak el az optimális rendszerhez. Ez a reakció teszi lehetővé a mesterséges nitrogénfixálást és alapvető jelentőségű a műtrágya- és robbanószergyártásban [33]. Hasonló jelentőségű a kontakt eljárás a kénsavgyártásban, amelyben kezdetben platinakatalizátorokat, később vanádium-oxidot használtak az SO_2 , SO_3 -dá történő oxidációjához. A szilárd katalizátorok széleskörű alkalmazása a petrokémiában szintén meghatározó. A savkezelte agyag- és zeolitkatalizátorok alkalmazása a katalitikus krakkolásban lehetővé tette a hosszú szénláncú szénhidrogének benzínfrakcióvá történő bontását. Míg a fémhordozós katalizátorok a reformálási folyamatokban tisztább üzemanyagok előállítását biztosítják [34]. A 20. század közepére az iparban előállított vegyipari termékek túlnyomó többsége, közel 80%-a heterogén katalitikus folyamatokon alapult [35].

A heterogén katalizátorok előállítására leggyakrabban alkalmazott eljárások a kicsapatásos (együttes és depozíciós), ioncsere, templátvezérelt szintézis, impregnációs vagy a szol-gél módszer [36–38]. Ezen módszerek sokszor eredményeznek inhomogén részecskeméret-eloszlást vagy aggregálódott katalizátorszemcséket, amelyek hatása sokszor a termékösszetételben is megmutatkozik. Ezért intenzív kutatások tárgyát képezi

a hordozós heterogén katalizátorok szabályozott szintézisének továbbfejlesztése, valamint a részecskék és a hordozó közötti kölcsönhatások felderítése [4]. Ezen okok miatt, a heterogén katalízis az atomi rétegleválasztás első alkalmazási területei között szerepelt [3,39,40].

2.2.1 Hordozós heterogén katalizátorok

Ahogy korábban is láttuk, a heterogén katalitikus reakciók kulcsszerepet játszanak számos ipari folyamatban. A folyamatok ipari szintű optimalizálása ugyanakkor csak olyan katalizátorokkal lehetséges, amelyek nemcsak nagy aktivitást és szelektivitást, hanem tartósságot és regenerálhatóságot is kínálnak.

Az ipari katalitikus eljárások során széles körben alkalmaznak valamilyen hordozó felületére leválasztott fémkatalizátorokat. Erre a célra leggyakrabban valamilyen fém-oxidot, mint például alumínium-oxidot, szilícium-dioxidot, titán-dioxidot, cérium-dioxidot stb., alkalmaznak. A hordozók rendszerint nem csak a katalizátor egyenletes eloszlásáért felelősek, hanem részt vesznek a reakcióban is, akár direkt módon, akár azáltal, hogy befolyásolják a rajtuk eloszlott fém nanorészecskék elektronikus tulajdonságait [39]. Ilyen fém-oxid/fém határfelületek bizonyítottan részt vesznek olyan iparilag releváns reakciókban, mint az energiakonverzió, például a hagyományos [41,42] és a fordított vízgáz-eltolódási reakció [43], alkohoxidáció [44], szén-monoxid oxidáció [45], szén-dioxid hidrogénezés [46,47] hidrogénfejlesztés [26], környezetvédelmi alkalmazások, mint a kipufogógázok tisztítása [48], víztisztítás [49], valamint a kémiai szintézis. A korábban ismertetett módok mellett a hordozó hatással lehet a katalitikus aktivitásra a részecskeméret vagy a hordozó nanostruktúrájában bekövetkező változásokon keresztül, illetve új reakcióutakat nyithat a katalizátor/hordozó határfelületen [50]. Számos esetben igazolták, hogy a fém-oxid/fém kölcsönhatás kulcsszerepet játszik az aktivitásban vagy a szelektivitásban, többek között olyan reakciókban, mint a szén-monoxid oxidáció, víz-gáz és a fordított vízgáz reakciók, metanolszintézis, alkohoxidáció, hidrogénezés és hidrogénfejlesztés [42,51]. A CeO_2 , FeO_x , TiO_2 vagy ZnO hordozók közvetlenül is részt vehetnek a reakciókban és katalizálhatják azokat [27].

2.2.2 A fém-oxidok szerepe a heterogén katalízisben

A heterogén katalízis számos ipari és környezeti folyamat alapját képezi, lehetővé téve a kémiai reakciók lejátszódását szilárd katalizátor felületeken. A fém-oxidok a

heterogén katalízis legváltozatosabb és legszélesebb körben alkalmazott anyagai közé tartoznak. Szerepük kettős. Egyrészt önálló katalizátorként működnek, másrészt hordozóként szolgálnak más katalitikusan aktív fázisok számára, termikus-, foto- és elektrokatalitikus rendszerekben egyaránt. Elősegítve ezzel, különböző környezetbarát és fenntartható kémiai folyamatok megvalósítását. Ilyen, széles körben alkalmazott katalizátor a titán-dioxid, a cink-oxid, vagy a cérium-dioxid, amelyek egyedülálló felületi tulajdonságaik, jó termikus stabilitásuk és félvezető jellegük miatt terjedtek el. Az 1950-es évektől kezdődően az oxidok meghatározóvá váltak mind az oxidációs, mind a sav–bázis típusú reakciók esetében. A jelentőségük abban rejlik, hogy hangolható sav–bázis és redox tulajdonságokkal, strukturális sokféleséggel (egyszerű oxidoktól a komplex kevert oxidokig) és kiváló stabilitással rendelkeznek még szélsőséges reakciófeltételek mellett is. A modern katalízis fejlődése a nagyobb szelektivitás, az energiahatékonyság és a környezetbarát megoldások felé különösen ráirányítja a figyelmet az oxidokra mint a zöld kémia alapvető katalitikus eszközeire [31,52].

Az oxidok széles családjába tartoznak egyszerű oxidok (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO), valamint összetett, kevert oxidok, például zeolitok, polioxometallátok (POM-ok), perovszkitok vagy hexaaluminátok. Az oxidok önálló katalizátorként és hordozóként egyaránt alkalmazhatók. Ilyen klasszikus ipari rendszerek például a $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ alapú katalizátor maleinsavanhidridhez, a Bi-molibdát akrolein- és akrilnitril-szintézishez vagy a MoVTaNbO propán oxidációhoz. Emellett az egyik legnagyobb mennyiségben gyártott vegyipari alapanyag, a kénsav előállítása sem lenne megvalósítható a jelenlegi hatékonysággal, ha a folyamat kulcslépését, a kén-dioxid kén-trioxiddá történő oxidációját, nem vanádium-pentoxid alapú katalizátor segítené elő [53].

A klasszikus termikus katalízis során a TiO_2 elsősorban nemesfémek hordozójaként funkcionálhat. Az egyik első említésre méltó példa az aranyalapú katalizátorok területén a titanáthordozón rögzített arany volt, amely alacsony hőmérsékleten is képesnek bizonyult a szén-monoxid oxidációjára. Ez a megfigyelés rávilágított arra, hogy az egyébként katalitikusan viszonylag inertnek tekintett arany is aktív lehet ebben a reakcióban. A katalitikus aktivitás kulcsa az volt, hogy a titanáthordozó képes módosítani az arany elektronikus tulajdonságait, elősegítve ezzel a reakció lejátszódását [54].

A ZnO központi szerepet tölt be a metanol szintézisében (pl. Cu/ZnO/Al₂O₃ alapú katalizátorok), mivel elősegíti a réz diszperzióját és a hidrogén aktiválását [55]. Emellett amfoter felületének köszönhetően báziskatalizált folyamatokban, például biodízel előállításban is alkalmazható [56]. A fém-oxid katalizátorok szintén nélkülözhetetlenek a finomítói és petrokémiai iparban, ahol kulcsszerepet játszanak az üzemanyaggyártás és a vegyipari szintézis meghatározó lépéseiben. A szilárd-sav oxidok, mint az alumínium-oxid (Al₂O₃), a szilícium-dioxid (SiO₂) vagy az alumínium-szilikát alapú zeolitok a szénhidrogének krakkolását és izomerizációját katalizálják, kiváltva a hagyományos, homogén savakatalizátorokat.

A bázikus oxidok (pl. MgO, CaO) aldol-kondenzációt vagy transzészterezést képesek katalizálni, utóbbi alapvető jelentőségű a biodízel-előállításban. A redoxaktív oxidok, mint a vanádium-pentoxid (V₂O₅), a réz-oxid, vagy az összetett oxidok (például Mo–V–Te–O a propán ammoxidációjában) értékes vegyipari intermedierek (maleinsav-anhidrid, akrilnitril stb.) előállítását teszik lehetővé szelektív oxidációs reakciókon keresztül. Jellemző példák közé tartozik a propilén ammónia jelenlétében történő oxidációja akrilnitrillé bizmut-molibdát katalizátorokon, valamint az o-xilol oxidációja ftálsav-anhidriddé V₂O₅/TiO₂ katalizátorok alkalmazásával. Mindkettő jól mutatja a fém-oxid katalizátorok célzott tervezésének jelentőségét a szelektív oxidációban [31]. A cérium-oxid egy bázikus tulajdonságú oxid, amelyek felületei Lewis-bázis (O²⁻) és Lewis-sav (Ce⁴⁺) centrumokat tartalmaznak [57,58]. A redukálhatósága és a gyakran előforduló kristályhibái miatt széles körben alkalmazott heterogén katalizátorként vagy hordozóként [50,57,59,60]. A különleges oxigéntároló kapacitása és redox tulajdonságai (a Ce⁴⁺/Ce³⁺ ciklus) miatt előszeretettel használják a gépjárművekben alkalmazott háromutas katalizátorokban, valamint a korom- és CO-oxidációban [61].

A fotokatalízis területén a titanát referenciakatalizátornak számít a szerves szennyezők lebontásában [62] és a napfény-alapú vízbontás területén [63]. A titán-dioxid (TiO₂) fotokatalizátorként fontos anyag a környezetszennyező anyagok lebontásában, mivel UV-fény hatására képes a szennyezők oxidatív lebontására. A szelektív katalitikus redukcióban, például erőművi füstgázok NO_x-talanításánál, a TiO₂ hordozóra felvitt vanádium-pentoxid és volfrám-trioxid katalizátorok bontják le a nitrogén-oxidokat ammónia jelenlétében nitrogénné, kulcsszerepet játszva a levegőszennyezés és a savas esők okozta erdőpusztulások mérséklésében [64]. Mivel azonban a tiltott sáv szélessége 3,1-3,2 eV körül van, csak UV-fényre érzékeny, ezért számos módosított, például

adalékolt vagy kompozit változata került kidolgozásra, amelyek képesek a látható fény hasznosítására is [65]. A ZnO hasonló módon képes fotokatalitikus reakciókra, különösen színezékek és szerves szennyezők lebontására, bár hosszú távú stabilitása korlátozott [66]. A CeO₂, önállóan is alkalmazható UV, illetve – más oxidokkal együttműködve – látható fényt felhasználva. A többi fotokatalizátorhoz hasonlóan elősegíti a töltéshordozók szétválasztását és a reaktív gyökök képződését [67].

Az elektrokatalízis terén a TiO₂ főként katalizátorhordozóként alkalmazhatók nemesfémek számára, javítva azok stabilitását és elektrokémiai aktivitását üzemanyagcellákban és elektrolizáló berendezésekben [30,68]. A ZnO ritkábban alkalmazott elektrokatalizátor, azonban CO₂ redukciós reakcióban [69], illetve kompozitok formájában a bázikus közegű vízbontás területén ígéretes eredményeket mutat [70].

A környezetvédelmi katalízisben is kiemelt a szerepük. Többek között a fém-oxidok szerepet játszanak a légszennyező anyagok (NO_x, CO, VOC) lebontásában, ipari szennyvizek tisztításában, valamint a megújuló üzemanyagok előállításában. Használatuk gyakran helyettesíti a mérgező reagenseket, elősegíti a napenergia hasznosítását és a katalizátorok újrahasznosíthatóságát. A nanostrukturálás, dópolás és kompozitképzés révén folyamatosan bővül az alkalmazási körük, elősegítve a fenntartható és zöld kémia térnyerését [31,32].

A fém-oxidok széles köre előállítható atomi rétegleválasztásos technikával. A folyamat tipikusan egy illékony fémorganikus vagy fémhalogenid prekursor (alkilamidok, kloridok) és egy oxidáló prekursor (H₂O, O₃ vagy plazma-aktivált oxigén) váltakozó bejuttatásán alapul. A filmnövekedést nem a klasszikus sztöchiometrikus rétegépülés határozza meg, hanem a felületi telítődés, a ligandumok szterikus gátlása és a reakciókinetika, ezért az egy ciklusra jutó növekedés jellemzően szubmonoréteg. Ennek következményeként ALD-vel gyakran nem-sztöchiometrikus oxidok is előállíthatók. Az oxigén vakanciák kialakulása függ a prekursor kémiai természetétől, az oxidáló ágenstől, a hőmérséklettől és attól, hogy termikus vagy plazma-segített ALD-t alkalmaznak. A szakirodalom szerint különösen alacsony hőmérsékleten vagy gyengébb oxidáló körülmények között, mint például a víz alapú szintézisek hajlamosak az oxidok oxigénhiányos állapotban növekedni, ami módosítja az elektronikus szerkezetet, a vezetőképességet és a katalitikus tulajdonságokat [71–74].

2.3 Az ALD alkalmazása katalízisben

Az atomi rétegleválasztás egy gőzfázisú, önkorlátozó kémiai reakciókon alapuló vékonyfilm és nanorészecske előállítási módszer, amely gyakorlatilag atomnyi pontossággal szabályozza a film növekedését. Bár eredetileg mikroelektronikai alkalmazásokra fejlesztették, az utóbbi évtizedekben a heterogén katalízisben is kiváló eszközzé vált a katalizátorok összetételének, nanostruktúrájának és határfelületeinek precíz kialakítására [27]. A reakciómechanizmus és a hordozó hatásának megértése jelentős hatással lehet a jövő katalizátorainak fejlesztésére. Az aktív helyek szerepének feltárásához elengedhetetlen, hogy a katalizátorokat precízen és pontosan állítsuk elő. A heterogén katalizátorok hordozók felületére történő leválasztása esetében rendszerint nincs szükség folytonos filmek létrehozására. Különböző nanorészecskék atomi rétegleválasztással történő előállítására, és ez által a felület katalitikus tulajdonságainak finomhangolására rendszerint néhány ciklus is elegendő. Az ALD-vel létrehozott heterogén katalizátorok tulajdonságai általában megegyeznek, esetleg meg is haladják a hagyományos módszerekkel előállított katalizátorokét. A nagy fajlagos felületű katalizátorok esetében hosszú ciklusidő szükséges, hogy a prekursor molekulák így bediffundálhassanak a hordozó pórusaiba és telítsék a felszínt. Az emiatt megnövekedett szintézisidő és az ebből fakadóan magasabb költségek miatt sokszor nem versenyképes a technológia az ipari szintű felhasználásokban. Felhasználása ezért jelenleg elsősorban kutatási célú alkalmazásokra korlátozódik [3].

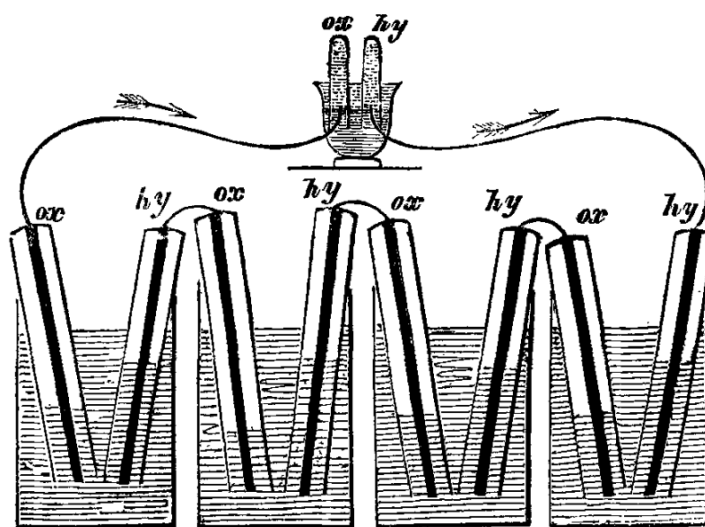
2.3.1 Az ALD felhasználása az elektrokatalízisben

Az elektrokatalízis a heterogén katalízis egy olyan formája, ahol a reakciók egy elektród (jellemzően szilárd vezető) és egy elektrolit határfelületén, elektromos potenciál hatására mennek végbe (pl. tüzelőanyag-cellák, vízelektrolízis, CO₂-redukció). Ezen reakciók lejátszódását egy úgynevezett elektrokatalizátor segíti elő. Egy egyszerű, korai példa erre a hidrogén oxidációja és az oxigén redukciója platinaelektródákon üzemanyagcellákban. Valójában Sir William Grove 1839–1842 között végzett kísérlete, amelyben hidrogén- és oxigéngázból platinaelektródák segítségével vizet és elektromos áramot állított elő, tekinthető az elektrokatalízis és az üzemanyagcella-technológia kiindulópontjának [75,76]. A reakciók során aktív és egyben hosszú élettartamú katalizátorokra van szükség, amit gyakran célszerű rögtön az elektród felszínére

leválasztani. Az ALD technológia lehetővé teszi a katalizátor-hordozó struktúrák precíz kialakítását, ezáltal javítva a technológia versenyképességét [18].

2.3.2 Tüzelőanyag-elemek

A tüzelőanyag-elem, vagy más néven üzemanyagcella vagy tüzelőanyag-cella, egy olyan eszköz, amely kémiai energiát közvetlenül elektromos energiává képes alakítani, égés nélkül. Ezt folyamatos üzemben addig képes elvégezni, amíg tüzelőanyagot táplálunk bele.



5. ábra: A „gázfázisú voltaikus elem”, azaz az üzemanyagcella rajza Sir William Grove 1842-es publikációjából [76].

A polimerelektrolit membrános tüzelőanyag-cellák (PEMFC-k) kutatását fokozott tudományos érdeklődés övezi, alacsony működési hőmérsékletük, nagy teljesítményük és kompakt méretük miatt. Ez különösen igaz a direkt folyadékos tüzelőanyag-cellákra (Direct Liquid Fuel Cell, DLFC), amelyeket különféle tüzelőanyagokkal lehet használni. Az alkoholok, például a metanol, etanol vagy etilénlikol, a szerves savak, mint a hangyasav, valamint más anyagok, például a hidrazin vagy a nátrium-borohidrid, mind lehetséges alternatívát kínálnak a legelterjedtebb tüzelőanyag, a hidrogén kiváltására. A hidrogénnel szemben, ezek az anyagok könnyen, biztonságosan és egyszerűen tárolhatók, szállíthatók, valamint utántölthetők [77]. Ezek közül, az alacsony ára és egyszerű előállíthatósága, valamint nagy energiasűrűsége miatt a metanol a leggyakrabban használt folyékony tüzelőanyag a direkt folyadékos tüzelőanyag-cellákban [78].

A DLFC-kben napjainkban leggyakrabban platina, illetve a platinacsoportba tartozó fémek (például palládium, irídium, ródium vagy ruténium) szolgálnak katalizátorként. Jóllehet, magas áruk és a kitermelésükhöz kapcsolódó környezeti terhek miatt törekedni kellene használatuk csökkentésére [79]. Azonban, a mai napig ezeket a negatív tulajdonságokat ellensúlyozzák a platina kiváló elektrokatalitikus tulajdonságai. A platina a leggyakrabban használt katalizátor mind a katódoldalon az oxigénredukciós reakció (ORR) katalizátoraként, mind az anódoldalon a hidrogénoxidációs reakció (HOR), vagy a metanoloxidációs reakció (MOR) katalizátoraként a tüzelőanyag-cellákban. Utóbbi folyamat során azonban szén-monoxid képződik intermediereként, ami negatívan befolyásolhatja a katalizátor teljesítményét az erős CO–Pt kölcsönhatás miatt. A leggyakoribb megoldás erre a problémára olyan platinaötvözetek használata, ahol a második fém katalizálja a szén-monoxid oxidációt adszorbeált hidroxilcsoportok (OH_{ads}) kialakulásával, vagy a platina elektronikus szerkezetének módosításával. Ilyen rendszerek például a platina-ruténium [80], a platina-palládium [81] vagy a platina-kobalt [82]. Az adszorbeált OH-csoportok reakcióba lépnek a felületen megkötött szén-monoxiddal, és szén-dioxid képződés mellett a katalizátor aktív helyei ismét szabaddá válnak [83].

Az átmenetifém-oxidokat, így például a titán-dioxidot, széles körben alkalmazzák mind katalizátorként, mind katalizátorhordozóként, elsősorban az előállítástól függően, potenciálisan nagy fajlagos felületük, valamint kiváló kémiai stabilitásuk miatt. Irodalmi adatok szerint a metanol oxidációja során a fém-oxidok elősegíthetik a szén-monoxid további oxidációját, ezáltal mérsékelve az anód mérgeződését. Ugyanakkor az oxidok legfőbb hátránya az kicsi elektromos vezetőképességük, különösen más tüzelőanyag-cellákban gyakran használt hordozóanyagokhoz, például a szénszerkezetekhez vagy a fémhabokhoz, képest [68,84–86].

Az atomi rétegleválasztás ígéretes technológia az elektrokatalizátorok néhány nanométeres vastagságú rétegeinek vagy nanorészecskéinek közvetlenül a gázdifúziós réteg (GDL) felületére történő szintézisére [18,87,88]. A hagyományosnak mondható nedves kémiai módszerek a kémiai redukció, a poliol módszer vagy a nedves impregnálás, amelyeket elterjedten alkalmaznak katalizátorok szintézisére, mind a laboratóriumi, mind az ipari gyakorlatban [89,90]. Azonban a katalizátor folyadékfázisban történő szintézise, majd azt követően annak a GDL felületére történő felvitele jelentős technológiai korlátot jelent. Ezen módszerekkel nehézkes a felület

egyenletes lefedése és a katalizátor nanorészecskék eloszlata a mikropórusos rétegben [91]. Ezen felül valamilyen kötőanyagra is szükség van a nanorészecskék megtartásához a gázdifúziós elektród (GDE) felületén. Ilyen például a direkt folyadékos tüzelőanyag-cellákban, például a protoncserélő membrános tüzelőanyag-cellákban használt Nafion® oldat, amelynek kettős szerepe van: ionomerként és kötőanyagként is szolgál. Az ionomerek elősegítik az oxigénredukciós reakcióhoz és a hidrogénoxidációs reakcióhoz szükséges ionok szállítását, valamint alapvető szerepet játszanak a katalizátorréteg és a protonvezető membrán közötti protontranszportban [92]. Az ideális mennyiség megtalálása azonban nehéz feladat és katalizátoronként, kötőanyagoként vagy gázdifúziós rétegenként eltérő lehet. Mind az elégtelen, mind a túl nagy mennyiségű kötőanyag káros hatással van a tüzelőanyag-cella teljesítményére. Az előbbi elégtelen protontranszportot és mechanikai stabilitást okoz, míg az utóbbi rontja az aktív helyek hozzáférhetőségét a működés során [93,94]. Továbbá, a kötőanyag-felesleg nehezítheti a reakciógáz diffúzióját, valamint a szulfonsavcsoportok hidrofilitása miatt, nehezíti a felesleges víz elvezetését [95]. Ezért a kötőanyagok felhasználásának csökkentése, előnyökkel járhat a legtöbb alkalmazásban, még ha a teljes elhagyása nem is szerencsés az iontranszportban betöltött fontos szerepe miatt [96]. Ennek megfelelően a katalizátorok a GDL felületére történő közvetlen, kötőanyagmentes szintézisének kidolgozása fontos kutatási irányt jelent amely lehetőséget nyújt a kifejezetten az ionomer–katalizátor kölcsönhatások hatásának szisztematikus elkülönítése az elektrokémiai mérések során.

A metanoxidációs reakció egy lassú, többlépéses folyamat, amelynek a lejátszódásához drága katalizátorokra van szükség. A szakirodalmi adatok alapján a metanoxidációs katalizátorok hatékonyságát az előre- (i_f) és a hátrapásztázás (i_b) során mért csúcsáramok hányadosával (i_f/i_b arány) szokás kifejezni. Minél nagyobb ez az érték, annál hatékonyabb a metanol szén-dioxiddá történő oxidációja. Ez azt mutatja ugyanis, hogy a katalizátor felületén kisebb mértékben halmozódnak fel a katalizátor működését potenciálisan gátló, úgynevezett 'mérgező' szénvegyületek, például a szén-monoxid [97,98]. Manoharan és Goodenough vizsgálatai alapján míg az i_b a platina felületén maradó szén-monoxid oxidációjához köthető, addig az i_f csúcs a frissen kemisorbeálódott csoportokkal van összefüggésben. Következésképpen, a két fő oxidációs csúcs nem azonos kémiai eredetű. Megállapításukat arra alapozták, hogy az i_f/i_b arány növekszik, ha a megnövelték a ciklikus voltammetria felső határpotenciálját. Így megközelítették az oxigénfeljődési reakció kezdeti potenciálját, ahol több aktív felületi

oxigéntartalmú csoport található a katalizátor felületét [99]. Azt is fontos megjegyezni, hogy egyes publikációk eltérő álláspontot képviselnek, például Lee, valamint Hofstead-Duffy és munkatársai is amellett érvelnek, hogy a két csúcs azonos kémiai eredetű, nevezetesen a metanol oxidációja a szabad platinafelületen. Ezt a hipotézist a MOR különböző katalizátorainak in situ felületerősített infravörös abszorpciós spektroszkópiás (SEIRAS) vizsgálataira alapozzák [100]. Ebben az esetben az i_f/i_b arány inkább az oxofilitás fokaként értelmezhető [101]. Viszont megjegyzendő, hogy bár Hofstead-Duffy és munkatársai rámutattak arra, hogy az I_f/I_b arány önmagában nem tekinthető megbízható indikátornak a katalizátor CO-tűrésének megítélésére, a csúcsáramok eredetének bizonytalansága miatt. Ugyanakkor hangsúlyozzák, hogy a metanol oxidációs reakció aktivitásának és a CO-toleranciának értékelése komplex mérési megközelítést igényel. Ennek megfelelően a jelen munkában is alkalmazott, felületre vagy katalizátortömegre normált I_f értékek, valamint a kronoamperometriás mérések során rögzített áramerősségek egy adott elektródpotenciálon (0,2–0,3 V vs. Ag/AgCl) alkalmasabb mérőszámoknak tekinthetők mind a MOR aktivitás, mind a katalizátor relatív CO tűrésének összehasonlító értékelésére [100].

2.3.3 Az ALD felhasználása a fotokatalízisben

A fotokatalízis egy olyan kémiai folyamat, amely során egy fotokatalizátor segítségével, a fotonok által biztosított energia hatására kémiai reakció megy végbe. A fotokatalizátor, bár alapvetően nem fogy el a reakció során, elnyeli a beeső fotonokat, és az így generált töltéshordozók redoxireakciókat indukálhatnak. A fotokatalízis leggyakrabban félvezető anyagokon alapul, amelyek meghatározott tiltott sáv szélességgel (band gap) rendelkeznek, és ennek megfelelően fényelnyelésük egy adott hullámhossztartományra korlátozódik. Amikor egy félvezető fotokatalizátor elnyel egy fotont, amelynek energiája megegyezik vagy meghaladja a tiltott sáv szélességét, elektrongerjesztés történik. Ekkor az elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba lép, miközben a vegyértéksávban egy pozitív töltésű lyuk marad vissza. Az így keletkező elektron-lyuk párokat excitonoknak nevezzük, és oxidációs (lyuk által) vagy redukációs (elektron által) folyamatokat katalizálhatnak a katalizátor felületén [102]. Ez lehet például szennyező anyagok lebontása [103], vízbontás (H_2 - és O_2 -fejlődés) [104], szerves reakciók lejátszatása [105] vagy akár szén-dioxid hidrogénezési reakció [106].

2.3.4 Porosos fém-oxidok és fém-oxid/polimer nanokompozitok

A porózus anyagok előnyösek a fotokatalízisben a hagyományos nanorészecskékkel szemben, mivel szerkezetük nagy fajlagos felületet és könnyen hozzáférhető aktív helyeket biztosít. A pórusok elősegítik a reaktáns molekulák gyors diffúzióját és a fény jobb behatolását az anyag belsejébe, így hatékonyabb fényhasznosítást és gyorsabb reakciókat eredményeznek. Emellett a porózus rendszerek jól funkcionálhatók, stabilabbak, és könnyebben visszanyerhetők, mint a finom nanorészecskék, amelyek gyakran aggregálódnak és nehezen kezelhetők. A porózus szerkezet tehát nemcsak a katalitikus aktivitást növeli, hanem a gyakorlati alkalmazhatóságot is jelentősen javítja [103,107,108].

A porózus fém-oxid vagy fém-oxid/polimer nanokompozitok iránt egyre nagyobb az érdeklődés, mivel a 3D-s szerkezetű, makropórusos polimermátrixok nagy porozitással, fajlagos felülettel és jó áteresztőképességgel rendelkeznek, míg az átmenetifém-oxid komponens bővíti az anyagok funkcionális felhasználási lehetőségeit. Ugyanakkor továbbra is komoly kihívást jelent a fém-oxidok egyenletes eloszlása a makropórusos polimerek belsejében, valamint az aktív katalitikus felületek hozzáférhetősége. Ezen problémák megoldása még várat magára.

A fém-oxidok (Metal Oxide, MO) porózus polimermátrixokba történő beépítésének gondolata nem új keletű, hiszen az elmúlt évtizedek során számos MO/polimer kompozit rendszert vizsgáltak már. A porózus szerkezetű polimer nanokompozitok előállítására különféle módszereket alkalmaznak, [109,110] ilyen például a szol-gél módszer, az elektrospinning, a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD), a nanoöntvények készítése vagy a templátasszisztált szintézis, hogy csak néhányat említsünk. Az adott szintézismódszer kiválasztása azonban attól függ, hogy milyen konkrét tulajdonságokat szeretnénk hangolni egy porózus nanokompozitban. Legyen az akár a porózus szerkezet, akár a kémiai összetétel, vagy a nanorészecskék térbeli eloszlása [111–113].

Az ilyen szerkezetek előállítására szolgáló módszerek közül az utóbbi időben különös figyelmet kapott a nagy belső fázisú emulziós sablonok (High Internal Phase Emulsion, HIPE), a továbbiakban poliHIPE-k. vagy röviden PH-k, polimerizációja [114,115]. Népszerűségének oka, hogy mind a polimerváz kémiai tulajdonságai, mind a pórusos szerkezet tulajdonságai, azaz a pórustérfogat, a pórusméret-eloszlás és a pórusok háromdimenziós (3D) kapcsolódási foka könnyen hangolható és szabályozható [116]. A

poliHIPE mátrixok szintén nagyon hasznosak porózus nanokompozitok előállítására [49]. Míg a korai erőfeszítések elsősorban a PH mátrixok mechanikai tulajdonságainak javítására összpontosítottak [117,118], A platina nélküli katalizátor esetében a katalizátorok mérsékelt etanolkonverziót mutattak az került előtérbe, hogy a PH nanokompozitok előállításával olyan funkciókat adjanak a kompozitnak, mint például az elektromos vezetés [119,120], mágneses tulajdonságok [121–123], hőszigetelő képesség [124,125], katalitikus aktivitás [126–128], vagy megnövelt adszorpciós kapacitás [129–131]. Számos módszert dolgoztak ki a fém-oxidok beépítésére a poliHIPE vázakba, amelyek két fő stratégiára oszthatók. Az elsőben az előre kialakított pórusos szerkezetben lévő üregek felületét a kívánt oxid prekuzort tartalmazó oldattal impregnálják [132,133], míg a másodikban az előformált fém-oxidot stabilizátorként használják a HIPE struktúrákban. Utóbbit nevezik Pickering-stabilizációnak, amelyben a MO a polimerizáció után az üregek felületébe ágyazva, vagy ahhoz kapcsolódva marad. Ebben az esetben a nanorészecskéket, már a monomerben elkeverve, majd a polimerizáció által stabilizálva oszlatják el a polimer fázisban [134]. Azonban mindkét módszer nehézségekkel jár. Gyakran előfordul aggregáció és erősen inhomogén terméket kapunk. A nanorészecskék elhelyezkedése (felületi vagy tömbi fázis) nehezen szabályozható, a szintézis reprodukálhatósága kicsi, és egyes esetekben akár az összekötő pórusok eltömődése is előfordulhat a nagyobb nanorészecske agglomerátumok által. Ezért a jól felhasználható és reprodukálható PH alapú nanokompozitok előállítása továbbra is megoldásra váró mérnöki kihívást jelent, mivel hatékony módszerre van szükség ahhoz, hogy a komponensek kölcsönös erősítő hatása a nanokompozit határfelületen megvalósuljon, hiszen ellenkező esetben csupán fizikai keveredésről beszélhetünk. A fenti stratégiák hiányosságaira válaszul a disszertációmban másfajta megközelítést mutatunk be, amely jól felhasználható és reprodukálható fém-oxid/poliHIPE nanokompozitokat eredményez az atomi rétegleválasztás módszerével.

A már korábbiakban bemutatott ALD egy olyan vékonyréteg előállítási technika, amely kifejezetten előnyös különféle anyagok leválasztására porózus anyagok felszínére. Az atomi rétegleválasztás során a szilárd mátrixot váltakozó ciklusokban gőzfázisú prekuzoroknak tesszük ki, amelyek egymással reagálva felületi reakciók révén alakítják ki a kívánt rétegeket. A pórusok belső felületén található funkciós csoportokhoz kapcsolódva, kontrollált módon, rétegenként építik fel a leválasztott anyagot. [135,136]. Mivel a kémiai reakció akkor ér véget, amikor a pórus felszínén lévő összes funkciós

csoport reakcióba lépett a prekursorokkal, az ALD egy önkorlátozó folyamat, amely lehetővé teszi a filmvastagság pontos szabályozását [137]. Egy hatékony ALD szintézishez azonban két fő feltételnek kell teljesülnie. Összekapcsolt pórusszerkezetre van szükség, valamint a mátrixnak nagy felületi sűrűségben kell reaktív felületi helyekkel rendelkeznie [138]. A PH mátrix 3D-összeköttetéssel rendelkező habszerű szerkezete előnyös az ALD szintézishez, mivel megkönnyíti a gőzfázisú prekursor molekulák diffúzióját a porózus szerkezetbe, elérve ezáltal az üregek felületén rendelkezésre álló reaktív helyeket. További kedvező tulajdonság a PH szintézisben használható monomerek széles választéka, ami a polimerizáció utáni kémiai funkcionálizálással együtt [139,140] lehetővé teszi a sikeres ALD-hez szükséges testre szabott felületek előállítását. Több, mint egy évtizeddel ezelőtt Weimer és munkatársai kerámia vagy biokompatibilis határfelületek előállításáról számoltak be viszonylag nem reaktív és hidrofób sztirolalapú PH-t használva porózus mátrixként az ALD-hez [141,142]. A poliHIPE mátrixok és az ALD kombinálása lehetőség széles tárházát rejtje a jól definiált és funkcionalizált felületű, porózus nanokompozitok kifejlesztésére.

2.3.5 Az atomi rétegleválasztás a termikus heterogén katalízisben

A klasszikus termikus heterogén katalízis a katalitikus eljárások hagyományos formáját jelenti, amelyben a reakciók hőenergia felhasználásával zajlanak. E folyamatok során a gáz vagy folyadék halmazállapotú reagensmolekulák adszorbeálódnak a szilárd fázisú katalizátor aktív helyeire. A felületen lejátszódik a kémiai átalakulás, majd a termékek deszorbeálódnak és ismét lejátszódik a reakció. Csak bizonyos felületi pontok tekinthetők valóban aktív helyeknek. Ezek rendszerint speciális elhelyezkedésű atomok, például telítetlen koordinációjú fématomok vagy meghatározott kristálylapok. A katalizátor hatékonyságát alapvetően ezen helyek száma és kémiai jellege határozza meg [143]. Az ALD ebben az összefüggésben elsősorban ultravékony oxidrétegek leválasztására szolgál fémkatalizátorok felületén, illetve fém nanorészecskék méretkontrollált előállítására is alkalmas. A technika alkalmazásával javíthatók a katalizátorok olyan tulajdonságai, mint a szinterelődéssel szembeni ellenállás, a kokszképződéssel szembeni tolerancia, vagy a fém és hordozó közötti kölcsönhatások [10,138]. Az így kialakított szerkezetek stabilabbak, hosszabb élettartamúak, és ellenállóbbak lehetnek a katalitikus környezet kedvezőtlen hatásaival szemben [39,40].

2.3.6 Az etanolbontási reakció

A hidrogénben gazdag biomassza hidrogénné történő átalakítása egyre növekvő tudományos érdeklődésre tart számot, amely potenciális utat kínál a hidrogén szénszemleges úton történő előállításához. A biológiailag előállítható nyersanyagok közül az etanol különösen nagy figyelmet kapott, mivel lehetővé teszi a hidrogén helyben történő előállítását olyan alkalmazások esetében, mint a kisméretű energiaellátó eszközök vagy az üzemanyagcellák. Az etanol, mint biológiai hulladékból származó anyag, fontos szerepet játszhat a szénszemleges technológiákban, például a hidrogén előállításában [144], a közvetlen folyékony üzemanyagcellákban [77] vagy a bioüzemanyagok előállításában [145].

Az etanol katalitikus átalakítása, például a szelektív dehidrogénezése acetaldehiddé és hidrogénné kulcsfontosságú átalakulás az értékes vegyületek és fenntartható hidrogénhordozók előállításában. Az acetaldehid alapvető köztitermék a műanyagok, gyanták és gyógyszerek szintézisében [146]. Ugyanakkor több különböző katalitikus reakciót is vizsgáltak, hogy hidrogént nyerjenek könnyű alkoholokból, beleértve a gőzreformálást, a dehidrogénezést, a dekompozíciót, az autoterm reformálást és a részleges oxidációt. Az aktív felületi helyektől függően az etanol dekompozíciója különböző elemi lépéseken keresztül történik, amelyek érzékenyek a katalizátorhordozó természetére és a fém-oxid interakciókra [147,148]. Két fő reakcióút képzelhető el az etanol dekompozíciója során: a dehidrogénezés, amely acetaldehidet és hidrogént eredményez (1. egyenlet), és a dehidratáció, amely etilén és víz keletkezésével jár (2. egyenlet):



Az etilén hidrogénezhető a dehidrogénezési reakció során képződő hidrogénnel (3. egyenlet):



A C–C kötés hasadása, amely szintézisgázt eredményez, acetaldehid dekompozícióján keresztül (4. egyenlet) vagy közvetlen C–C hasadáson (5. egyenlet) keresztül is megtörténhet:





Ezek az elsődleges reakcióutakon túl, számos másodlagos és mellékreakció is lejátszódhat a vizsgált hőmérsékleti feltételek mellett. A fő reakciók közé tartozik a vízgáz (WGS) reakció (6. egyenlet) és a kokszképződési reakciók: a Boudouard reakció (7. egyenlet), a metán dehidrogénezése (8. egyenlet) és az etilén dekompozíciója (9. egyenlet).



A hordozós fém katalizátorok, különösen a platinacsoportba tartozó fémeket tartalmazók, ígéretes jelöltek lehetnek az etanol dehidrogénezési reakcióban való felhasználásra [5]. Különösen a platina ismert kiváló aktivitásáról, azonban teljesítménye erősen függ a hordozótól. Az etanolbontási reakció során a cérium-oxid redoxtulajdonságai kritikus szerepet játszanak a katalitikus reakciókban, mivel lehetővé teszik az oxigénátvitelt és elősegítik az etanol aktiválását a katalizátor felületén [149]. Az etanol és a CeO_2 felület közötti interakció dipólus-dipólus kölcsönhatások révén történik, amit olyan sav-bázis kölcsönhatásként írnak le, ahol az etanol hidrogénatomja (mint sav) interakcióba lép a felületi oxigénatommal (mint bázis). Párhuzamosan a Ce^{4+} hely, mint Lewis-sav, interakcióba lép az etanolmolekula oxigén 2p pályáival. Ennek eredményeként etoxid és felületi hidroxil köztitermékek keletkeznek [57].

A cink-oxid egy leggyakrabban wurtzit szerkezetben kristályosodó [150], és amfoter tulajdonságokkal rendelkező fém-oxid Zn^{2+} Lewis-sav központokkal és O^{2-} Lewis-bázis helyekkel. A felületi bázicitást, ugyanakkor, erősen befolyásolja az oxigénhiányos helyek száma. Drouilly és munkatársai szerint a bázikus helyek szerepet játszanak az acetaldehid képződésében, míg a savas központok, vagy az oxigénhiányos helyek felelősek az etilén keletkezéséért [151].

A platina, mint rendkívül aktív nemesfém, széles körben ismert kivételes katalitikus tulajdonságairól [22]. Az etanol dekompozíciós reakció során megfigyelték, hogy a Pt előnyben részesíti az etanol dehidrogénezési útvonalát, és hasonlóan a Pd-hez és a Rh-hoz, elősegíti az etoxi köztitermékek kialakulását. Ezek később acetaldehiddé

bomlanak ahelyett, hogy teljesen metánná, szén-monoxiddá és hidrogénné alakulnának. A platina katalizátorok hozzájárulnak a C–C kötés kialakulásához is, amit a krotonaldehid és a benzol előállítása is bizonyít [23].

Összefoglalva, az atomi rétegleválasztás rendkívül sokoldalú technológiának bizonyul, amelynek sikeressége a szubsztrát és a leválasztandó anyag közötti felületi kölcsönhatások pontos kontrollján, valamint a megfelelő prekursorok kiválasztásán múlik. A folyamat önkorlátozó jellege biztosítja az egyenletes rétegeképződést még bonyolult geometriájú vagy porózus szerkezeteken is. Ugyanakkor lehetőséget nyújt klaszterek vagy nanorészecskék kialakítására is. A leválasztás mechanizmusa szorosan összefügg a szintézis körülményeivel, a prekursor tulajdonságaival, valamint a hordozó felületének kémiai és fizikai jellemzőivel. Mindezen tulajdonságok különösen fontossá teszi az ALD alkalmazását minden olyan területen, ahol nanostrukturált rétegek vagy nanorészecskék kontrollált kialakítása szükséges, legyen szó katalízisről, optoelektronikáról vagy energiaelőállításról és -tárolásról.

3 Célkitűzés

A doktori munkám során célul tűztük ki, hogy atomi rétegleválasztás segítségével olyan heterogén katalizátorokat állítsak elő és vizsgáljak, amelyeknél a szerkezet, a fém-oxid rétegek vastagsága és a nemesfém nanorészecskék mérete pontosan szabályozható. Azért választottuk az ALD technikát, mert ez lehetőséget ad a rétegenkénti, önkorlátozó növekedés révén rendkívül precíz anyagleválasztásra. Az így előállított katalizátorokat a heterogén katalízis különböző területein, mind elektrokatalitikus, mind fotokatalitikus és mind klasszikus termikus katalitikus reakciókban kipróbáltuk.

Elsőként az elektrokatalízis területén végeztünk vizsgálatokat, ahol a választásunk a metanol oxidációs reakcióra esett. Célunk az volt, hogy feltárjuk, miként változtatja a Pt nanorészecskék mennyisége és eloszlása a reakció aktivitását, illetve hogyan járulhat hozzá a hordozó (pl. TiO_2 bevonatok) a katalizátor teljesítményének növeléséhez és a mérgező intermedierek felhalmozódásának csökkentéséhez.

Második kutatási irányként a fotokatalízist vizsgáltuk, azon belül a biszfenol-A lebontását. Egy nemzetközi együttműködésen belül a célunk az volt, hogy ALD-vel előállított fém-oxid rétegekkel (pl. TiO_2 , ZnO , Al_2O_3) ellátott poliHIPE szerkezeteken keresztül jobban megértsük, hogyan befolyásolja az ALD ciklusok száma és a prekursorok tartózkodási ideje bevonatok vastagságát és kristályosságát. Valamint, hogy egy kiválasztott katalizátor esetében összehasonlítsuk a fotokatalitikus aktivitását egy hagyományos beágyazásos módszerrel előállított katalizátoréval. A kísérleteket ötször is megismételtük ezzel nemcsak a fotokatalitikus aktivitást, hanem a stabilitást és az újrahasználatosságot is vizsgálni kívántuk.

Harmadik fő célkitűzésünk a termikus katalízishez kapcsolódott, ezen belül is egy jól ismert modellreakciót választottunk, mégpedig az etanolbontási reakciót a Pt/ CeO_2 és Pt/ ZnO/CeO_2 katalizátorok esetében. Meg akartuk érteni, hogyan függ a platina nanorészecskék növekedési sebessége a különböző fém-oxid felületek jelenlététől. Továbbá, hogy ennek milyen hatása van az etanol konverziójára és a termékek szelektivitására, a fém-hordozó kölcsönhatásokon keresztül. Külön figyelmet fordítottunk arra, hogy a platina jelenléte miként nyit meg új reakcióutakat (pl. C–C kötés hasítás). Mindezekon túl célunk volt a fém-hordozó kölcsönhatások szerepének további feltérképezése és a tudományos ismeret bővítése. Amely a jövőben hasznos lehet környezetbarátabb és olcsóbb katalizátorok fejlesztéséhez.

4 Kísérleti rész

4.1 Anyagok és Módszerek

4.1.1 Pt/CP és Pt/TiO₂/CP elektródok előállítása

A munkaelektrodokat az atomi rétegleválasztás módszerével állítottuk elő, oly módon, hogy a titán-dioxid réteget és platina nanorészecskéket választottunk le egy Beneq TFS-200 (Espoo, Finnország) típusú atomi rétegleválasztó berendezés segítségével AvCarb P75 szénpapír hordozó felületére (Lowell, MA, Egyesült Államok). A szintézishez a Beneq TFS200 nagyfelületű anyagokhoz kifejlesztett nagy oldalarányú (High Aspect Ratio, HAR) kamráját használtuk. A titanát esetében a két prekursor titán-tetraklorid (TiCl₄) (PURATREM Alfa Aesar, 99,0%) (Haverhill, MA, Egyesült Államok) és víz (Milli-Q) (Darmstadt, Németország), míg a platina esetében trimetil(metilciklopentadienil)-platina (IV) (MeCpPtMe₃) (Strem Chemicals, Inc. 99% (99,999%-Pt)) (Kehl, Németország) és oxigén (O₂) (Messer 5.0) (Szeged, Magyarország) voltak. A szintézisek során 10 másodperces tartózkodási időt és 20 másodperces nitrogéngázzal való öblítést alkalmaztunk. A szintézis hőmérséklete a titán-dioxid esetében 250, míg a platina esetében 300 °C volt, míg a kamrában 1-1,5 mbar nyomás uralkodott. Először 25 ciklus titán-dioxidot választottunk le a szénpapír felületére, majd erre 20 ciklus platinát. A Pt/TiO₂/szénpapír rendszert titanátmentes platina/szénpapír elektródokkal hasonlítottuk össze. A szintézis előtt és után is lemértük a szénpapír tömegét a leválasztott katalizátor tömegének meghatározásához. A titándioxid-borítottság 0,019 mg cm⁻², míg a platinaborítottság 0,277 és 0,116 mg cm⁻² voltak a 20c Pt és a 20c Pt + 25c TiO₂ katalizátorok esetében. Az kisebb Pt borítottságot a titanátot is tartalmazó elektród esetében az oxid nagyobb felületi energiájával magyarázhatjuk. Összehasonlításképp „hagyományos” poliol módszerrel előállított 4,4 ± 0,7 nm méretű platina nanorészecskéket vittünk fel cseppentéses módszerrel (drop casting) az AvCarb P75 szénpapír felületére.

4.1.2 A poliHIPE szerkezetek előállítása

Első lépésként a szlovén partnereink emulziótemplátos poliakrilamid (PAAM) gömböket állítottak elő olaj-víz-olaj (O/W/O) ülepedéspolimerizációval. Az első lépésben akrilamid (AAM) vizes oldatába elkevert toluolból (O/V) nagy belső fázisú emulziót (HIPE) készítettek, majd ezt fecskendővel meleg szilikon/paraffinolaj közegbe injektálták, ahol leülepedett és létrehozta az O/V/O dupla emulziót. Ezeket a cseppeket

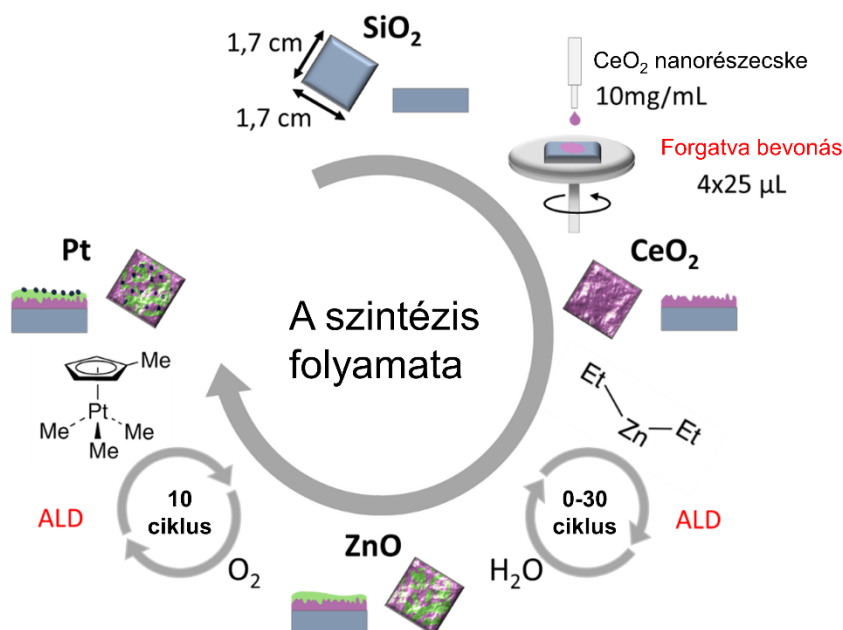
szabadgyökös polimerizációval polimerizálták. Az ezt követő tisztítás és szárítás után a PAAMPH-gömbök átlagos átmérője $1,5 \pm 0,5$ mm kb. 90% teljes porozitás mellett, amit a PH sűrűségéből (ρ_{PH}) (kb. $0,09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) és a PAAM-váz sűrűségéből (ρ_P) (kb. $0,920 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) számoltak ki. A legfontosabb, hogy a PAAM gömbök három dimenzióban kapcsolódó, mikrocelluláris PH morfológiával rendelkeztek, átlagos üreg- és lyukátmérőjük 10 ± 3 és $3 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$ volt a gömb felszíne felé nyitott pórusokkal.

A PAAM alapú poliHIPE gömböket ezek után TiO_2 -PH, Al_2O_3 -PH és ZnO -PH nanokompozitok alapanyagaként használtuk fel, amelyeket atomi rétegleválasztásos módszerrel, TiCl_4 , dietil-cink (DEZ) (STREM, 99,9998% Zn) vagy trimetil-alumínium (TMA) és H_2O reakciójával állítottunk elő az üregek felületén található amid funkcióscsoportokhoz kapcsolódva. A TiO_2 -nanobevonatok növesztése a PH felületén. A titán-dioxid szintézise 250°C -on, a cink-oxidé 170°C -on, míg az alumínium-oxid szintézise 150°C -on zajlott $1\text{--}1,5$ mbar nyomáson.

Annak megértéséhez, hogy a 3D-ben kapcsolódó PH-morfológia hogyan befolyásolja a TiO_2 -bevonatok vastagságát és ciklusonkénti növekedését (Growth Per Cycle, GPC), a PAAM-gömbök felületére négy különböző ciklusszám mellett választottunk le titanátot. A 50c-10s- TiO_2 , 100c-10s- TiO_2 , 250c-10s- TiO_2 és 500c-10s- TiO_2 PH-gömbök csak a ciklusszámokban különböztek, nevezetesen 50, 100, 250 és 500 ciklus fém-oxidot választottunk le a felületükre 10 másodperces tartózkodási idők és 20 másodperces öblítés mellett.

4.1.3 Pt/CeO₂ és Pt/ZnO/CeO₂ katalizátorok előállítása

A mintaelőkészítéshez először $1,7 \times 1,7 \text{ cm}$ -es négyzeteket vágunk ki szilíciumlemezről. A darabokat ultrahangos fürdőben acetonnal tisztítottuk 15 percen keresztül, hogy eltávolítsuk a felszíni szennyeződések. Ezzel párhuzamosan 10 mg ml^{-1} koncentrációjú szuszpenziót készítettünk cérium(IV)-oxid nanorészecskékből (Aldrich) etanolban. A tisztított lemezek felületére ebből a szuszpenzióból négy részletben, összesen $100 \text{ }\mu\text{l}$ mennyiséget vittünk fel spin-coating eljárással, majd a bevont mintákat levegőn szárítottuk.



6. ábra: A Pt/ZnO/CeO₂ katalizátorok szintézisének folyamata.

A frissen elkészített minták felületére cink-oxidot és platina nanorészecskéket választottunk le atomi rétegleválasztással a nagy oldalarányú reaktorkamrában 0,5 másodperces tartózkodási idővel, az egyes lépések közötti 1 másodperces nitrogéngázzal történő átöblítéssel. A cink-oxid esetén a prekursorok DEZ és víz, míg a platina esetén MeCpPtMe₃ és oxigén voltak. A szintézis során alkalmazott hőmérséklet cink-oxid esetén 170°C, míg platina esetén 300°C volt, a kamrában uralkodó nyomás pedig 1-1,5 mbar.

4.2 Mérési módszerek és eljárások

Az atomi rétegleválasztással előállított katalizátorokat számos módszerrel vizsgáltuk. Jellemeztük morfológiájukat, összetételüket, szerkezetüket és adszorpciós tulajdonságaikat. A nanoméretű anyagok jellemzése szempontjából kiemelkedő fontosságú vizsgálati módszer az elektronmikroszkópia. Ez a technika lehetővé teszi a létrehozott anyagok morfológiájának és kristályszerkezetének tanulmányozását. Az általa nyújtott nagyfelbontású képek és információk révén lehetőség nyílik a nanoméretű részecskék, részek és struktúrák részletes analízisére, aminek eredményeként feltárhatjuk az előállított anyagok tulajdonságai és viselkedése közötti összefüggéseket.

4.2.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia

A transzmissziós elektronmikroszkópia akár szubnanométeres felbontásra képes, így alkalmas a nanoméretű struktúrák részletes tanulmányozására. A vizsgálatok során a

nanorészecskék méretét, morfológiáját és szerkezetét egy FEI Tecnai G² 20 X-Twin típusú elektronmikroszkóp segítségével vizsgáltuk, 200 kV gyorsítófeszültség mellett. A porminták esetében, az előkészítés során a minta alkoholos szuszpenzióját cseppentettük fel egy szénfilmmel borított réz mintatartóra (grid). Porózus tömbi minták esetében a mintát először epoxigyantába ágyaztuk, majd egy Leica EM UC7 típusú ultramikrotóm segítségével 50 nm vastagságú szeleteket vágunk belőle. A szeleteket egy úgynevezett „tökéletes hurok” (perfect loop) segítségével helyeztük a mintatartóra.

4.2.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), energiadisperzív röntgenspektroszkópia (EDS)

A pásztázó elektronmikroszkóp a mérés során egy elektronnyaláb segítségével szisztematikusan végigpásztázza a minta felületét. A képképzés során rendszerint a nyaláb által a minta felületéről kiütött szekunder elektronokat használjuk. A minták morfológiáját egy Thermo Fisher Scientific Apreo C pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk 10-20 kV gyorsítófeszültség mellett. Az elektronmikroszkópiával gyakran csatolt energiadisperzív röntgenspektroszkópiás módszer információt szolgáltat a minta kémiai összetételéről. Ennek alapja az elektronnal való gerjesztés hatására keletkező karakterisztikus röntgensugárzás detektálása, ami lehetőséget nyújt a minta kémiai összetevőinek azonosítására és mennyiségi analizisére. Az energiadisperzív spektroszkópiai méréseket egy, az elektronmikroszkópba épített Bruker Quantax EDS-el végeztük.

4.2.3 Röntgendiffraktometria (XRD)

A minták kristályszerkezetéről röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nyertünk információt. A poliHIPE minták esetében a korábban elporított mintákon a röntgendiffrakciós méréseket egy Rigaku Miniflex II készülékkel végeztük Cu K α (~0,154 nm) sugárzás használatával a $2\theta = 5\text{--}80^\circ$ -os tartományban. Az ALD-vel bevont szénpapír elektródok esetében egy egyedi készítésű diffraktométert használtunk, ahol a Cu K α sugárzást egy Philips PW1830 röntgenforrás (Amszterdam, Hollandia) segítségével állítottuk elő 40 kV feszültségen 30 mA áram mellett, 5 s lépésidővel ($0,02^\circ$) végrehajtott szkennelés mellett. A katalizátor krisztallitméretét a Scherrer-egyenlet segítségével számoltuk ki:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (10)$$

Ahol D a krisztallitméret, K egy a krisztallitméret alakjával összefüggő állandó, amelyet 0,9-nek vettünk, λ a röntgensugárzás hullámhossza nanométerben, β a csúcs félértékszélessége radiánban, és θ a csúcs pozíciója.

4.2.4 Induktív csatolású plazma tömegspektrometria (ICP-MS)

A szilíciumlapokra leválasztott Pt/ZnO/CeO₂ minták esetében a fémionok arányát induktív csatolású plazma tömegspektrométerrel (Agilent 7900) határoztuk meg. Minden minta egy darabját 3 ml tömény királyvízbe (aqua regia) merítettük egy napra, majd 10 percig ultrahangos kádban kezeltük a feloldódás elősegítése érdekében. Ezután az elkészített oldatokból 75 vagy 750 μ l-t vettünk (a meghatározni kívánt fémion mennyiségétől függően), és desztillált vízzel 25 ml-re hígítottuk. A hígítást megelőzően mindegyik mintához 3 ml hidrogén-peroxidot adagoltunk a cérium(IV)-oxid feloldódásának elősegítésére, majd az oldat savkoncentrációját ~1,5%-ra állítottuk be. A mérések során többbelemes belső kalibrációs standardot használtunk.

4.2.5 Termogravimetria (TG)

A termogravimetriás mérés során (TG) a minta tömegének változását követjük az idő és a hőmérséklet függvényében, termomérleg segítségével. Az egyes hőmérsékleteken történő tömegvesztés vagy tömegnövekedés információt ad a minta összetétel-változásával kapcsolatban. Az eredmények jobb megértését gyakran elősegíti a tömegváltozás sebességének ábrázolása, amelyet derivatív termogravimetriás (DTG) görbének hívunk. A poliHIPE/fém-oxid kompozitok oxidtartalmának megállapítására egy TA Instruments Q500 termogravimétert használtunk 100 μ l-es platinatégelyeket alkalmazva (TA Instruments). A tömegváltozást szobahőmérséklet és 800°C között mértük 10 K min⁻¹ felfűtési sebességgel 60 mL min⁻¹ szintetikus levegőáramban.

4.2.6 Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS)

Az XPS mérésekhez a szilícium hordozó méretét úgy optimalizáltuk, hogy illeszkedjen az XPS mintatartóhoz (6 mm $\times$ 6 mm). Az ALD-szintézis során további mintákat is előállítottunk a katalízisben használt mintákkal azonos szintéziskörülmények között. Az előkezelést 30 percig oxigénben; illetve 60 percig hidrogénben végeztük 573 K-en egy Kratos Analytical XSAM800 készülék módosított előkamrájában. A nagyfelbontású röntgenfotoelektron-spektrumokat nem monokromatizált Mg K α

röntgenforrással (1253,6 eV) vettük fel, 40 eV pásztázási energiával (0,1 eV energiafelbontás), és az energiaskála belső referenciájának a C 1s spektrum régió alifás komponensét választottuk 284,8 eV kötési energia értékkel.

A fém-oxid/polimer kompozitok esetében igazolni kívántuk, hogy az üregfelület réteges szerkezetű-e. Ehhez mélységi profilozást végeztünk a felület argonionos bombázásával 10 keV-os Ar^{1000+} argon gázklaszter-ionnyaláb (Gas Cluster Ion Beam, GCIB) segítségével, amelyet 5 keV-os monoatomos Ar^+ -bombázás követett. Az XPS méréseket egy Supra+ készülékkel (Kratos, Manchester, Egyesült Királyság) végeztük $\text{Al K}\alpha$ sugárforrással. A spektrumokat, ebben az esetben is a C 1s spektrum, 284,8 eV kötési energiánál lévő csúcsa alapján korrigáltuk. A nagy felbontású és az áttekintő spektrumokat rendre 20 eV és 160 eV energián rögzítettük.

4.2.7 Diffúz reflexiós Fourier-transzformációs Infravörös spektroszkópia (DRIFTS)

A Pt/ZnO/CeO₂ minták esetében, a reakcióútvonalak megértése érdekében diffúz reflexiós infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiás vizsgálatokat végeztünk. A DRIFTS spektrumokat egy Bruker Invenio-R FTIR spektrométerhez csatlakoztatott Harrick Praying Mantis reakciókamrában rögzítettük. A katalizátort a ZnSe ablakkal ellátott in-situ DRIFTS cellába helyeztük, majd a rendszert hélium atmoszférában 300°C-ra hevítettük 10 K min⁻¹ felfűtési sebességgel. Ezt követően a katalizátort oxigén atmoszférában oxidáltuk 0,5 órán keresztül, amit hidrogén atmoszférában történő egy órás redukció követett. Egy ismételt héliummal történő átöblítés után vettük fel a háttér-spektrumot, majd nitrogénáramban etanolt juttatunk a cellába. Miután a rendszer elérte az egyensúlyi állapotot a spektrumokat 10 percenként rögzítettük egy órán keresztül. A szakaszos (batch) körülmények szimulálása érdekében további egy órán keresztül 10 percenként vettünk fel spektrumokat az etanol áramlásának megszüntetése után.

4.2.8 Elektrokémiai mérések: Metanoxidációs reakció (MOR)

A metanoxidációs méréseket egy egyedi készítésű háromelektrodos PTFE cellában végeztük, ahol az 1 x 1 cm-es munkaelektrod hátulról egy rozsdamentes acél áramszedő lapon keresztül csatlakozott az áramkörhöz. A vizsgálatokhoz egy ACM Instruments Gill AC potenciosztátot használtunk. Munkaelektrodként ALD-vel bevont szénpapír elektrodokat, referenciaelektrodként egy ezüst/ezüst-klorid (ALS, 3 M NaCl) elektrodot, míg az ellenelektrod platinadrót volt. A méréseket 0,5 M kénsav, illetve 0,5

M kénsav + 0,5 M metanol elektrolitban végeztük. Az Ag/AgCl (3 M NaCl) referenciaelektróddal szemben mért potenciálokat az alábbi egyenlet segítségével számoltuk át a reverzibilis hidrogénelektrod-skálára:

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl}^0 + E_{Ad/AgCl} + 0.059VpH, \quad (11.)$$

ahol E^0 a kísérletileg mért potenciál az Ag/AgCl-hoz viszonyítva, és $E_{Ag/AgCl}$ (vs. RHE) = 0,195 V (25°C).

Az ALD-vel módosított elektródok elektrokémiai tulajdonságait ciklikus voltammetriás mérések segítségével vizsgáltuk 0 és 1200 mV (vs. RHE) potenciáltartományban, 10 mV s⁻¹ pásztázási sebességgel. A felületen jelenlévő szerves szennyeződések eltávolítása érdekében a ciklikus voltammetriás méréseket többször megismételtük. Az értékeléshez azt a voltammogrammot vettük figyelembe, amelytől kezdve a görbe alakja már érdemben nem változott, ami jellemzően a 3–5. ciklus között következett be. A katalizátorok elektrokémiai felületét (Electrochemical Active Surface Area, ECSA) a kapott voltammogramok hidrogénadszorpció/desorpció tartományából számítottuk ki a következő egyenlettel:

$$ECSA (m^2 g_{Pt}^{-1}) = \frac{Q_h (mC cm^{-2})}{0.21(mC cm^{-2}) * W_{Pt}(mg_{Pt} cm^{-2})} * 10^{-1}, \quad (12.)$$

ahol Q_h a hidrogéndesorpció (H_{des}) tartományból számított töltés, 0,21 mC cm⁻² az a töltés, amely a platina felületén adszorbeált egy réteg hidrogén oxidációjához szükséges, és W_{Pt} a platina felületi koncentrációja [152–155].

Az elektród metanoloxidációs tulajdonságait és a szén-monoxid toleranciát a metanolt tartalmazó elektrolitban mért ciklikus voltammogramokból határoztuk meg, összehasonlítva az előre (i_f) és hátra (i_b) pásztázás során kapott csúcsáramok arányát. Korábban elfogadott volt, hogy ezeknek a csúcsoknak az aránya korrelál a katalizátor mérgeződéssel szembeni toleranciájával. Az i_f/i_b arány növekedése megnövekedett szén-monoxid oxidációs tulajdonságokra utalhat a katalizátor esetében [154,156]. Újabban a tömegre vagy felületre vonatkoztatott aktivitások és az elektródok hosszútávú stabilitásának vizsgálata az elfogadott mérőszám. Ez utóbbi vizsgálatára kronoamperometriás méréseket végeztünk. A reakciók 4000 másodpercen keresztül 1 V (vs. RHE) potenciál mellett folytak ugyanabban a 3 elektródos cellában, 0,5 M metanol + 0,5 M kénsav elektrolitban.

4.2.9 Fotokatalitikus vizsgálatok

A fotokatalitikus vizsgálatokat egy szakaszos üzemű iszapsuszpenziós reaktorban (Lenz, Wertheim, Németország; típus: LF60, 250 mL) végeztük 20 °C hőmérsékleten (hőmérséklet-szabályozás: Julabo F25/ME, Seelbach, Németország), atmoszférikus nyomáson. Az oxidációs vizsgálatokhoz 100 mL, $c_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ kiindulási koncentrációjú biszfenol A (BPA) (Aldrich) oldatot készítettünk nagytisztaságú vízzel ($18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$), folyamatosan tisztított levegővel (25 L h^{-1}) öblítettük, miközben az oldatot mágneses keveréssel (400 rpm) homogenizáltuk. A fotokatalizátor szerepét 140 mg PH nanokompozit gyöngy töltötte be, amely a gyöngyök tömegének 7 m/m% kitevő TiO_2 -t tartalmazott. Ez megegyezett mind az ALD-eljárással előállított, mind a Pickering típusú PH gyöngyöknél. Az fiziszorpciós egyensúly beállításához a szuszpenziót 30 percen keresztül sötétben kevertettük („sötét fázis”). Ezt követően a szuszpenziót egy UV-A tartományban működő higanygőzlámpával (Philips, Amszterdam, Hollandia; teljesítmény: 150 W; maximális kibocsátási hullámhossz: $\lambda = 365 \text{ nm}$) világítottuk meg, ahol a fényforrás egy vízűtéses kvarcüveg köpenyben helyezkedett el, amelyet függőlegesen merítettünk a reaktor közepébe.

A fotokatalitikus reakciók során a mintavételezés 5–30 perces időközönként történt. A mintavételezéshez 1,5 mL térfogatú mintákat vettünk, amelyeket $0,2 \mu\text{m}$ pórusméretű membránszűrőn szűrtünk át. A kialakult termékösszetételt nagyteljesítményű folyadékkromatográfiával (HPLC) elemeztük (Thermo Scientific Spectra, Waltham, MA, USA). Az analitikai elválasztást izokratikus üzemmódban végeztük $100 \text{ mm} \times 4,6 \text{ mm}$ méretű, $2,4 \mu\text{m}$ szemcseméretű BDS Hypersil C18 oszlopon, amelyet 30 °C-ra termosztáltunk. A mozgófázis összetétele 70 térfogat% metanol (Merck, Darmstadt, Németország) és 30 térfogat% nagytisztaságú (ultrapure) víz volt, $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ térfogatáram mellett. A detektálást UV-fényelnyelés alapján végeztük $\lambda = 210 \text{ nm}$ -es hullámhosszon.

4.2.10 Etanolbontási vizsgálatok

A szilíciumlemez hordozóra felvitt katalizátorokat gázfázisú, légköri nyomású etanol dekompozíciós reakcióban teszteltük szakaszos (batch) üzemmódban. A reaktor ($0,1\text{--}1100 \text{ mbar}$ nyomástartomány) egy kb. 900 cm^3 térfogatú rozsdamentes acélkamrából állt, amely melegítő- és hűtőrendszerrel volt felszerelve. A pirolitikus bórnitridalapú fűtőlap grafit tömítésekkel lett beágyazva az elektromos kapcsolatok biztosítása

érdekében. A katalizátorokat 573 K-on tartottuk mind az előkezelés, mind a reakció során. A hűtőrendszerek réz alkatrészei arannyal lettek bevonva a rendszer katalitikus inaktivitásának biztosítása érdekében. Egy kísérlet során 25 mbar etanolt nitrogénnel keverve vezettünk be a reaktorba, a gázkeveréket egy pneumatikus pumpával keringettük. Az etanol dekompozíciója során keletkező termékösszetételt egy Agilent 6890N gázkromatográfba épített lángionizációs (FI) és hővezetőképességi (TC) detektorokkal követtük. A reakció előtt a kamrát 10 percig nitrogénnel öblítettük, ezután a kezelés során a mintatartót először 573 K-ra melegítettük, majd 200 mbar nitrogénnel kevert oxigént vagy hidrogént vezettünk be a kamrába. A gázkeveréket 30, illetve 60 percig keringtettük, amíg lejátszódott az oxidáció vagy a hidrogénezés. Az etanol konverzióját (X_{EtOH}) a szén anyagmérleg alapján számítottuk ki, az etanolfogyást is figyelembe véve:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum n_i \cdot \vartheta_i}{\vartheta_0 + \sum n_i \cdot \vartheta_i} \cdot 100\%, \quad (13.)$$

ahol ϑ_i az adott termék mennyisége (nmol), n_i a termékben lévő szénatomok száma, ϑ_0 az át nem alakult etanol mennyisége. Az adott termékre vonatkozó szelektivitást (S_i) pedig a következő egyenlet szerint számoltuk:

$$S_i = \frac{\vartheta_i \cdot n_i}{\sum \vartheta_i \cdot n_i} \cdot 100\%; \quad S_{H_2} = \frac{\vartheta_{H_2}}{\sum \vartheta_i \cdot \left(\frac{n_i}{2}\right)}, \quad (14.)$$

ahol ϑ_i az adott termék mennyisége (nmol); n_i a szénatomok száma a termékben (i); ϑ_0 a nem átalakított etanol mennyisége.

Fontos megjegyezni, hogy a termékszelektivitások összehasonlítása szigorúan véve azonos konverziós szinten ad közvetlenül összevethető információt. A jelen munkában a katalizátorok aktivitásbeli különbségei miatt a szelektivitási értékek eltérő konverziók mellett kerültek meghatározásra, ezért az egyes katalizátorok közötti szelektivitási különbségek elsősorban kvalitatív trendként értelmezendők.

5 Eredmények és értékelésük

5.1 ALD-vel előállított PtNP és PtNP/TiO₂ kompozitok vizsgálata

A direkt folyadékos tüzelőanyag-cellák a hidrogénnel üzemelő társaik ígéretes alternatíváit jelentik, és várhatóan leginkább a személyes mobilitási megoldások terén kaphatnak nagyobb szerepet. Ez különösen igaz a direkt metanolos tüzelőanyag-cellák esetében, amelyek biztonságos, könnyen hozzáférhető, fenntartható forrásokból származó tüzelőanyagot használnak. A DMFC-k azonban komoly versenyhátrányokkal is küzdenek: például a nemesfém katalizátorok magas költsége, a katalizátor felvitelének nehézségei, valamint a katalizátor szén-monoxid képződéséből fakadó mérgezése. Kutatásaink igazolták, hogy a platina titán-dioxid felületére történő ALD-leválasztása egyszerű, jól reprodukálható eljárás, amellyel hatékony, CO-mérgezéssel szemben ellenálló, titanáthordozós platinakatalizátorok szintetizálhatók metanoxidációhoz. Az ezzel kapcsolatos eredményeinket 2021-ben a *Catalysts* nevű folyóiratban közzétettük [6].

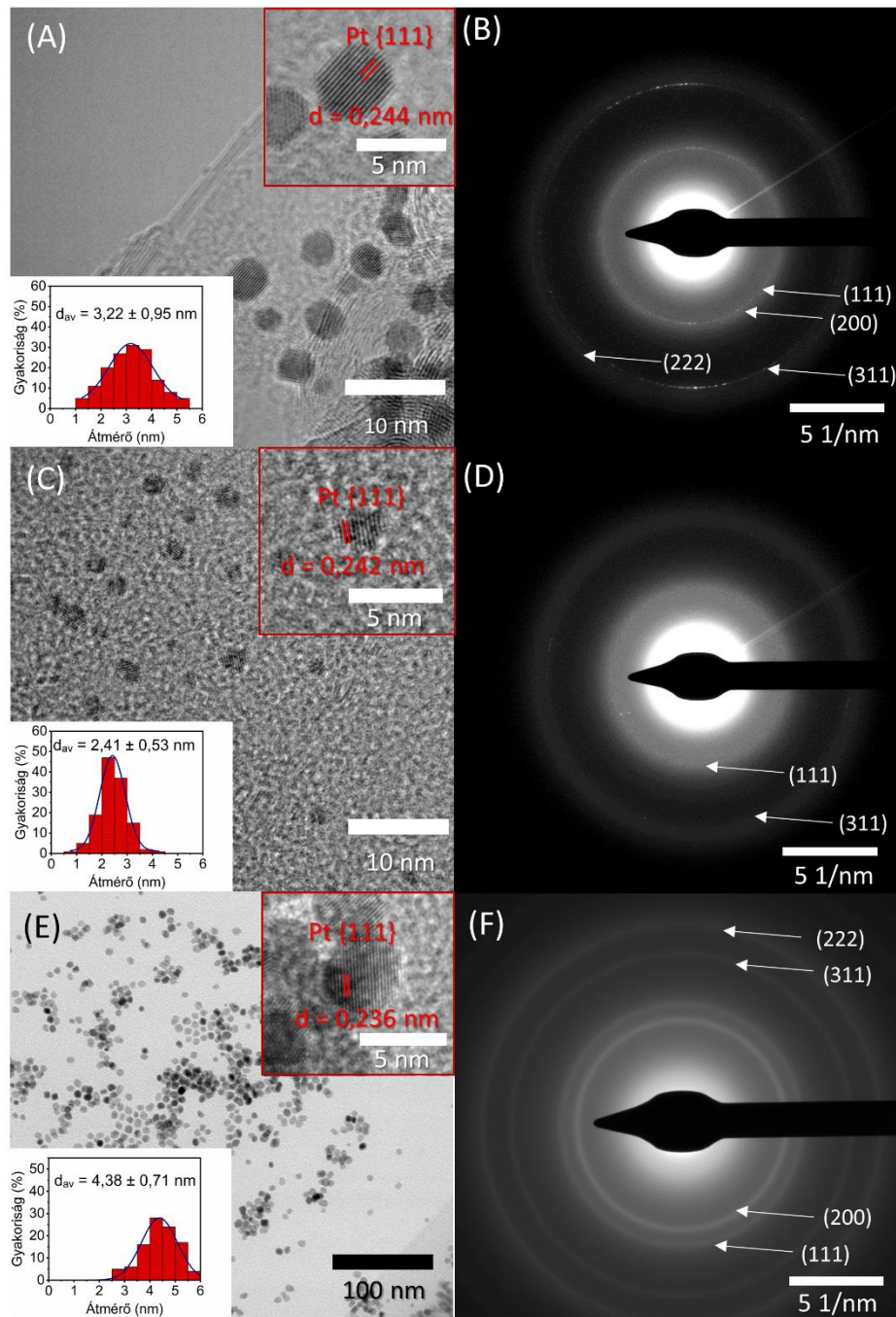
5.1.1 A Pt és Pt/TiO₂ katalizátorok katalizátorok karakterizálása

A doktori disszertációm elkészítése során egy új szintézismódszert javasoltunk, amely lehetővé teszi egy Pt/TiO₂ alapú, DMFC-kben felhasználható anód előállítását kötőanyag és előre elkészített nanorészecske katalizátor felhasználása nélkül. Mind a titanátréteget, mind a platina nanorészecskéket közvetlenül atomi rétegleválasztással szintetizáltuk szénpapír hordozó felületére. A leválasztott platina mennyisége nagymértékben függött a szénpapír felületétől. A tömegméréseink alapján a borítás nélküli szénpapír esetében 0,277 mg cm⁻², míg a titanáttal borított szénpapír esetében 0,116 mg cm⁻² volt. Az ALD-vel előállított elektródok morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópiával, a kristályszerkezetét elektrondiffrakciós és röntgendiffrakciós módszerrel, míg a katalitikus aktivitásukat ciklikus voltammetriával vizsgáltuk. Az általunk előállított katalizátorok katalitikus aktivitását összehasonlítottuk egy szintén ezzel a módszerrel előállított referencia Pt/szénpapír elektróddal, valamint egy hagyományos poliol szintézissel készített Pt/szénpapír rendszerrel. Az új megközelítés kiküszöböli a kötőanyagok alkalmazásával járó ismert problémákat, és lehetővé teszi az elektródok tulajdonságainak összehasonlítását anélkül, hogy a külső forrásból származó nanorészecskékkal járó bonyodalmak jelentkeznének. További előnye, hogy az ALD nagyfokú automatizáltsága kiváló reprodukálhatóságot ígér.

5.1.2 A Pt és Pt/TiO₂ katalizátorok morfológiájának meghatározása transzmissziós elektronmikroszkópiával

Mivel az előállított nanorészecskék mérete, alakja és eloszlása közvetlen hatással van a katalizátor aktivitására és stabilitására, ezért az atomi rétegleválasztásos módszerrel előállított kompozitok morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltuk. Mint ahogy az az 7. (c) és (d) ábrán látható, a platina nanorészecskék egyenletesen lettek elosztatva mind a szénhordozó, mind a titán-dioxiddal bevont gázdiffúziós elektród esetében, de utóbbi esetben kevesebb részecske különíthető el. Ez egyezik a tömegmérés során tapasztaltakkal, ahol a titán-dioxidot tartalmazó elektród esetében jelentősen kisebb tömegnövekedés volt megfigyelhető. A nanorészecskék átlagos mérete $3,22 \pm 0,95$ nm a 20 ciklus platinát, míg $2,42 \pm 0,53$ nm a 20 ciklus platinát és 25 ciklus titanátot tartalmazó elektródok esetében. A részecskék méretbeli különbsége, feltételezésünk szerint, a felületi energia és ennek következtében a szén és a titanáttal borított szénhordozó nedvesíthetőségének különbségének tulajdonítható.

A kisebb részecskeméret nagyobb fajlagos felületet jelent, ami pedig több aktív helyet eredményez a metanol oxidációjához. Frelink és munkatársai beszámoltak arról, hogy 4,5 nm alatt a részecskeméret csökkenésével, a platina nanorészecskék katalitikus aktivitása csökken [157]. Ezzel szemben, mi a titanáttal borított szénpapíron kisebb részecskeméret mellett nagyobb tömegaktivitást tapasztaltunk. Ez a megnövekedett tömegaktivitás feltételezésünk szerint a titán-dioxidnak, mint a katalízisben is aktív hordozónak és a megnövekedett fajlagos felületnek tudható be. A 7. ábra (A), (C), (E) paneljeinek jobb felső beszúrt ábrái a platina (111) Miller-indexű síkjainak rácstávolságát láthatjuk HRTEM felvételeken. Az 7. (e) ábrán a poliolszintézissel előállított platina nanorészecskék láthatók, amelyek az ALD-vel előállítottaknál kissé nagyobbak, átlagosan $4,38 \pm 0,71$ nm méretűek voltak.



7. ábra: Transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek (A, C, E) és elektrondiffraktogramok (B, D, F) az atomi rétegleválasztással szintetizált 20c Pt (A, B) és 25c TiO₂ + 20c Pt (C, D), valamint a hagyományos poliol szintézissel előállított (E, F) katalizátorokról.

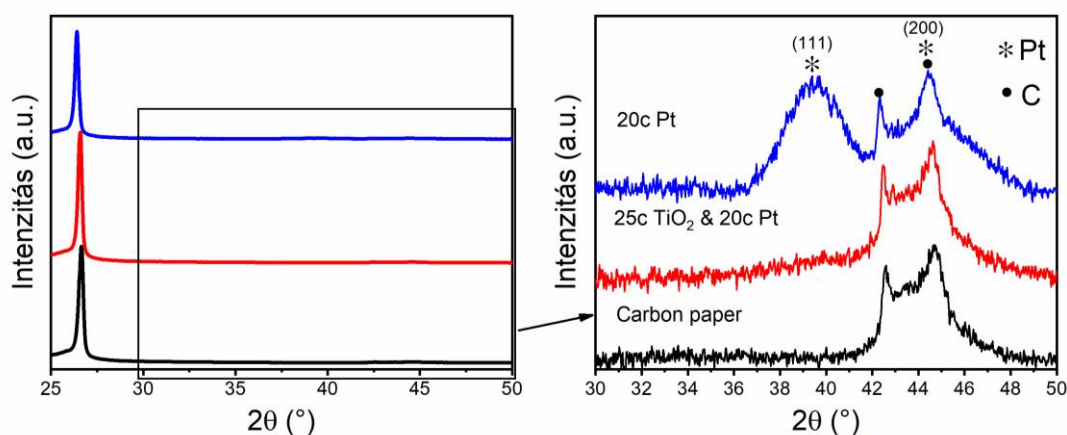
Az elektrondiffraktogramokon, az 7. ábra B, F részén, látható Debye-Scherrer gyűrűk megfelelnek a platina (111), (200), (311) és (222) Miller-indexű rácscíkjainak. A (D) ábrán ezzel szemben csak két gyűrűt sikerült azonosítani, amit feltételezésünk szerint

a kisebb részecskeméretű és mennyiségű platina nanorészecske okozza. Ezek a gyűrűk a platina (111) és (311) síkjaihoz rendelhetők.

5.1.3 A szerkezet és összetétel meghatározása röntgendiffraktometriával

A 8. ábra az ALD-vel előállított elektródokról készített röntgendiffraktogramokat mutatja. A 20 ciklus platinát tartalmazó elektród esetében a $\sim 39,5^\circ$ körül megjelenő reflexió a platina (111) Miller-indexű síkjához rendelhető. A $\sim 44^\circ$ körüli tartományban megfigyelhető reflexió azonban döntően a grafitos szén (101) síkjához köthető, amely a szénpapír mintában is azonos pozícióban és hasonló intenzitással jelenik meg. A grafitos hordozóra jellemző reflexiók a (100) és (101) síkokhoz tartoznak, és ezek a tiszta szénpapír diffraktogramján is jól azonosíthatók.

Mivel a grafit (101) és a platina (200) reflexiók pozíciója közel esik egymáshoz, a platina (200) hozzájárulása elvileg nem zárható ki teljes bizonyossággal, ugyanakkor a reflexió intenzitásának Pt-tartalomtól független jellege és a grafitcsúcs dominanciája alapján a jel elsősorban a grafitos hordozóhoz rendelhető. A titanátot is tartalmazó elektród esetében a platina (111) reflexió kiszélesedése figyelhető meg, ami a kisebb kristallitmérettel áll összhangban.



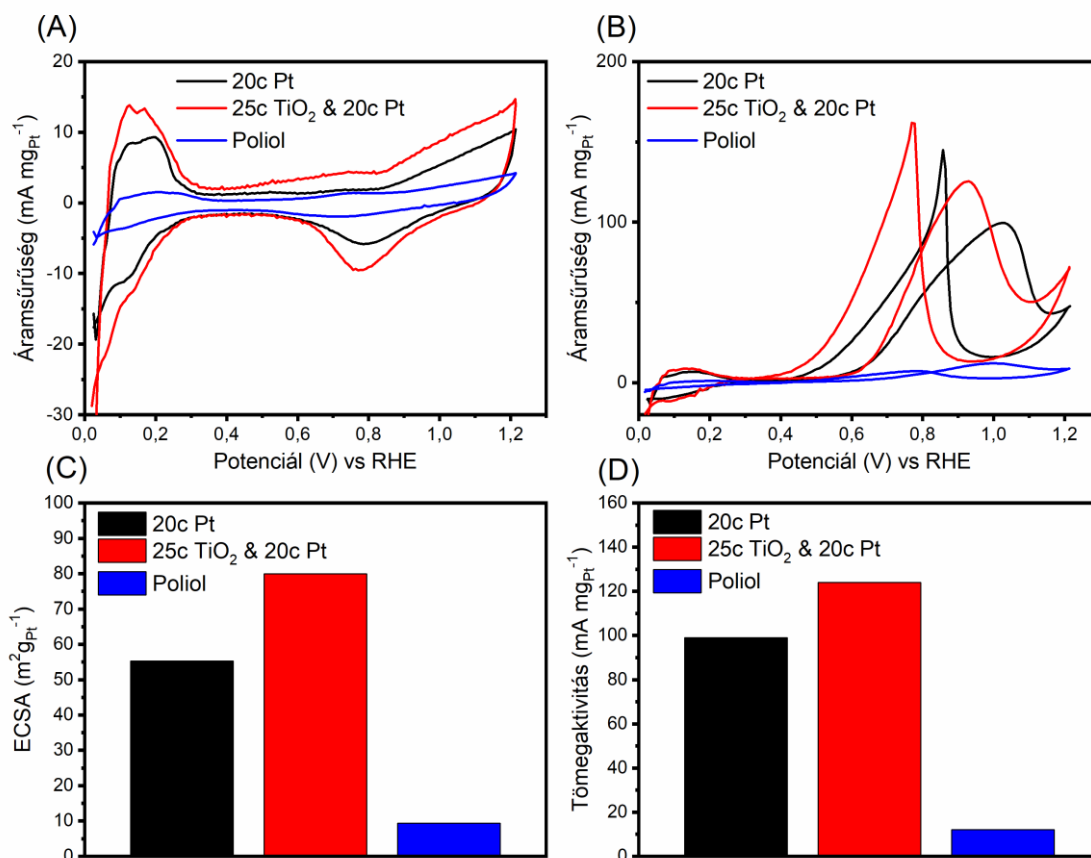
8. ábra: Az ALD-vel szintetizált elektródák 20c Pt (kék), 25cTiO₂ &20cPt (piros) és szénpapír (fekete) XRD-mintázata.

Mivel a röntgendiffraktometriás mérések során a reflexiók helyzete és kiszélesedése alapján meghatározható a primer krisztallitméret, amely közvetlen hatással van a katalizátor aktivitására, ezért ilyen irányú vizsgálatokat is végeztem. A Scherrer-egyenlet segítségével végzett krisztallitméret-számítás csak a 20c Pt elektród esetében volt lehetséges, a titanátot tartalmazó minta kisebb intenzitású és túlságosan kiszélesedett (111) Miller-indexű reflexiója miatt. Ez nem meglepő, hiszen az egységnyi felületre felvitt platina mennyisége kevesebb, mint fele a titanátot is tartalmazó esetben a referencia katalizátorunkhoz képest. A TEM felvételekből számolt átlagos részecskeméretekből pedig kiszámolható, hogy a Bragg-egyenlet szerint a félértékszélessége 33%-kal nagyobbobbnak kellene lennie a kisebb részecskék miatt. A titanátot nem tartalmazó katalizátor esetében számított primer krisztallitméret 3,12 nm, ami jól egyezik az elektronmikroszkópos felvételek kiértékeléséből származó részecskeméretekkkel.

5.1.4 Elektrokatalitikus mérések

A katalizátoraink gyakorlati alkalmazása szempontjából elengedhetetlen azok elektrokémiai viselkedésének jellemzése, különösen olyan reakciók esetében, mint a metanoxidáció, amely alapvető folyamat a direkt metanos tüzelőanyag-cellák működésében. Ehhez olyan vizsgálati módszereket alkalmaztunk, amely nemcsak a

katalitikus aktivitást, hanem az anyagok elektrokémiai stabilitását, redox tulajdonságait és aktív felületük méretét is képes mérni. A ciklikus voltammetria (CV) és a kronoamperometria megbízható és széles körben alkalmazott technika elektrokatalizátorok jellemzésére, a kapott értékeket pedig minden esetben a platina egységnyi tömegére vonatkoztattuk a növekedési sebességkülönbség hatásának kizárására. A CV méréseket kétféle elektrolitban hajtottuk végre. Egy inaktív, csak a hordozó elektrokémiai viselkedését feltérképező 0,5 M kénsav oldatban, valamint egy aktív rendszerben, amely 0,5 M kénsavat és 0,5 M metanolt tartalmazott. Utóbbi a metanol elektrooxidációs reakció modelljeként szolgált. Ez lehetővé tette az aktív katalitikus helyek vizsgálatát, a reakció során fellépő potenciálfüggő folyamatok feltérképezését, és a katalizátor aktivitásának kvantitatív értékelését. A katalizátor elektrokémiai felületének (Electrochemically Active Surface Area, ECSA) meghatározásához a 0,5 M-os kénsav oldatban felvett ciklikus voltammogramokat használtuk. A 9/A. ábrán 0 és 0,4 V között (vs. RHE) látható a hidrogénadszorpció/deszorpció régió, amelyből a 12. egyenlet alapján 55,35 és 80,05 $\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$ elektrokémiai felület adódott a 20c Pt és a 25c TiO_2 + 20c Pt katalizátorok esetében.



9. ábra: A 0,5 M H₂SO₄ (A) és 0,5 M metanol/0,5 M H₂SO₄ elektrolitokban (B) rögzített ciklikus voltammogramok, az elektrokémiaailag aktív felület (C) és a tömegaktivitás (D) az ALD-vel szintetizált katalizátorok esetében, összehasonlítva a cseppentett platina nanorészecskéken kapott eredményekkel.

Az elektródok metanoxidációs tulajdonságait részben a 0,5 M kénsav/0,5 M metanol elektrolitban végzett ciklikus voltammogramok felvételével állapítottuk meg. Az i_f/i_b arány a 20 ciklus platinát tartalmazó katalizátor esetében 0,69-nak adódott, amely 0,78-ra javult a 25c TiO₂ + 20c Pt esetében. Ez a korábbi vélekedés szerint a titán-dioxid tartalmú katalizátor fokozott ellenállóságát mutatja a szén-monoxid általi „mérgeződéssel” szemben, és ezáltal jobb katalitikus aktivitást mutat a szénhordozós társaihoz képest.

1. táblázat: Az irodalomban fellelhető katalizátorok i_f/i_b arányai a metanoloridációs reakcióban.

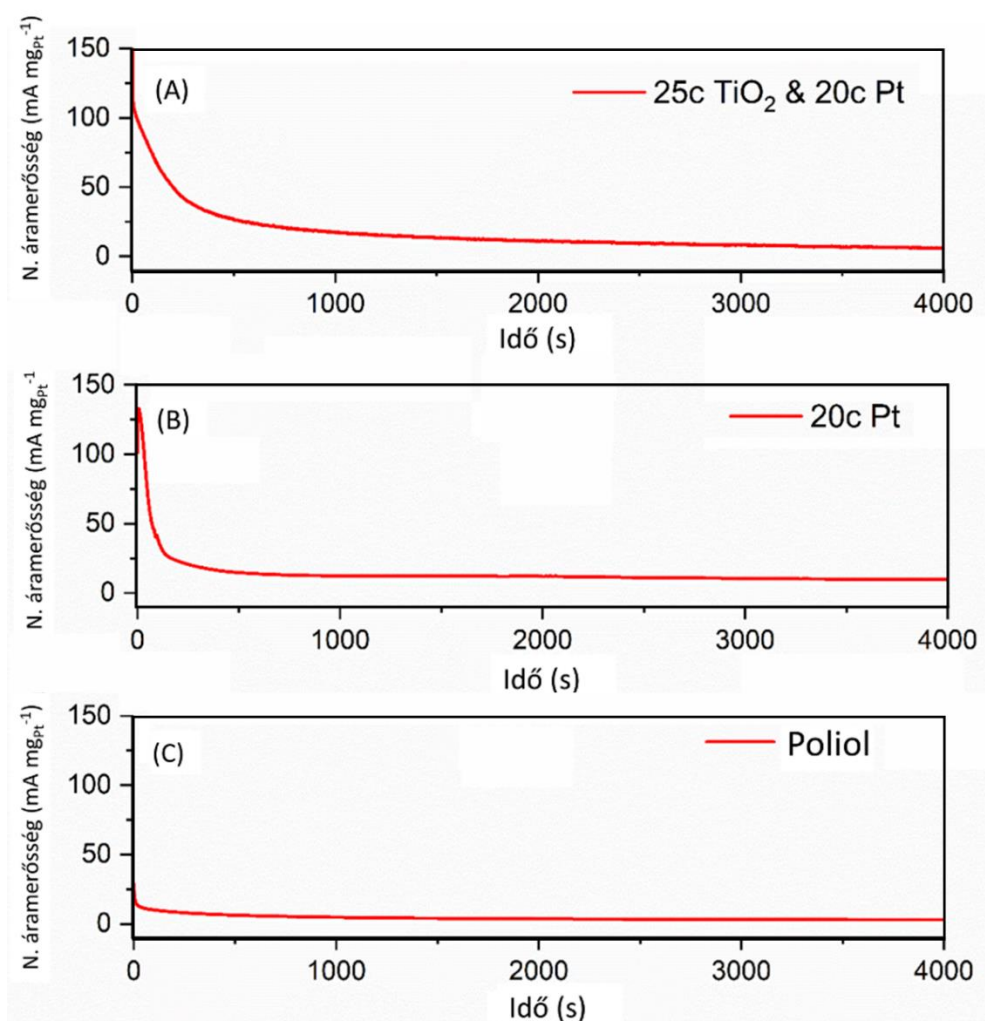
Katalizátor	i_f/i_b	Pásztázási sebesség (mV s ⁻¹)	Hivatkozás
20c Pt	0,69	10	Jelen munka
25c TiO ₂ & 20c Pt	0,78	10	Jelen munka
Pt/TiO ₂ -C 10% TiO ₂	0,84	20	[158]
Pt/TiO ₂ -C 30% TiO ₂	0,81	20	[158]
Pt/TiO ₂ -C 60% TiO ₂	0,78	20	[158]
Pt/TiO ₂	1,21	20	[159]
Pt/CNT	0,89	20	[159]
Pt/CNT/TiO ₂	0,99	20	[159]
Pt-TiO ₂	1,88	50	[160]
Pt-C/TiO ₂	1,29	50	[160]
Pt-C	0,83	50	[160]
Pt/TiO ₂ -rGO	1,17	50	[152]

Az 1. táblázat az irodalomból származó hasonló katalizátorok i_f/i_b arányait hasonlítja össze a saját méréseinkkel. Látható, hogy az ALD-vel előállított titán-dioxid réteg javította a katalitikus aktivitást, és a kapott arányok hasonlóak a közelmúltban az irodalomban megjelent eredményekhez. Itt meg kell jegyezni, hogy a különböző munkák közötti közvetlen összehasonlítás sok esetben félrevezető lehet, mivel az i_f/i_b arány kisebb mértékben a pásztázási sebességgel, nagyobb mértékben a külső hőmérséklettel változhat [25]. Bár az i_f -csúcs kezdőpotenciálja nem változott jelentősen, a csúcs maximumának helye negatívabb potenciáltartományba (kisebb túlfeszültségek irányába) tolódott, ami arra utal, hogy a reakció lejátszódásához kevesebb energia szükséges. Ez valószínűleg a köztitermékek hatékonyabb oxidációjának vagy a kompozit katalizátorok egymást erősítő hatásának köszönhető [161,162].

Hofstead-Duffy és munkatársai 2012-es publikációjukban kitérnek arra, hogy a fent említett i_f/i_b arány nem tekinthető a CO tolerancia egyértelmű bizonyítékeként. Véleményük szerint a felületre vagy tömegre normált i_f értékek, valamint a kronoamperometriás mérések során mért áramerősség egy adott elektródpotenciálnál, 0,2 vagy 0,3 V (vs Ag/AgCl), jobb mérőszámai lehetnek. Ezért a katalizátoraink MOR

aktivitásának és CO toleranciájának bemutatása érdekében további vizsgálatokat végeztünk. Az atomi rétegleválasztás legfontosabb előnye, hogy a drága platinafémet sokkal hatékonyabban hasznosítja, mint a nedves kémiai szintézismódszerek. Ez jól látható a tömegaktivitásokból is, a 9/D. ábrán, amelyek az ALD-vel szintetizált katalizátorok esetében lényegesen nagyobbak bizonyultak, mint a poliol szintézissel előállított referenciakatalizátor esetében. A 20c Pt-elektrod tömegaktivitása $99,3 \text{ mA mg}^{-1}$, míg a titanáttartalmú katalizátor esetében $125,7 \text{ mA mg}^{-1}$ volt. Bár korábban arról számoltak be, hogy a tömegaktivitás csökken a részecskeméret csökkenésével, mi 4,5 nm alatt ezzel ellentétes tendenciát tapasztaltunk [23]. Feltételezzük, hogy a kisebb méret ellenére a megnövekedett tömegaktivitás a TiO_2 -hez köthető. Deng és munkatársai a Pt elektronszerkezetében találtak változásokat, miután azt TiO_2 -tartalmú katalizátorra vitték fel. Ez erős fém-hordozó kölcsönhatásokkal hozható összefüggésbe, ami végső soron a Pt-CO kötések gyengülését okozhatja [22]. Ilyen lehet a fém-oxid hordozóra növesztett platina nanorészecskéknél tapasztal rácsfeszültség [163] vagy éppen a d-sáv középpontjának eltolódása. Ez utóbbi az irodalomban jól alátámasztott módon képes a platina elektrokatalitikus aktivitását javítani, például oxigénredukciós [164] vagy metanoxidációs [165] reakciókban. Ez a jelenség azonban további vizsgálatokat igényel.

Az elektrodok gyakorlati alkalmazhatóságának és hosszútávú stabilitásának tesztelésére kronoamperometriás vizsgálatokat végeztünk, a három elektródon mért kronoamperogramok az 10. ábrán láthatók. Jól látható, hogy a 25c TiO_2 + 20c Pt katalizátor esetében a tömegre normált áram az idő múlásával lassabban csökkent és később érte el a minimumot, mint a csak platinát tartalmazó elektrodok esetében.



10. ábra: Az ALD-vel előállított metanoloxidációs katalizátorainkon, (A) 25cTiO₂ &20cPt, (B) 20c Pt és (C) poliolos módszerrel előállított elektródokon rögzített kronoamperometriás görbék.

Ebből a titán-dioxidot is tartalmazó katalizátoraink jobb metanol oxidációs aktivitására és a szén-monoxiddal való mérgeződés kisebb mértékére következtethetünk.

5.2 ALD-vel előállított átmenetifém-oxid/poliHIPE kompozitok vizsgálata

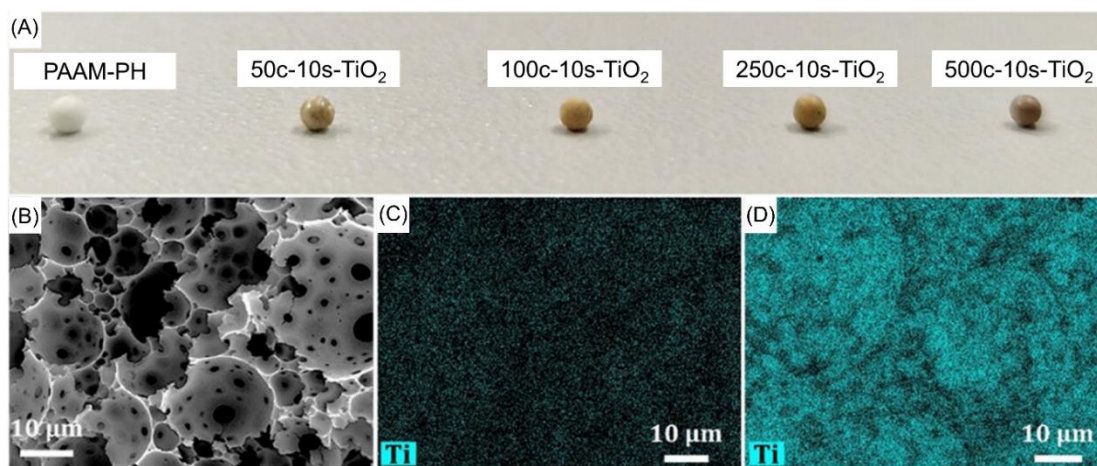
A nagy fajlagos felületű, porózus fém-oxid/polimer nanokompozitok jelentős tudományos érdeklődést váltanak ki egyedi szerkezeti és funkcionális tulajdonságaik miatt. A porózus polimermátrix olyan előnyöket biztosít, mint a nagy porozitás és áteresztőképesség, míg a fém-oxid fázis a rendszer felhasználási lehetőségeit bővíti. Ahhoz azonban, hogy a fém-oxid betölthesse funkcióját, hozzáférhetőnek kell lennie, ami kizárólag a pórusok felületén valósítható meg. Ezeknek a felületeknek a célzott, kontrollált kialakítása azonban továbbra is jelentős kihívást jelent [107] [139].

A disszertációm elkészítése során nagy porozitású nanokompozit gömböket állítottunk elő, amelyeket polimerizált, nagy belső fázisú emulziókból (poliHIPE) és vékony fém-oxid nanobevonatokból készítettünk. A poliHIPE-ok egyedi tulajdonságait, azaz a háromdimenziós, összekapcsolt makropórusos hálózatot, és az atomi rétegleválasztás precizitását kihasználva homogén TiO_2 -, ZnO - és Al_2O_3 -alapú nanobevonatokat sikerült létrehozni a polimergömbök pórusainak teljes felületén. A bevonat vastagságát, a ciklusonkénti növekedést és a fém-oxid összetételt szisztematikusan szabályoztuk a leválasztási ciklusok számának és a prekursor adagolási idejének változtatásával. Kimutattuk, hogy az ALD ciklusok száma hatással van mind a nanobevonat vastagságára, mind azok kristályosságára. Bemutattuk, hogy az ALD-vel előállított TiO_2 -poliHIPE gömbök alkalmasak egy vizes biszfenol A (BPA) oldat fotokatalitikus oxidációjára, és mintegy ötször nagyobb aktivitást mutattak, mint a hagyományos Pickering-módszerrel előállított nanokompozit gömbök. Az ilyen ALD-vel készített poliHIPE nanokompozitok széleskörű felhasználási lehetőségeket kínálnak a nanotechnológia, az érzékelőfejlesztés vagy a katalízis területén. Az ezzel kapcsolatos eredményeinket 2023-ban az *ACS Applied Nano Materials* nevű folyóiratban közzétettük [107].

5.2.1 5.2.1. Pásztázó elektronmikroszkópia és energiadiszperzív röntgenspektroszkópia

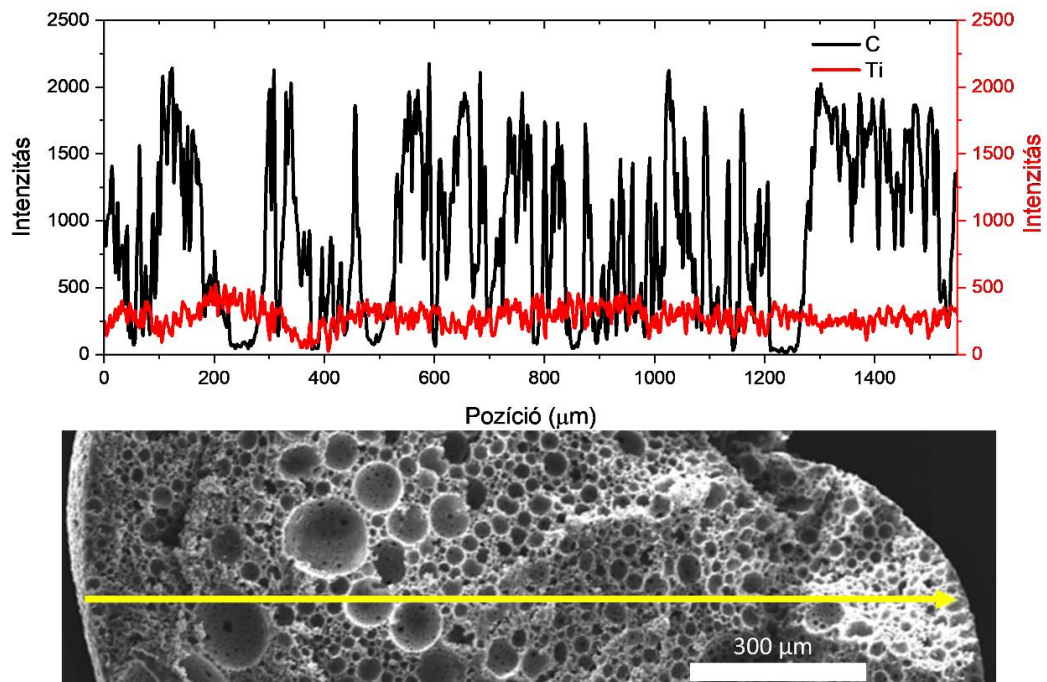
Mivel a kompozitjaink katalitikus aktivitása szempontjából a fotokatalitikusan aktív fém-oxidok hozzáférhetősége és teljes felszíni borítottsága létfontosságú, ezért az ALD-vel bevont polimergyöngyeink felületét pásztázó elektronmikroszkóppal és a mikroszkópba integrált energiadiszperzív röntgenspektrométerrel vizsgáltuk.

Mint az, az 11. ábrán is jól látható, a titanát leválasztásának eredményeként a gyöngyök színe megváltozott. A kiindulási sárgás-fehérből, a ciklusszám növekedésével egyre sötétebb barna színt öltött.



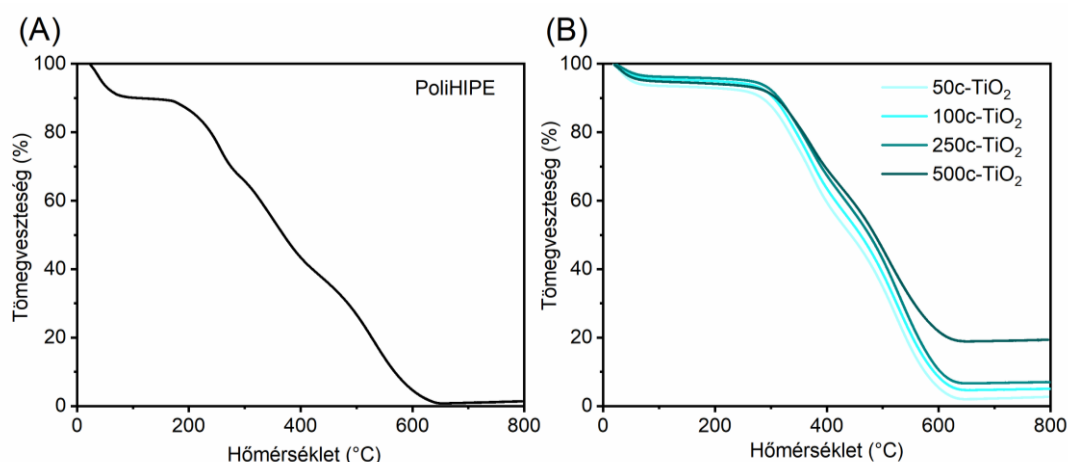
11. ábra: A PAAM- és TiO_2 -bevonattal ellátott PH gyöngyökről készült fénykép (A); a TiO_2 -500-10 PH minta SEM felvételei (B); SEM-EDS elem térkép a Ti atomra a TiO_2 -50-10 mintában (C); valamint TiO_2 -500-10 PH gyöngyök esetében (D).

Ezt követően az előállított kompozitjainkat pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatoknak vetettük alá. Ez alapján megállapíthatjuk, hogy a poliHIPE szerkezet épségben maradt a szintézis 250°C -os hőmérsékletén is, valamint a pórusok alakja sem változott jelentősen. Ez mutatja a polimerváz jó hőstabilitását. A leválasztás sikerességét tovább vizsgáltuk energiadiszperzív röntgenspektroszkópiával (SEM-EDS), félbevágott minták esetében. Az eredmények a 11. ábrán láthatók. A jel erősségéből megállapítható, hogy a titanáttartalom folyamatosan növekszik a ciklusszám növelésével, valamint az EDS vonalprofil analízisből megállapíthatjuk, hogy a titán eloszlása egyenletes a gyöngy teljes átmérőjén keresztül. Ebből arra következtethetünk, hogy a belső pórusok felületén is ugyanolyan mennyiségű titán-dioxid keletkezett.



12. ábra: Az 500c-10s-TiO₂ bevonattal ellátott poliHIPE gyöngy felső felületéről készült EDS vonalprofil analízis.

A titán-dioxid mennyiségének számszerűsítése érdekében termogravimetriás vizsgálatokat végeztünk, amihez a TiO₂-PH kompozit gyöngyöket 800°C-os hőmérsékletre fűtöttük levegőáramban. Először a bevonat nélküli PAAM PH termikus viselkedését vizsgáltuk, és azt találtuk, hogy a polimer körülbelül 270°C-ig stabil, majd a hőmérséklet további növelésekor, körülbelül 600°C-ig teljesen elbomlik, ahogy a 13/A. ábrán is látszik.



13. ábra: A tiszta poliHIPE gyöngyről (A) és a 50, 100, 250 és 500 ciklus titánáttal bevont poliHIPE gyöngyökről (B) készült termogravimetriás görbék.

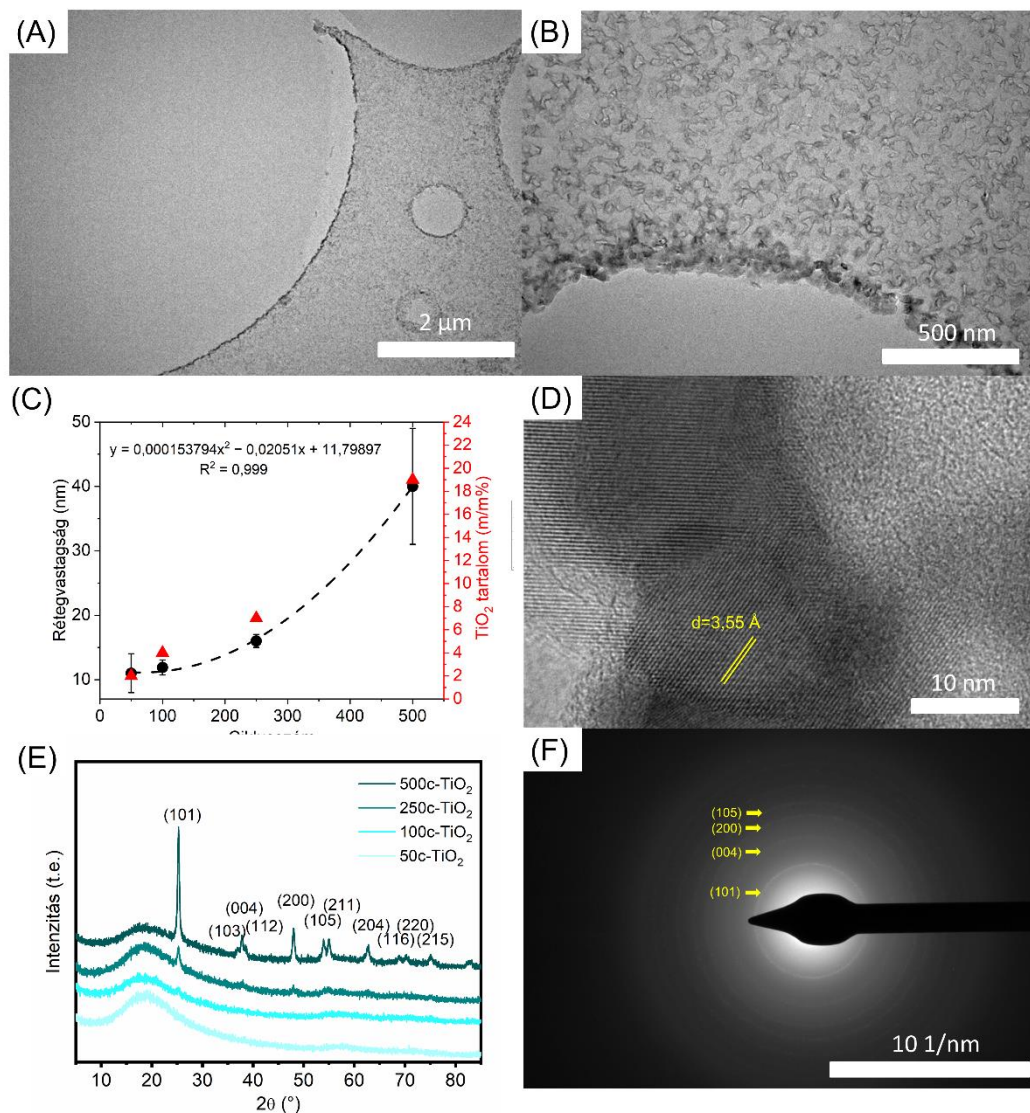
Mivel a PAAM PH mátrix már 500°C-on teljesen elbomlik a légáramban, ezért a visszamaradt tömegek, amelyeket a TiO₂-PH nanokompozitok 800°C-ra történő hevítéskor határoztunk meg, közvetlenül a titánáthoz kapcsolódtak. Így megállapítottuk, hogy a titán-dioxid össztömege a ciklusok számának növekedésével, a 50c-TiO₂ PH gyöngyök esetében kapott 2 m/m%-ról 4, 7 és 19 m/m%-ra nő a 100c-TiO₂, 250c-TiO₂ és 500c-TiO₂ PH gyöngyök esetében.

5.2.2 A titánáttal bevont PH gyöngyök transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálata

A ciklusonkénti növekedési sebesség ismerete kulcsfontosságú ahhoz, hogy megértsük, hogyan épül fel a katalitikusan aktív réteg a hordozó felületén. Ennek vizsgálatára a pásztázó elektronmikroszkópiás méréseket követően transzmissziós elektronmikroszkópos elemzést végeztünk a nanobevonatok vastagságának meghatározása érdekében, valamint elektrondiffrakciós vizsgálatokkal azonosítottuk a leválasztott réteget és meghatároztuk annak kristályszerkezetét.

A nanokompozit gyöngyökről készült transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek azt mutatták, hogy az ALD-vel előállított titán-dioxid folyamatos bevonatot képez az üreg felületén, ami a 14/A és B ábrán látható. Itt a bevonatok vastagsága 11 ± 3 , $11,9 \pm 1$, 16 ± 1 és 40 ± 9 nm-nek adódott a 50c-10s-TiO₂, 100c-10s-TiO₂, 250c-10s-TiO₂ és 500c-10s-TiO₂ PH gyöngyök esetében. A rétegvastagság és a fém-oxid tartalom összefüggését a 14/C ábra szemlélteti, ahol a második y tengelyen a termogravimetriás mérésekből kapott titánát mennyiséget ábrázoltam, ami jó egyezést mutat az átlagos

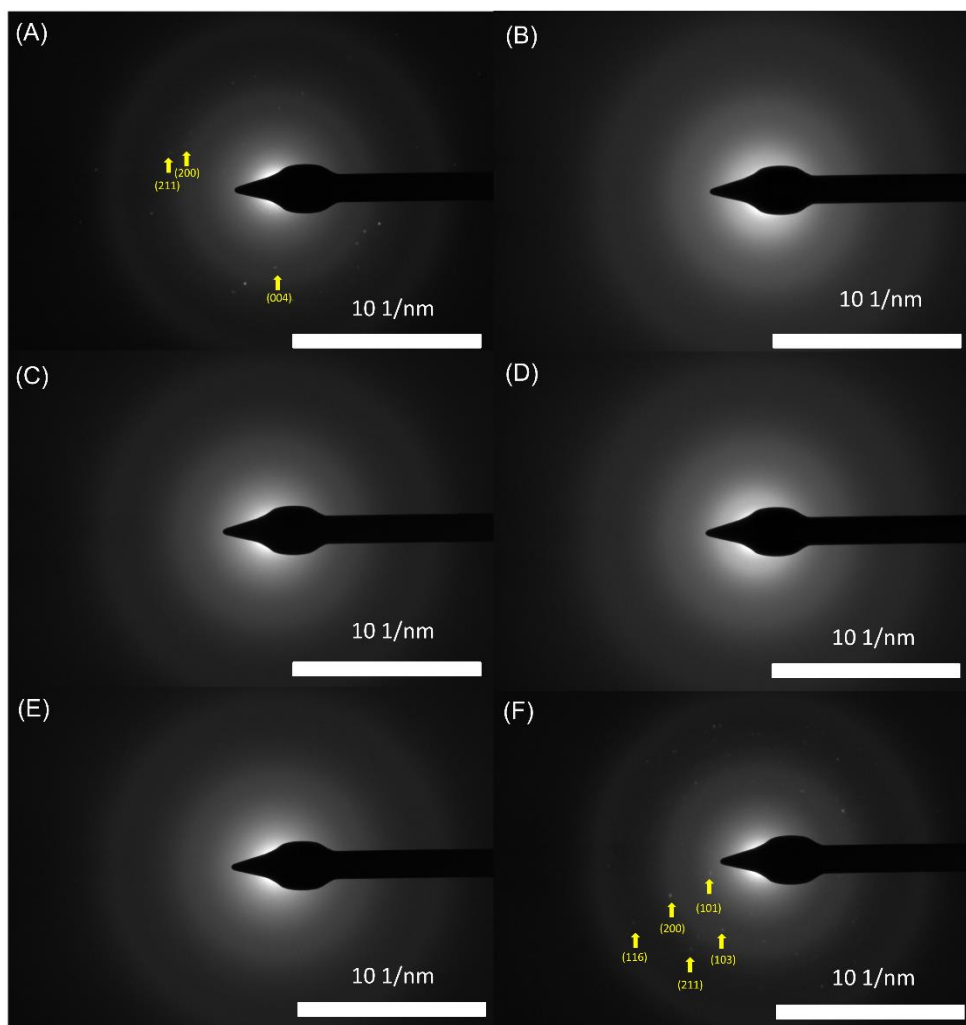
rétegvastagsággal. Az ábrán bemutatott vastagságadatokból, az origóból az adott pontra húzott egyenes meredeksége alapján számolva 0,24; 0,11; 0,07 és 0,08 nm/ciklus átlagos növekmény adódna. Ugyanakkor nemlineáris növekedési görbe esetén a fizikai értelemben vett „ciklusonkénti növekményt” a görbe lokális meredekségeként, tehát az adott ponthoz tartozó érintő meredekségeként célszerű megadni. Másodfokú illesztés és deriválás alapján a lokális növekmény a kisebb ciklusszámoknál közel zérus, majd a ciklusszám növelésével nő a ~0 nm/ciklus értékről, 0,01; 0,06 és 0,13 nm/ciklusra nő a vizsgált tartományban. Ez arra utal, hogy a TiO₂-leválasztás kezdetben gátolt és indukciós szakaszt követően gyorsul, azaz a rendszer késleltetett növekedést mutat. Ez a jelenség ismert a polimer felületek esetében [166]. Ugyanakkor megjegyzendő, hogy alacsonyabb ciklusszámoknál, azaz 0 és az 50 ciklus között, a körülbelül 11 nm-es rétegvastagságbeli növekedés, egy másik növekedési mechanizmus meglétét feltételezi. Ez a szakirodalomban szubsztrát által elősegített növekedési sebességnek nevezett jelenség feltehetően az amid funkciós csoportokat tartalmazó poliakrilamid szubsztráton lévő kémiai helyek és a hidroxilcsoportokat tartalmazó, titán-dioxid rétegek közötti reaktivitási különbség eredménye [15,167]. A kétféle növekedési sebesség további igazolásához, valamint az alacsony ciklusszámoknál megfigyelt, szubsztrát által elősegített növekedési mechanizmus pontosabb megértéséhez további vizsgálatok szükségesek.



14. ábra: TEM-felvételek a 500c-10s-TiO₂ mintáról (A, B), a TiO₂ nanobevonatok vastagsága és a TiO₂ tartalom az ALD ciklusok számának függvényében (C), nagyfelbontású TEM a 500c-10s-TiO₂ mintáról (D), a TiO₂-X-10 minta sorozat röntgendiffrakciós (XRD) mintázata (E), valamint az 500c-10s-TiO₂ mintáról készült határolt területű elektrondiffrakciós mintázat.

A 14/D ábrán lévő, nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételeken látható, hogy egyes titanát nanobevonatok nagyfokú rendezettséget mutatnak, tehát kristályosak. A 500c-10s-TiO₂ minta esetében a rácssíkok közötti távolság 0,355 nm-nek adódott, amely jól egyezik az anatáz szerkezetű titán-dioxid (101) rácssíkjára jellemző ráczállandóval [84]. Az anatáz szerkezet jelenlétét az ezzel párhuzamosan elvégzett, röntgendiffrakciós vizsgálat is megerősítette. A11/E ábrán, 25,2°, 37,7°, 48,0°, 53,8°, 55,2° és 62,7°-os 2θ fokoknál található reflexiók az anatáz (101), (004), (200), (105), (211) és (118) síkjának felelnek meg. A titán-dioxid kristályok

szerkezetét elemeztük a határolt területű elektrondiffrakciós mintázatok Debye-Scherrer gyűrűinek segítségével. A vastagabb bevonattal ellátott 250c-10s-TiO₂ és 500c-10s-TiO₂ mintákban a (101), (004), (200) és (105) Miller-indexű síkok találhatók meg, amit a 14/F és a 15/A ábra szemléltet. A kevesebb ciklus titán-dioxidot tartalmazó, azaz a 50c-10s-TiO₂ és 100c-10s-TiO₂ mintákban azonban ezek a gyűrűk nem voltak azonosíthatók a 15/B és C ábrán. Ebből arra következtethetünk, hogy a titán-dioxid nanobevonatok vastagsága és kristályossági foka az ALD ciklusok számával változik, aminek magyarázatára több hipotézist állítottunk fel. Ezen felül a filmvastagság összefüggést mutatott a titán-dioxid kristályossági fokával is. A szakirodalom adatok arról is beszámolnak, hogy a titanát vékonyrétegek kristályosodását erősen befolyásolja leválasztás hőmérséklete. A 165°C alatti hőmérsékleten leválasztott filmek amorfak, míg az e felett leválasztottaknak anatóz fázist kell tartalmazniuk [168]. Tekintettel arra, hogy esetünkben mind a négy Xc-10s-TiO₂ mintát ugyanazon a hőmérsékleten, azaz 250°C-on választottuk le, érdekes megfigyelés, hogy a 50c-10s-TiO₂ és 100c-10s-TiO₂ vékonyabb rétegei amorf bevonatként alakultak ki, míg a 250c-10s-TiO₂ és 500c-10s-TiO₂ vastagabb filmjei kristályos tulajdonságokat mutattak. A kristályosodás tehát rétegvastagság-függő, azaz egyedi kristályszemcsékkel kezdődik, amelyek csak egy bizonyos számú ALD-ciklus után alakulnak ki. Később, egy meghatározott rétegvastagság felett ez a kristályosodási folyamat kiterjed a teljes leválasztott rétegre [169]. Ez a jelenség vastagságfüggő kristályosodásként ismert [72,170].



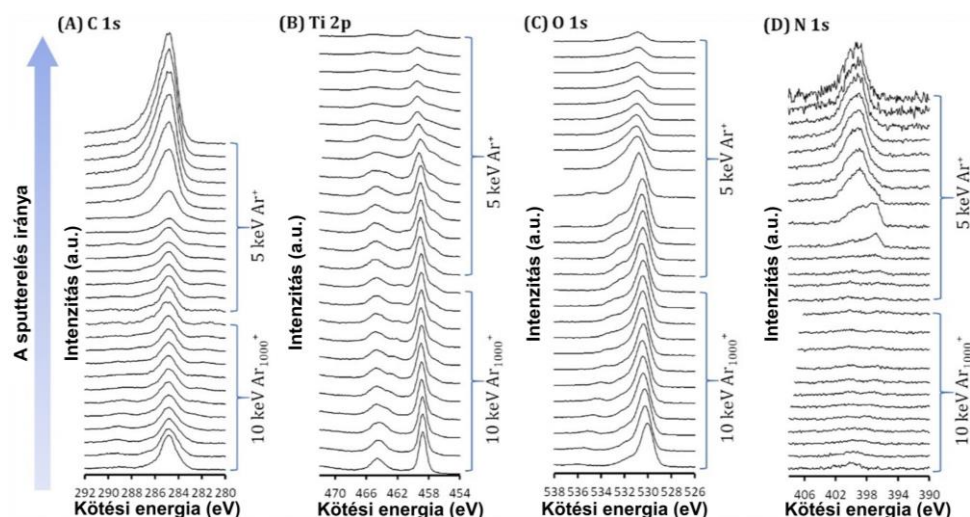
15. ábra: A 250c-10s-TiO₂ (A), 100c-10s-TiO₂ (B), 50c-10s-TiO₂ (C), 50c-30s-TiO₂ (D), 50c-60s-TiO₂ (E) és a 50c-100s-TiO₂ (F) mintákról készült területhatárolt elektrondiffrakciós felvételek.

Mivel az ALD ciklusok száma hatással van a réteg vastagságára és a kristályossági fokra, felmerült bennünk, hogy a prekursorok tartózkodási idejének hatását is érdemes számításba venni a bevonatok kialakulása során. Ezért három különböző adagolási időt választottunk, nevezetesen 30, 60 és 100 másodpercet 50 ALD ciklus mellett. A TiO₂ bevonatok átlagos vastagságát újfent transzmissziós elektronmikroszkópiával elemeztük, és azt találtuk, hogy 10, 30, 60 és 100 másodperces tartózkodási idő után 11 ± 3 , 16 ± 2 , 4 ± 1 és $4 \pm 0,5$ nm volt. Bár a röntgendiffraktogramokban nem találtunk anatózhoz tartozó diffrakciós csúcsokat, a területhatárolt elektrondiffrakciós mérések során sikerült megfigyelnünk néhány gyenge diffrakciós gyűrűt a 50c-100s-TiO₂ mintában, amik a következő Miller-indexű síkokhoz rendelhetők: (101), (200), (116), (103) és (211). Ezeket a 15/F ábra szemlélteti. Ezt követően termogravimetriával meghatároztuk a mintáink fém-oxid tartalmát. Ez kismértékű szórást mutatott és 2,0, 4,5, 2,0 és 3,5 m/m%-

nak adódott a 50c-10s-TiO₂, 50c-30s-TiO₂, 50c-60s-TiO₂ és 50c-100s-TiO₂ PH gyöngyök esetében. Ebből arra a következtetésre juthatunk, hogy nem csak az ALD-ciklusok száma, hanem az adagolási idő is befolyásolhatja a PAAM PH-gyöngyök felületén lévő titanát nanobevonatok vastagságát és kristályossági fokát [171]. A rétegvastagság, az adagolási idővel való nem lineáris változása valószínűleg nagyobb részben az amorf-kristályos fázisátmenet során tapasztalható tömörödés, rendezettebbé válás hatása [171,172]. Ezt alátámasztja a kristályos fázis megjelenése a 100 másodperces adagolási idővel előállított minta területhatárolt elektrondiffrakciós mintáját. Viszont a termogravimetriával meghatározott fém-oxid tartalomban tapasztalható kisebb méretű szórást ez nem magyarázza. Ezért valószínűleg más hatást is figyelembe kell venni, mint a hosszú adagolási idő miatti prekursorbomlást, a felület telítettségének a változó öblítési idő miatti esetleges változását [11], vagy a vizsgált pórusok nem tökéletes összekapcsoltságát [173].

5.2.3 A titanáttal bevont poliHIPE minták nagyfelbontású mélységi XPS profilozása

Ezt követően, annak bizonyítására, hogy a pórusok felülete réteges szerkezetű, valamint és annak megállapítására, hogy a titán-dioxid csak a felületen képződik-e, vagy a prekursor molekulák (TiCl₄/H₂O) képesek-e az alatta lévő PAAM fázisba is behatolni és ott reagálni, mélységi profilozást végeztünk a felület argonionos bombázásával. Ezt követően a 250c-10s-TiO₂ minta üregei felületének kémiai összetételét röntgenfotoelektron-spektroszkópiával elemeztük. A nagy felbontású XPS spektrumok a 16. ábrán láthatók. A legfelső pozícióban lévő üregek felületén, amit a 16. ábra legalsó spektrumai jeleznek, a C-, Ti- és O-tartalmú spécieszek láthatók. A 16/A ábrán látható C atom valószínűleg szénzennyeződésből származik, amit alátámaszt, hogy a C 1s spektrumok fő csúcsa a felület bombázásával veszít intenzitásából, ami a szennyező széntartalmú anyagok eltávolítására utal. Később, ahogy valóban elérjük, a szénvázazat az intenzitása ismét emelkedni kezd.



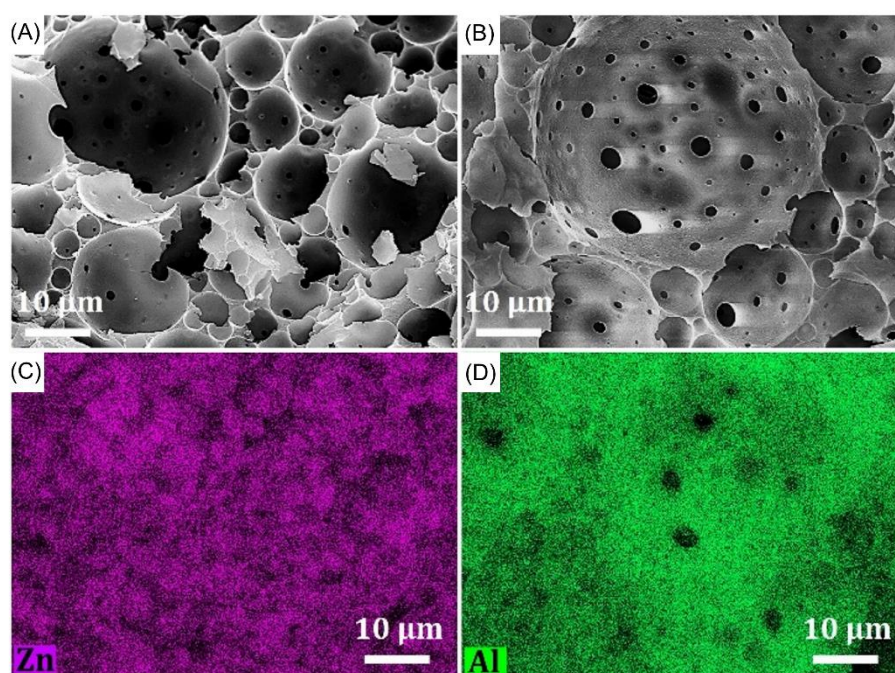
16. ábra: Nagyfelbontású XPS mélységi profilozás a TiO₂-250-10 mintáról: C 1s (A), Ti 2p (B), O 1s (C) és N 1s (D).

A Ti 2p és az O 1s spektrumokban lévő csúcs jelenléte a títánrétegnek köszönhető. A nagyfelbontású Ti 2p spektrumok elemzésekor talált Ti 2p_{3/2} és Ti 2p_{1/2} dublett 458,7 és 464,4 eV kötési energiáknál a titán-dioxidban található Ti⁴⁺-nek felel meg, ahogy a 16/B ábrán is láthatjuk [174]. A nagyfelbontású O 1s spektrumokon a bombázást megelőzően a fő csúcsot körülbelül 530,0 eV-nál láthatjuk, egy nagyobb kötési energiánál lévő vállal, ami az oxigén két különböző kémiai környezetére utal. Előbbi a titán-dioxid kristályszerkezetében lévő oxigénnek tulajdonítható, míg a nagyobb kötési energiánál lévő komponens valószínűleg a hibahelyek körül lévő, megváltozott környezetű oxigén atomoknak, tehát végső soron a hibahelyeknek köszönhető [175]. Fontos, hogy a legfelső pozícióban, amit a 16/D ábra legalsó spektruma mutat be, nem találtunk nitrogént, ami tiszta titán-dioxid rétegre utal. A tizedik bombázási ciklus után a Ti 2p spektrumok fő csúcsa csökkenni kezdett, ami a TiO₂-PAAM határfelület közelségére utal. Ezen a ponton 5 keV-os egyatomos Ar⁺-os bombázással folytattuk. Az ötödik 5 keV-os a végzett bombázási ciklus után az N 1s spektrumban 396,8 eV-nál egy új csúcs jelenik meg, amely a TiO₂-N kötésnek felel meg [176], megerősítve a TiO₂-PAAM határfelület jelenlétét. További porlasztás hatására a N 1s spektrumban a csúcs intenzitása megnő és a kötési energiája 396,8 eV-ról 399,1 eV-ra tolódik. Ez az amidcsoportban lévő nitrogénatomoknak felel meg [177]. Ezen kívül a Ti 2p tartományban a csúcs végül eltűnik, és a C 1s spektrumokban a csúcs pedig fokozatosan növekszik. Legvégül az O 1s tartományban a fő csúcs enyhé eltolódása a nagyobb kötési energiák irányába, 530,0 eV-ról (O²⁻/TiO₂) 532,0 eV-ra a karbonilcsoportból származó oxigénre utal. Ezt a 16/C ábrán láthatjuk. Ez megerősíti a PAAM-fázis jelenlétét. Az XPS

elemzéssel sikeresen megerősítettük, hogy a titanátréteg csak az üregek felületén keletkezett, és hogy a PAAM-fázisban nem található titán-dioxid.

5.2.4 Cink-oxid és alumínium-oxid bevonatú kompozitok

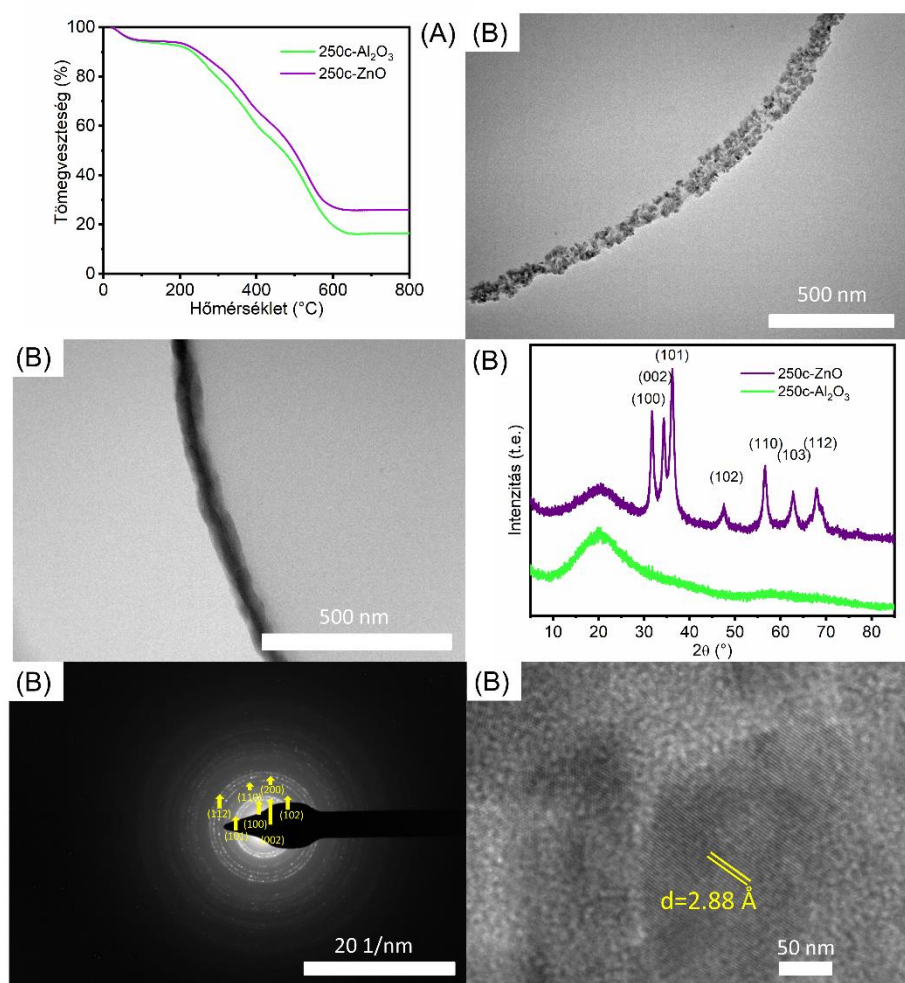
Az előállítási mód sokoldalúságának demonstrálására a továbbiakban, cink-oxid és alumínium-oxid bevonatokat készítettünk a PH-gyöngyök belső felületén. Mindkét fém-oxid prekuzort, azaz a dietil-cinket és a trimetil-aluminát is 250 ALD-ciklussal és 10 másodperces adagolási idővel választottuk le, így a ciklusonkénti növekedési sebesség összehasonlítható a titanátot tartalmazó kompozitunkon mértekkel. Az EDS-elemzés egyértelműen kimutatta a cink és alumínium atomok jelenlétét a PH szerkezet pórusainak belső felületén, és ezáltal a fém-oxidok képződését. Az elvégzett termogravimetriás elemzés megerősítette a ZnO és az Al_2O_3 jelenlétét a PAAM mátrixban. A visszamaradt tömeg 26 és 16 m/m% volt a 250c-10s-ZnO és az 250c-10s- Al_2O_3 minták esetében.



17. ábra: A 250c-10s-ZnO PH gyöngyök SEM-felvételei (A), az 250c-10s- Al_2O_3 PH gyöngyök SEM-felvételei (B), valamint a 250c-10s-ZnO PH gyöngyök Zn atomjára (C) és az 250c-10s- Al_2O_3 PH gyöngyök Al atomjára (D) vonatkozó SEM-EDS elemtérképek.

Ezt követően a korábbiakhoz hasonlóan meghatároztuk a cink- és alumínium-oxid bevonatok vastagságát transzmissziós elektronmikroszkópiával, ami 31 ± 6 , illetve 74 ± 28 nm-nek adódott. Ez körülbelül 0,12 és 0,29 nm-es átlagos ciklusonkénti növekedési rátának felel meg, ezen kísérleti körülmények között, ha feltételezzük az egyenletes növekedést. Érdekes módon a 250c-10s-ZnO és az 250c-10s- Al_2O_3 ciklusonkénti

növekedési sebessége nagyobb, mint a 250c-10s-TiO₂ PH esetében. Ennek az ellenkezője lenne várható, hiszen a polimerfelületen a kemisorbeált szomszédos prekursor molekulák által okozott sztérikus gátlás befolyásolja a hozzáférhető aktív helyek számát, ami kisebb a szerves TiCl₄ molekulák között, mint a jóval nagyobb szerves DEZ és TMA molekulák esetén. A titán-dioxid kisebb növekedési sebességének fő oka azonban valószínűleg a másodlagos reakciókban keresendő. Nevezetesen, hogy a szubsztrát felületén a TiCl₄/H₂O reakciója során képződő HCl átmenetileg blokkolja a TiCl₄ adszorpciós helyeit. Ez csökkenti a titánátbevonatok növekedési sebességét és vastagságát.



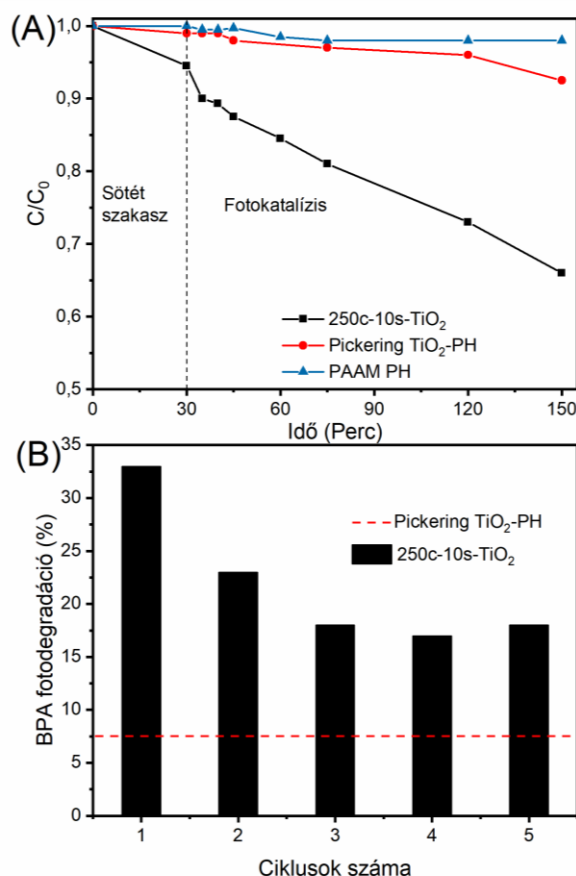
18. ábra: A 250c-10s-ZnO és 250c-10s-Al₂O₃ minta termogravimetriás analízise (TG (A), és TEM-felvételei (B, C), a ZnO-250-10 minta nagyfelbontású TEM-felvétele (D), a 250c-10s-ZnO és 250c-10s-Al₂O₃ minták röntgendiffraktogramjai (XRD) (E), valamint a 250c-10s-ZnO mintáról készült határolt területű elektrondiffrakciós mintázat.

A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint a ZnO nanobevonatok a titanáthoz hasonlóan kristályos szerkezetet mutatnak, és a rácssíkok jól kivehetők bennük. A 250c-10s-ZnO minta elemzése során a rácssíkok közötti távolságra 0,288 nm-es értéket kaptunk, ami megegyezik a wurtzit szerkezetű cink-oxid (100) Miller-indexű rácssíkjának állandójával. A 18/D ábrán látható röntgendiffraktogramokon a 250c-10s-ZnO esetében a $31,5^\circ$, $34,6^\circ$, $36,1^\circ$, $47,2^\circ$, $57,1^\circ$, $62,8^\circ$ és $67,9^\circ$ 2θ szögeknél megjelenő reflexiók a hexagonális wurtzit szerkezetű ZnO (100), (002), (101), (102), (110), (103) és (112) kristálysíkjainak felelnek meg. Ezen síkok többsége a területhatárolt elektrondiffrakciós mintázaton is azonosítható volt a következő Debeye-Scherrer gyűrűk alapján: (200), (002), (101), (102), (110), (100) és (112). Az 250c-10s-Al₂O₃ minta esetében sem a röntgendiffraktogramon, sem az elektrondiffrakciós képen nem látható diffrakciós mintázat, ami amorf szerkezetre utal. Érdekesség, hogy bár a visszamaradt tömeg jelentősen kisebb az alumínium-oxid réteg esetében a vastagsága mégis több mint kétszerese a cink-oxid esetében mértnek. Ez a különbség nem csak az alumínium-oxid kisebb sűrűségéből, hanem az alumínium-oxid amorf szerkezetéből is fakadhat [178].

5.2.5 A biszfenol A (BPA) fotokatalitikus oxidációja

A katalizátoraink hatékonyságát és az ALD-technológia által nyújtott előnyöket egy olyan modellreakcióban teszteltük, ahol környezeti szempontból releváns és jól követhetően lebomló szerves szennyezőt használunk. Ezért az előállított 250c-10s-TiO₂ gyöngyök, mint heterogén katalizátorok fotokatalitikus aktivitását a vízben oldott biszfenol-A oxidatív fotodegradációja során határoztuk meg és hasonlítottuk össze a hagyományos „Pickering” vagy „beágyazásos módszerrel” előállított TiO₂-PH gyöngyök fotokatalitikus aktivitásával. A kétféle módszerrel előállított PH-gyöngyök a szerkezetükben azonos mennyiségű titanátot (~10 m/m%) tartalmaztak, és csak az előállításuk módjában, valamint a fém-oxid térbeli eloszlásában különböztek. A SEM-EDS elemtérkép a beágyazásos módszerrel előállított gyöngyök esetében azt mutatta, hogy a titán-dioxid főként a PAAM szerkezetében, mélyebben van jelen, és csak kisebb részben a felszínen. Már többen kimutatták, hogy a beágyazásos módszerrel előállított PH kompozitokban a fém-oxidok mind az üregek felszínén, mind a PH vázának nagy részében jelen vannak [122,179,180]. Azonban, esetemben az ALD-vel előállított PH nanokompozitokban az oxid kizárólag az üregek felületén található, ami a beágyazásos módszerrel előállított PH nanokompozitokkal szemben előnyös lehet pl. a heterogén katalízisben. A 19/A. ábra a különböző minták fotokatalitikus aktivitását hasonlítja össze.

A titanát nélküli PAAM gyöngyökkel vagy UV-fény megvilágítás nélkül végzett kontrollkísérletek nem okoztak kimutatható BPA bontást. Ezzel szemben az ALD-vel előállított TiO_2 -PH gyöngyök a BPA gyors fotokatalitikus lebontását mutatták vizes közegben, és 120 perc alatt körülbelül a kiindulási BPA 30%-át tudták elbontani. Ez alatt a beágyazásos módszerrel előállított PH gyöngyök csak nagyon lassan reagáltak a megvilágítást követően, és 120 perc elteltével is csak körülbelül 5%-át bontották el a kiindulási BPA mennyiségének. Érdekes módon a "sötét fázisban" (fény nélküli kísérleti fázis) a BPA körülbelül 6%-a adszorbeálódott az ALD-vel előállított TiO_2 PH gyöngyök felületén, míg a „tisztá” PAAM-ban nem. Ezért a sötét fázisú BPA adszorpciónak a felületen lévő TiO_2 -réteggel kell összefüggésben állnia, nem pedig az erősen porózus PH szerkezettel. Az adszorpció azonban láthatóan nincs hatással a további fotokatalitikus hatékonyságra, mivel az ALD TiO_2 -PH fotokatalizátor még mindig 30%-os BPA-bontási hatékonyságot ér el 120 perc alatt anélkül, hogy elérné a platót. Az ALD-vel előállított TiO_2 -PH kompozitok nagy előnye, hogy könnyen visszanyerhetők és újrafelhasználhatók. Ugyanakkor, az ugyanazon katalizátoron végzett öt egymást követő fotokatalitikus teszt során némi teljesítménycsökkenés figyelhető meg. Ezt a 19/B. ábra szemlélteti, ahol az elbomlott BPA százalékos arányát tüntettem fel az x tengelyen. Az első és a harmadik mérés között kb. 15%-os hatékonyságcsökkenés következett be, majd bár ezt követően a degradáció lelassult, az ötödik mérésig kisebb mértékben folytatódott. Feltételezésünk szerint a BPA-lebontás aktivitásának csökkenése a bomlástermékek felhalmozódásának és adszorpciójának tulajdonítható a titanátbevonat felületén. Bár a 250c-10s- TiO_2 minta fotokatalitikus aktivitása csökken a megismételt tesztek követően, még mindig jelentősen nagyobb a Pickering-módszerrel előállított TiO_2 -PH gyöngyök kiindulási teljesítményéhez képest.



19. ábra: A BPA-t tartalmazó vizes oldat fotokatalitikus oxidációja PH katalizátorok jelenlétében UV-fénnyel történő besugárzás mellett (A), valamint a TiO₂-250-10 aktivitása 5 egymást követő ciklus során, ugyanazon katalizátor ismételt alkalmazásával (B).

A vizes BPA-oldat fotokatalitikus oxidációjára vonatkozó kísérletek eredményei, amik a 17. ábrán láthatók azt mutatják, hogy az ALD TiO₂-PH minta hatékonysága jelentősen nagyobb, mint a beágyazásos módszerrel előállított TiO₂-PH mintáé. Ezt a titanátfázis jobb eloszlásának és így a vízben oldott BPA molekuláknak az aktív helyekhez való könnyebb hozzáféréseinek, valamint az UV-fény hatékonyabb felhasználásának tulajdonítunk. Az oxidfázis leválasztása ALD módszerrel a hagyományos anyagelőkészítési módszerekhez képest szintén hatással lehet a fotokatalizátorok optikai és elektronikus tulajdonságaira, és ennek következtében a fotokatalitikus oxidációs folyamatban résztvevő reaktív oxigéntartalmú molekulák képződésének hatékonyságára. Ez utóbbi feltételezésünk további kutatások tárgya marad.

5.3 A Pt ciklusszámának hatása az etanolbontási reakcióra Pt/CeO₂ katalizátoron

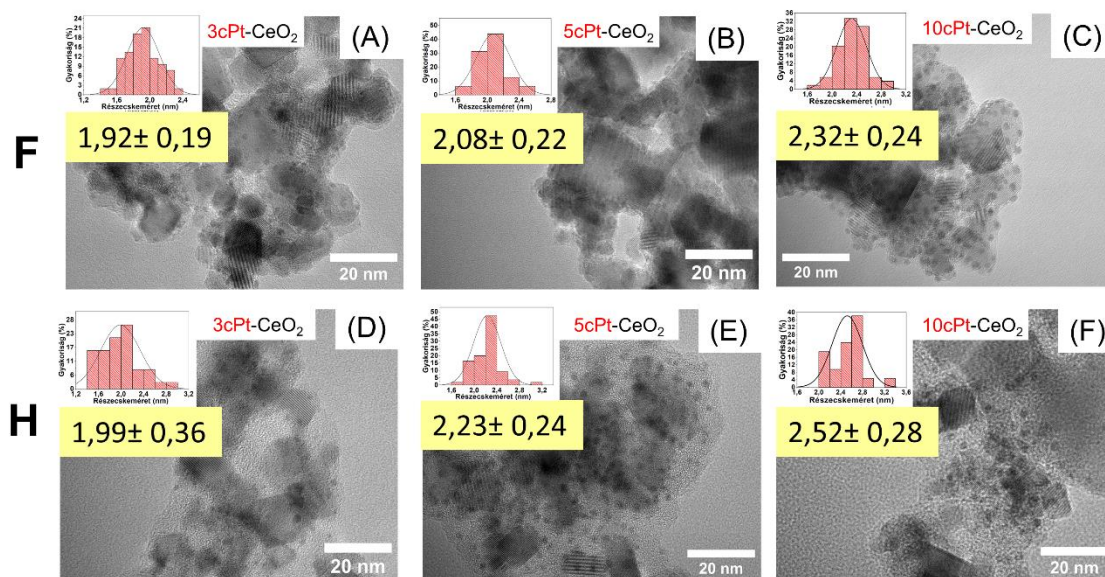
A vizsgálataink kimutatták, hogy a Pt/CeO₂ katalizátoroknál az ALD ciklusszám növelésével nő a platina mennyisége és a részecskék mérete, miközben a részecskék jól diszpergáltak és stabilak maradnak. Már kis mennyiségű Pt is jelentősen fokozza az etanolbontási aktivitást, új reakcióutakat (C–C kötés-hasítás) nyitva meg. A nagyobb Pt-tartalom egy bizonyos szintig tovább javítja a konverziót és a szelektivitást, ami a Pt és CeO₂ közötti erős kölcsönhatásnak és a cérium-oxid kiváló redox tulajdonságainak, valamint gyakori hibahelyeinek köszönhető. Ez a trend nagyobb ciklusszámoknál megáll, majd kis mértékű csökkenésbe megy át. Ezen vizsgálataink közvetlenül nem kerültek publikálásra, de a későbbiekben bemutatott és publikált eredményeink fontos előkísérletei voltak, ezért a dolgozatomban is bemutatásra kerülnek.

5.3.1 Platina növekedési mechanizmusa Pt/CeO₂ katalizátorok esetében

A Pt nanorészecskék morfológiáját és méreteloszlását transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) vizsgáltuk frissen előállított és reakciót követően használt katalizátorok esetében. A frissen előállított Pt/CeO₂ katalizátorok TEM felvételei a 20. ábra, felső sorában láthatók. Jól diszpergált Pt nanorészecskéket mutatnak, amelyek egyenletesen oszlanak el a CeO₂ hordozó felületén. A mért átlagos részecskeméret a: $1,92 \pm 0,19$ nm a 3 ciklusos mintánál, $2,08 \pm 0,22$ nm az 5 ciklusos mintánál, míg a $2,32 \pm 0,24$ nm, voltak a 10 ciklusos minta esetében. Az egy 1 ciklusos minta esetében nem találtunk egyértelműen elkülöníthető platina nanorészecskéket a minta felületén. Irodalmi adatok alapján kevés ciklus esetében előfordul, hogy nem képződik nanorészecske, néhányatomos klaszterek alakulnak ki [181]. A többi minta esetében viszont ahogy várható volt, a Pt ciklusok számának növelésével fokozatos részecskeméret-növekedés figyelhető meg. Ez összhangban van az ALD rétegről rétegre történő növekedési mechanizmusával, ahol a további ciklusok elősegítik újabb Pt nukleációs helyek kialakulását, és így a Pt részecskék növekedését. A reakciót követően vizsgált katalizátorok TEM felvételei a 20. ábra, alsó sorában azt mutatják, hogy a Pt nanorészecskék a CeO₂ felületén jól diszpergáltak maradtak, aggregáció nem figyelhető meg. Ugyanakkor, minden mintában enyhe részecskeméret-növekedés figyelhető meg a reakció után. A 3cPt minta esetében $1,99 \pm 0,36$ nm, az 5cPt $2,23 \pm 0,24$ nm, míg a 10cPt mintánál $2,52 \pm 0,28$ nm-re nőtt az átlagos részecskeméret.

A friss minták esetében megfigyelhető szűk méreteloszlás arra utal, hogy az ALD segítségével jól szabályozható nanorészecske-leválasztás érhető el egységes részecskemérettel. Ez csökkenti a méretfüggő katalitikus hatásokat, és a mintákat

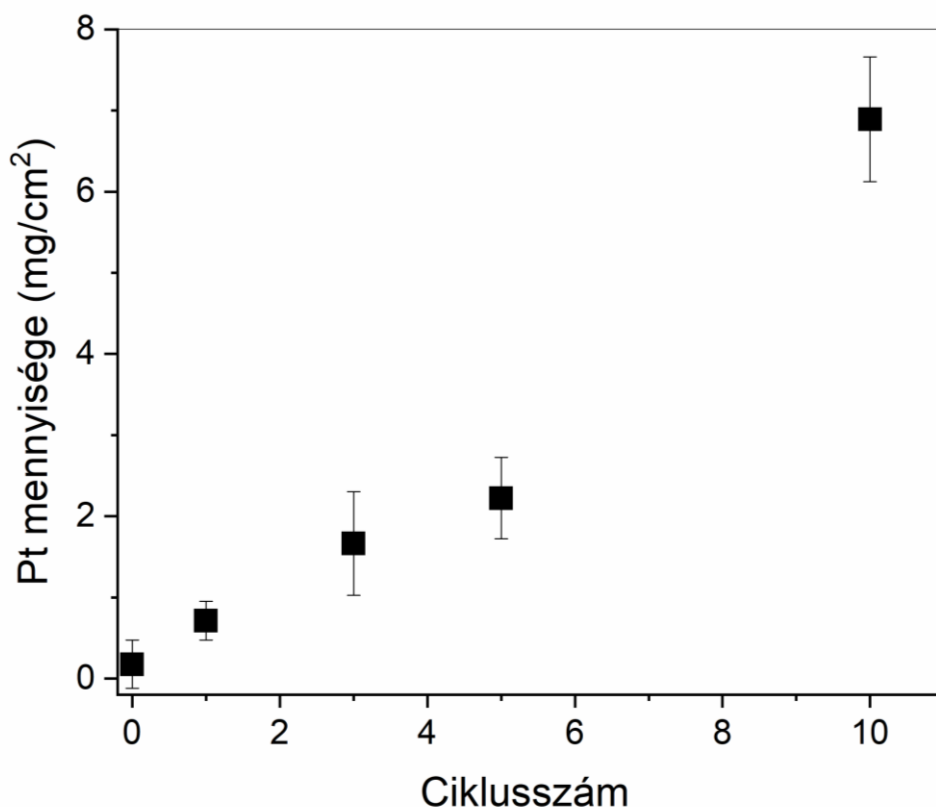
aktivitását közvetlenül összehasonlíthatóvá teszi. A reakciót követően megfigyelt részecskeméret-növekedés ugyan csekély mértékű, de arra utal, hogy a reakció során bizonyos fokú szinterelődés vagy Ostwald-érés, azaz koaleszcencia (összeolvadás) történt. A növekedés mértéke összefüggést mutat a kezdeti Pt mennyiséggel, nevezetesen nagyobb Pt tartalom esetén valamivel nagyobb mértékű növekedés figyelhető meg [19].



20. ábra: A friss (F) és a használt (H) Pt/CeO₂ katalizátorokról, ahol az (A) friss 3cPt–CeO₂, (B) friss 5cPt–CeO₂, (C) friss 10cPt–CeO₂, (D) használt 3cPt–CeO₂, (E) használt 5cPt–CeO₂, (F) használt 10cPt–CeO₂ katalizátorról készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek.

A reakció utáni viszonylag kismértékű részecsenövekedés arra utal, hogy a platina nanorészecskék jó termikus stabilitással rendelkeznek a cérium-oxid hordozón a reakció 573 K hőmérsékletén. Ez a stabilitás nagy valószínűséggel a Pt és CeO₂ közötti erős fém–hordozó kölcsönhatásnak köszönhető, amely megakadályozza a részecskék túlzott szinterelődését, mivel azok erősen kötődnek a CeO₂ felületének oxigén hibahelyeihez.

Az atomi rétegleválasztással különböző ciklusszámok mellett CeO₂ hordozóra leválasztott platina mennyiségének kvantitatív meghatározását induktív csatolású plazma-tömegspektrometriával (ICP-MS) végeztük. Az ALD ciklusok számának és a leválasztott platina mennyiségének (mg/cm²) kapcsolatát a 21. ábra mutatja.



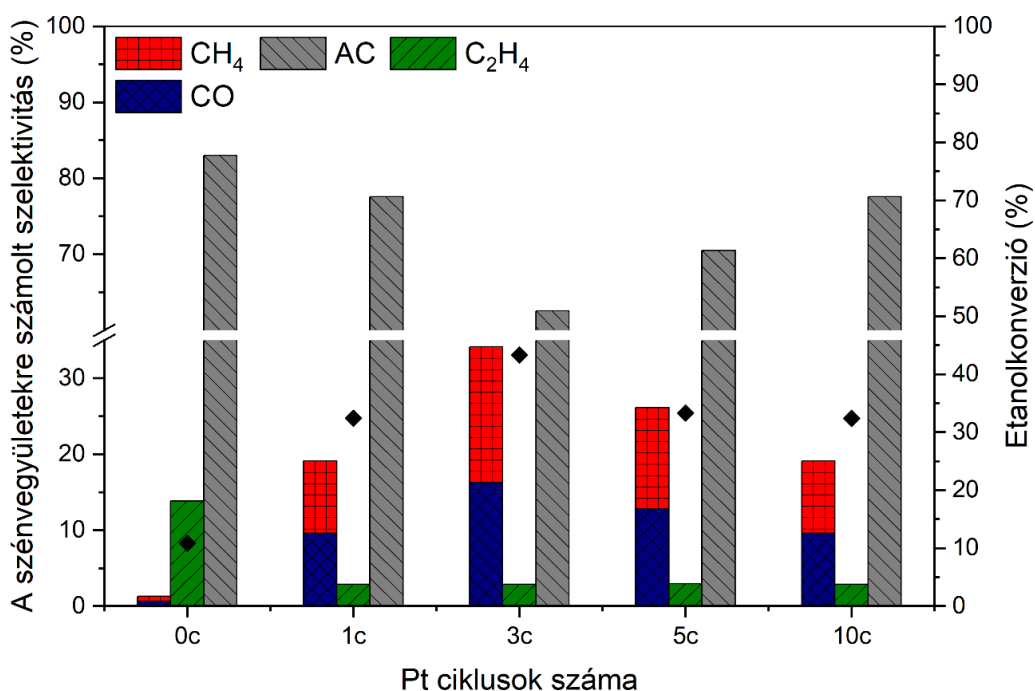
21. ábra: A Pt/CeO₂ katalizátoraink induktívcsatolású plazma tömegspektroszkópiás módszerrel meghatározott platinatartalma.

A mérések alapján pozitív korreláció figyelhető meg a ciklusszám és a platina mennyisége között. A kisebb ciklusszámoknál (1–4 ciklus) a platinatartalom fokozatosan emelkedik, ami a kezdeti nukleációs szakaszra jellemző mérsékelt növekedési sebességet jelez. Ebben a tartományban a mért nemesfém-mennyiség $0,71 \pm 0,24 \text{ mg cm}^{-2}$ -ről $2,22 \pm 0,50 \text{ mg cm}^{-2}$ -re nő 5 ciklust követően, majd jelentős platina mennyiség-növekedés figyelhető meg 10 ciklus után, ahol a platinatartalom eléri a $6,89 \pm 0,77 \text{ mg cm}^{-2}$ -t. Ez az éles növekedés az átlagos részecskeméreték ismeretében arra utalhat, hogy ebben a tartományban már nem csak a korábban kialakult részecskék mérete növekszik, hanem azok száma is. Az ilyen nemlineáris növekedési viselkedés jó egyezést mutat a szakirodalomban leírt növekedési mechanizmusokkal [15,19].

5.3.2 Etanolbontási reakció Pt/CeO₂ katalizátorok esetében

A katalitikus vizsgálatok során atomi rétegleválasztással előállított CeO₂-hordozós platina nanorészecske katalizátorok etanolbontási aktivitását tanulmányoztuk 300°C-on. A kísérleteink célja annak vizsgálata volt, hogy a nemesfém mennyisége hogyan befolyásolja az etanolbontási reakció során mért konverziót, szelektivitást,

valamint, hogy felderítsük a Pt és a CeO₂ közötti kölcsönhatásokat. A különböző ciklusszámmal leválasztott Pt/CeO₂ katalizátorok aktivitását a 22. ábra foglalja össze.



22. ábra: A 0, 1, 3, 5 és 10 ciklus platina tartalmú Pt/CeO₂ katalizátorok szelektivitása és konverziója az etanolbontási reakcióban.

A katalitikus tesztek egyértelmű összefüggést mutattak a Pt ALD ciklusainak száma és az etanolbontási aktivitás között. A platina nélküli katalizátor esetében a katalizátorok mérsékelt etanolkonverziót mutattak, ami alig haladta meg az 4%-ot. A termékösszetételt tekintve főleg etilén és acetaldehid keletkezett. Ez bizonyította, hogy mind a dehidrogénezési útvonal, mind a dehidratációs útvonal aktív ezen katalizátorok esetében. Az előbbi acetaldehid, míg az utóbbi etilén képződésével jár, ami az a 3. és 4. egyenletből is látszik. A C-C kötés hasítására a cérium-oxid érdemben nem képes, így kisebb szénatomszámú termékek nem, vagy csak elenyésző mennyiségben keletkeznek, ami jól egyezik a szakirodalomban leírtakkal [182].

Ezzel szemben, már egy ciklus platina felvitelét követően jelentős aktivitásnövekedés volt tapasztalható. A termékösszetétel eltolódott az etiléntől és acetaldehidtől a C1-es termékek irányába, bizonyítva ezzel, hogy már kis mennyiségű platina is képes a C-C kötés hasítására. Noha irodalmi adatok alapján a platina főleg a C-C kötés képződésével járó reakcióutakat preferálja, ami krotonaldehid vagy benzol keletkezéssel jár alacsonyabb hőmérsékleteken. Ugyanakkor az O-H kötés hasításával

elősegíti etoxicsoportok képződését etanolból, amelyek kulcsfontosságú köztitermékek az etanol bomlási folyamatában [144,183].

A Pt cériára történő leválasztása nyomán tapasztalt növekedés mind a konverzióban, mind a C1 termékek szelektivitásában, szintén összhangban van az irodalmi adatokkal. Miszerint a cérium-oxid hordozós platinakatalizátorok elősegítik az etanol C–C és C–H kötéseinek hasítását is. Az etanol az adszorpciót követően etoxi intermediereket képez, amelyek dehidrogénezéssel acetaldehiddé alakulnak. Az acetaldehid deszorbeálódhat, vagy acetillé alakulhat, amely tovább oxidálódhat acetáttá. Az acetát intermedierek tovább bomolhatnak CH_4 -ná és CO-dá, vagy karbonátképződésen keresztül CO_2 -dá oxidálódhatnak [184]. Továbbá a Pt hozzájárulhat a hidrogén átvándorlás jelenségéhez, amely fokozza a CeO_2 redoxviselkedését, így tartva fenn a felületi oxigénszpecészek egyensúlyát a reakció során [185].

A katalitikus aktivitás ilyen nagymértékű javulása a nemesfém-tartalommal arra is utal, hogy erős fém–hordozó kölcsönhatás alakul ki a Pt nanorészecskék és a CeO_2 hordozó között. A CeO_2 , katalízis szempontjából kiváló redox tulajdonságai, pedig fontos szerepet játszanak a katalizátor stabilitásának és aktivitásának fenntartásában. A $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ redoxciklus képes reaktív oxigénszpecészeket biztosítani a Pt felületén keletkező szénhidrogén intermedierek eltávolításához, ezzel csökkentve a kokszosodásból eredő deaktiválódás kockázatát [186].

A további eredményeink azt mutatják, hogy az etanolkonverzió 3 ciklust követően érdemben nem változik. Eközben a szelektivitás ismét az acetaldehid képződése irányába tolódik el, noha a platina-tartalom és részecskeméret is növekszik. Hasonló típusú trendet számos hordozós fémkatalizátor esetén leírtak már. Nagyobb nemesfém-tartalomnál a Pt nanorészecskék megnőnek és diszpergáltságuk csökken, így kevesebb hozzáférhető felületi atom és Pt– CeO_2 határfelületi hely marad a C–H és C–C kötések aktiválásához [146]. A túl sok platina továbbá lefedheti a cérium-oxid felületét, elzárva annak oxigénhiányos helyeit, és gyengítve a fém–hordozó kölcsönhatást. Emellett a nagyobb, fémes Pt aggregátumok hajlamosak elősegíteni a mellékreakciókat és a kokszképződést, ami tovább csökkentheti a tényleges konverziót. Így a konverzió nagy Pt felületi koncentrációknál tapasztalt stagnálása a részecskénövekedés, a határfelület csökkenése és a kevésbé kedvező reakcióutak együttes következménye. Ez összhangban áll a Pt/ CeO_2 -ról és a hasonló rendszerekről szóló irodalmi adatokkal.

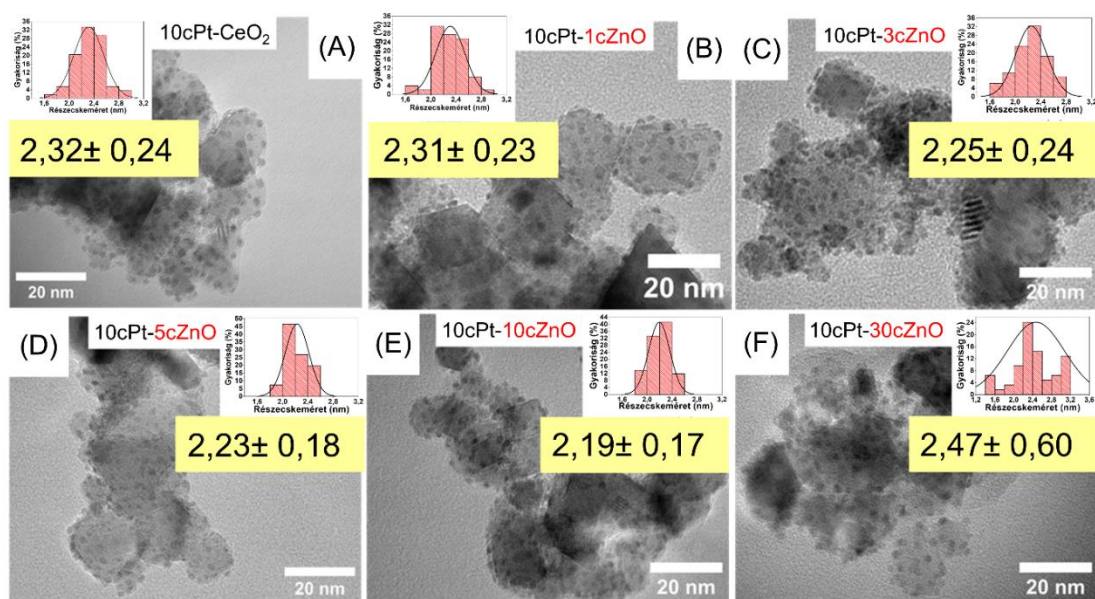
A fém–hordozó kölcsönhatás mértéke valószínűleg befolyásolja a Pt diszpergáltságát és részecskeméretét, amely szoros összefüggésben van az ALD ciklusok számával. Kicsi Pt mennyiségnél a nanorészecskék kisebb klaszterek vagy akár izolált atomok formájában lehetnek jelen. Ez erőteljes kölcsönhatást tesz lehetővé a CeO₂ felülettel, potenciálisan jelentős elektronikus hatásokkal. Ezek az elektronikus kölcsönhatások képesek megváltoztatni a Pt oxidációs állapotát és elektroneloszlását, ami kihatással lehet az etanol és a köztitermékek kötési energiájára is. A Pt/CeO₂ határfelület hatását bővebben a 5.4.3.1. fejezetben részletezem.

5.4 A cink-oxid felületi borítottságának hatása az etanolbontási reakcióra Pt/ZnO/CeO₂ katalizátoron

A disszertációm jelen részében 10cPt-(0-30)cZnO-CeO₂-SiO₂ nanorészecskék/vékonyrétegek kerültek előállításra. A morfológia és a ciklusonkénti növekedési sebesség megállapítását a minták transzmissziós elektronmikroszkópiás (TEM) és induktív csatolású plazma tömegspektrometriás (ICP-MS) vizsgálatával végeztük. Ezt követően az egyes határfelületek katalitikus hatását feltérképezendő az ALD-vel szintetizált katalizátorainkat etanol dekompozíciós reakcióban és in-situ DRIFTS vizsgálatokban teszteltük. Az ebből készült publikációt 2025-ben nyújtottuk be a *Materials & Design* folyóirathoz, és 2026 februárjában elfogadták közlésre.

5.4.1 Platina növekedési mechanizmusa a Pt-ZnO-CeO₂ katalizátorok esetében

A Pt/ZnO/CeO₂ katalizátorok előállítása során első lépésben cérium-oxid nanorészecskéket vittünk fel szilíciumlap felületére a forgatva bevonás (spin coating) módszerével. Erre ezután cink-oxidot választottunk le különböző borítottságok mellett, majd a ZnO/CeO₂ struktúrán platina nanorészecskéket hoztunk létre az ALD módszerével. A morfológia vizsgálatához a bevont szilícium lemezeket etanolban 10 percig ultrahangos kezelésnek vetettük alá, majd az eltávolított részecskéket elemeztük. Az 23. ábrán a 10cPt-XcZnO-CeO₂/SiO₂ transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételei láthatók az egyes hozzátartozó részecskeméret-eloszlásokkal, ahol X (= 0, 1, 3, 5, 10, 30) a ZnO ALD-s ciklusszámát jelöli. A platina diszkrét nanorészecskéket alkot, ami összhangban van a Volmer-Weber sziget-növekedési móddal, amely gyakran megfigyelhető nemesfémek termikus ALD szintéziseinél oxidalapú hordozókon [187]. A kezdeti várákozásokkal ellentétben a részecskeméret nem monoton trendet mutat a ZnO ciklusok számának növekedésével.

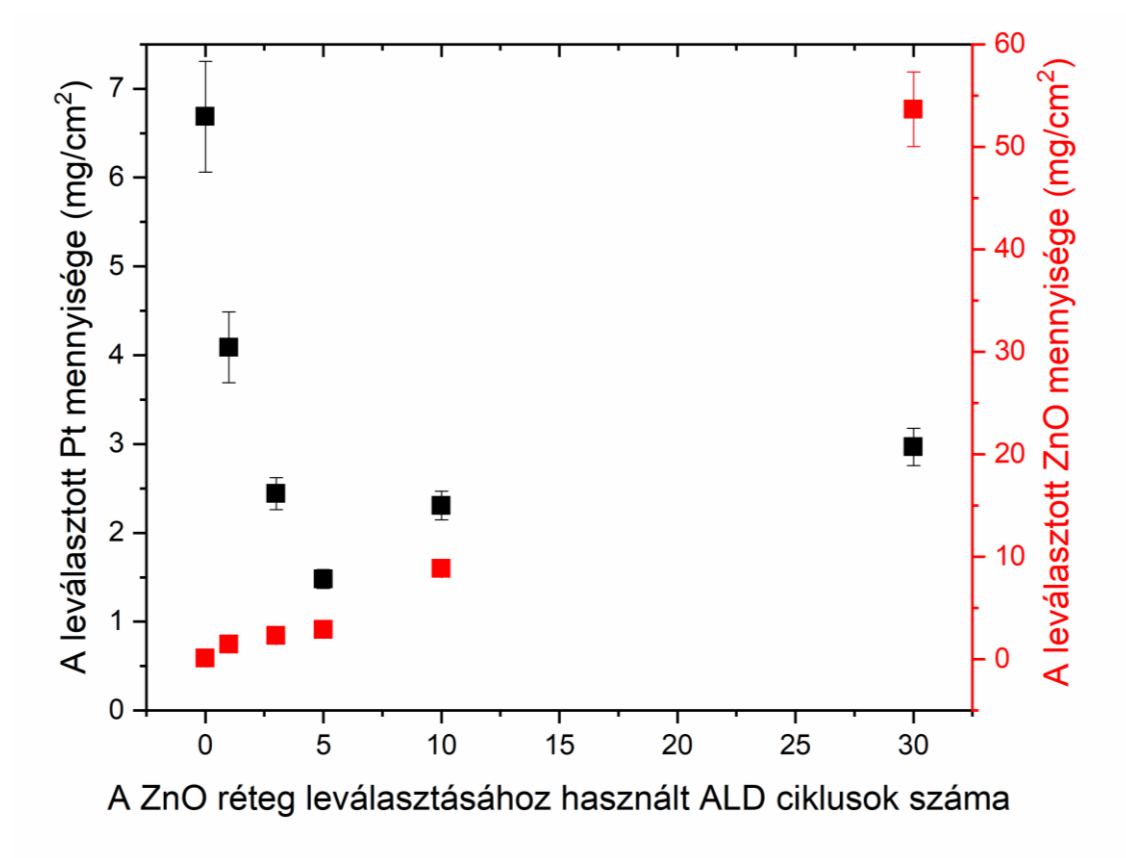


23. ábra: A Pt/ZnO/CeO₂ katalizátorokról (A) 10cPt–CeO₂ (ZnO nélküli referencia minta), (B) 10cPt–1cZnO, (C) 10cPt–3cZnO, (D) 10cPt–5cZnO, (E) 10cPt–10cZnO, (F) 10cPt–30cZnO készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek.

Cink-oxid jelenléte nélkül az átlagos platina részecskeméret $2,32 \pm 0,24$ nm-nek adódott. A korábbi kutatások szerint a korábban említett nemesfémekhez hasonlóan a ZnO ALD általi nukleációja is gyakran Volmer-Weber (sziget) növekedési módon történik fém-oxid felületeken. Ebben az esetben több ciklus szükséges a folytonos film kialakulásához, ezért egy úgynevezett „nukleációs késlekedés” figyelhető meg. Ez a jelenség erősen függ a hordozótól és a leválasztás hőmérsékletétől [188]. Tíz ZnO ciklus után a méret enyhén csökkent $2,19 \pm 0,17$ nm-re, ami arra utal, hogy a kialakuló cink-oxid szigetek hatással vannak a később leválasztott platina nanorészecskék méretére. A tendencia 30 ZnO ciklus után megváltozott, és az átlagos részecskeméret kis mértékben megnövekedett $2,47 \pm 0,60$ nm-re. Ez a CeO₂ nanorészecskék felületi tulajdonságainak megváltozására utal, valószínűleg a teljes cink-oxid borítottság miatt. Ez az eredmény eltér Sethapun és munkatársai megállapításaitól, akik arra jutottak, hogy az ALD folyamatokban a Pt nanorészecskék méretét inkább az ALD ciklusszám, a prekursorok expozíciós idői vagy a leválasztási hőmérséklet befolyásolja, mintsem a hordozó anyagi minősége [189]. Ezzel szemben Richley és munkatársai hangsúlyozták, hogy a prekursor diffúziója, a felület reaktivitása és a hordozó tulajdonságai, különösen a felületi energia, kulcsszerepet játszanak az ALD-növekedésű filmek és nanorészecskék jellemzőinek meghatározásában [190]. Ennek megfelelően a hordozó anyagának kiválasztása befolyásolhatja a nukleációt és a növekedési sebességet, ami arra utal, hogy a hordozó,

különösen a ZnO borítottság, lehet felelős a részecskeméretben tapasztalt nem várt változásokért.

Az ALD módszerrel szintetizált 10cPt\XcZnO\CeO₂/SiO₂ vékonyfilmek nukleációs folyamatának vizsgálatára ICP-MS méréseket végeztünk az előzőleg feltárt mintákon. Az eredmények azt mutatják, hogy a részecskeméret eloszlásával párhuzamosan a platinatartalom is egy minimum értéket mutat. A 24. ábra a felületre leválasztott ZnO és platina mennyiségét mutatja a ZnO ALD-ciklusok számának növekedésével.



24. ábra: A 10cPt-ZnO-CeO₂ katalizátoraink induktívcsatolású plazma tömegspektroszkópiás módszerrel meghatározott platina- és cink-oxid tartalma.

A ZnO egységnyi felületre vonatkoztatott mennyisége jó közelítéssel lineárisan nő az ALD ciklusok számával. Ezzel szemben a platina tömege a tiszta cérium-oxid felület esetében mért $6,69 \pm 0,62 \text{ mg cm}^{-2}$ -ről minimumgörbe szerint változik a ZnO ALD ciklusok számának növekedésével, és 5 ciklus után $1,48 \pm 0,11 \text{ mg cm}^{-2}$ értékre csökken. Ebben az esetben valószínűleg mind ZnO, mind CeO₂ jelen van a felületen. A szakirodalom alapján egyetlen ZnO ALD ciklus jellemzően csak egy töredék réteget képes létrehozni, és a CeO₂ felület teljes lefedettsége csak több ciklus után érhető el [191].

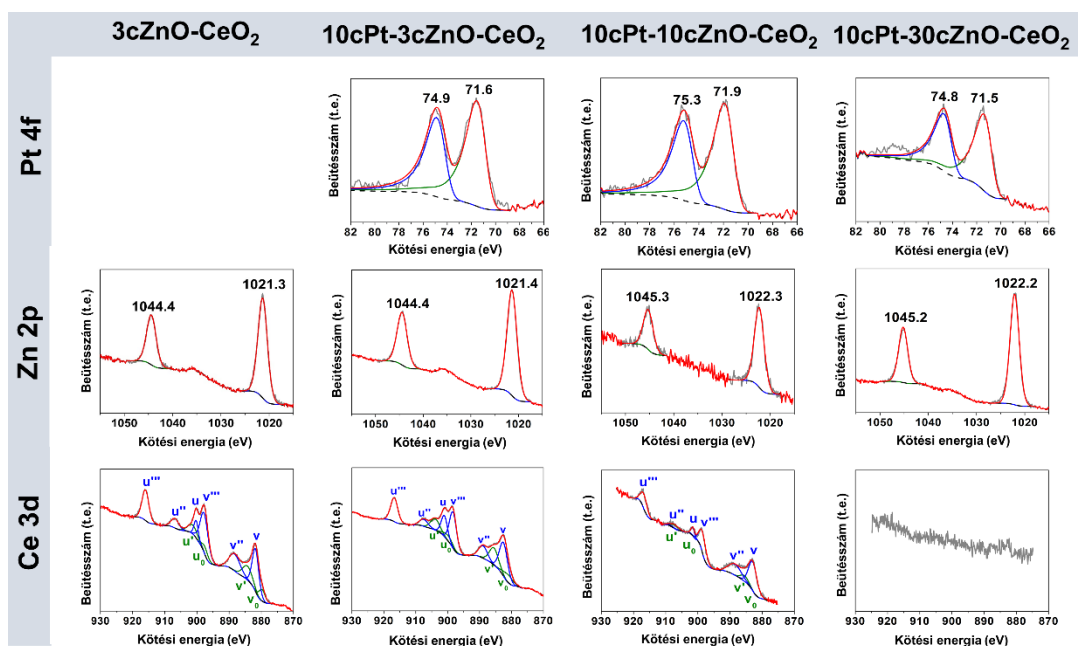
A teljes ZnO borítottságot követően a leváló platinamennyiség ismét növekszik, és $2,97 \pm 0,21 \text{ mg cm}^{-2}$ ér el 30 ZnO ALD ciklust követően. Ezt a trendet a nukleációs késlekedés jelenségével lehet magyarázni, amely szerint az első ALD ciklusok szinte elhanyagolható mennyiségű anyagot választanak le, amíg stabil magok nem képződnek. Az ilyen késlekedések jól dokumentáltak különböző oxid hordozókon, például SiO_2 , Al_2O_3 és ZnO esetén, amikor oxigénalapú ALD szintéziseket alkalmaznak, és általában a kevés kemisorpció helynek, különösen a felületi hidroxilcsoportok kis koncentrációjának, tulajdonítják őket [192].

Bár mind a ZnO, mind a CeO_2 felületek jellemzően tartalmaznak felületi hidroxilcsoportokat, amelyek elősegítik a prekursorok adszorpcióját [193,194], a cérium-oxid további előnyöket kínál a könnyen redukálható természetének köszönhetően. A Ce^{4+} és Ce^{3+} oxidációs állapotok közötti váltás képessége javítja a katalitikus aktivitást, és lehetővé teszi a szerves ligandumok oxidatív lebontását. Ezen kívül a CeO_2 és Pt közötti erős fém-hordozó kölcsönhatások jól ismertek [45]. A redukált CeO_2 felületi oxigénhiányos helyei nemcsak katalitikusan aktív helyekként szolgálhatnak, hanem az ALD prekursorok adszorpció pontjaiként is. Ezek a hibák hatékonyan enyhíthetik a nukleációs késlekedéseket, elősegítve a platina jobb nukleációját és diszpergálódását, még kis ciklusszámok mellett is [195,196]. Azonban a ZnO réteg felvitele részben elfoglalhatja ezeket az aktív helyeket, mivel mind a dietil-cink (DEZ), mind a MeCpPtMe_3 adszorpciója ezeknél a pontoknál a legkedvezőbb. Ez a „passziválás” újra előidézheti a nukleációs késlekedést, ami kisebb felületi koncentrációjú és kisebb méretű Pt nanorészecskékhez vezethet.

Továbbá, Lee és munkatársai megmutatták, hogy a Pt ALD növekedési üteme változhat az alatta lévő oxidréteg fázisától és vastagságától függően. Konkrétan, a Pt nukleációja és növekedése kedvezőbb volt a katalitikusan aktív anatáz felületén, mint amorf titanáton [197]. Hasonló amorf-kristályos átmenet történhet a ZnO leválasztása során is. Alacsonyabb szintézis hőmérsékleteken, mint amelyeket a disszertáció elkészítése során is használtunk, a ZnO kis, amorf szigeteket formál, amelyek nem rendelkeznek a hexagonális wurtzit szerkezet kialakításához szükséges energiával [198]. Ez a szerkezeti változás magyarázhatja a Pt mennyiségének növekedését a 30 ZnO ciklust követően a 10 ciklussal összehasonlítva, annak ellenére, hogy mindkét esetben majdnem teljes felületi borítottság jön létre. A vastagabb ZnO réteg megnövekedett kristályossága és rendezettsége valószínűleg elősegíti a jobb Pt nukleációt és növekedést [170].

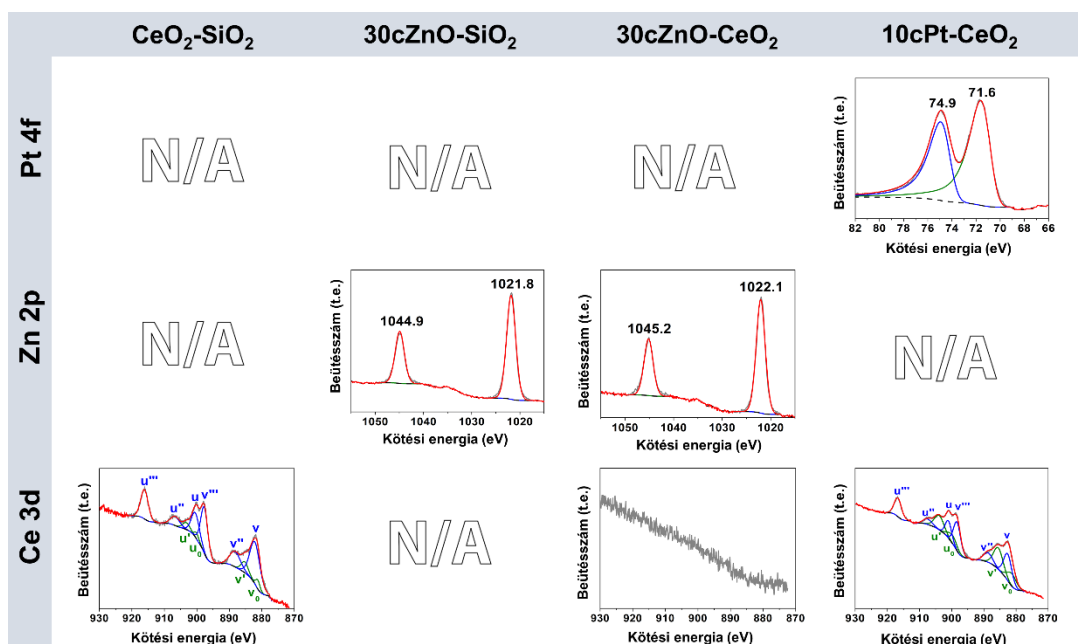
5.4.2 A határfelületek feltérképezésére röntgenfotoelektron-spektroszkópiával

Az 25. ábrán a 3cZnO-CeO₂, valamint a 10cPt-XcZnO-CeO₂/SiO₂ minták (ahol X = 3c, 10c, 30c) nagyfelbontású Pt 4f, Zn 2p és Ce 3d röntgenfotoelektron-spektrumai (XPS) láthatók, azonos in-situ aktiválást (30 perc O₂-, majd 60 perc H₂-áramban 573 K hőmérsékleten) követően. A határfelületi kölcsönhatások részletesebb értelmezése érdekében referenciaként a CeO₂/SiO₂, 30cZnO-SiO₂, a 30cZnO-CeO₂ és a 10cPt-CeO₂ minták spektrumait is rögzítettük azonos aktiválás után. Ezeket a 26. ábra mutatja be.



25. ábra: A 3cZnO-CeO₂, 10cPt-3cZnO-CeO₂, 10cPt-10cZnO-CeO₂ és a 10cPt-30cZnO-CeO₂ katalizátorokról készült röntgen spektrofotometriás mérések eredménye.

A nagyfelbontású Ce 3d spektrum komplexitása a cérium vegyes oxidációs állapotából adódik. A dekonvolúció során tíz komponens különíthető el: hat csúcs a Ce⁴⁺ állapothoz (v, v'', v''' a 3d_{5/2}, illetve u, u'', u''' a 3d_{3/2} alhéjakon), valamint négy csúcs a Ce³⁺ állapothoz (v₀, v' és u₀, u'). E spektrális jelek a Ce³⁺ és Ce⁴⁺ oxidációs állapotok együttes jelenlétére utalnak a CeO₂ felszínén [199,200]. A felbontás során a 3d_{5/2} és 3d_{3/2} csúcspárok intenzitásarányát 1,5-re rögzítettük [201]. A spin-pálya hasadás mértéke az egyes csúcspárok között 18,3–18,4 eV (u''', v''') és 18,6–18,7 eV (u'', v'') között alakult, ami összhangban van az irodalmi adatokkal [202,203].



26. ábra: A $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, 30cZnO-SiO_2 , 30cZnO-CeO_2 és a 10cPt-CeO_2 katalizátorokról készült röntgen spektrofotometriás mérések eredménye.

A Ce 3d spektrális intenzitásának csökkenése a $10\text{cPt-3cZnO-CeO}_2 \rightarrow 10\text{cPt-10cZnO-CeO}_2 \rightarrow 10\text{cPt-30cZnO-CeO}_2$ sorozatban, a 25. ábra, világosan mutatja, hogy a ZnO ciklusszámának növelésével a cérium XPS-sel történő detektálhatósága fokozatosan csökken. 30 ciklus ZnO után a cériumjel szinte teljesen eltűnik, jelezve, hogy az XPS által érzékelt $\sim 5\text{--}10$ nm mélységű felszíni régiót teljesen befedi a cink-oxid, így nincs közvetlen Pt- CeO_2 határfelület. Ez az eredmény összhangban van a TEM és ICP-MS mérések eredményeivel, amelyek a 23. és 24. ábrán láthatók.

A Ce 3d spektrumokban megfigyelt Ce^{3+} komponensek az oxigénhiányos helyekhez, azaz oxigénvakanciákhoz (V_O) köthetők. Az oxigénhiány relatív mértékét a $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ hányados alapján becsültük meg. Ennek értékeit az 2. táblázat tartalmazza azon mintáknál, ahol a cériumjel kimutatható volt. A nagyobb Ce^{3+} -arány fokozott oxigénhiányos állapotot jelez, ami fontos szerepet játszhat a katalitikus aktivitásban és a fém-hordozó kölcsönhatásokban.

2 Táblázat: XPS eredmények. A felületi spícieszek jellemzése a 573 K-en végzett előkezelés után: cérium-oxid a $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ arány, valamint a ZnO és a Pt fázisok a fő komponensek csúcspozíciója alapján.

Katalizátor	Vizsgált határfelület	$\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ (%)	Zn 2p _{3/2} (eV)	Pt 4f _{7/2} (eV)
CeO ₂ /SiO ₂	CeO ₂	12,0	–	–
30cZnO-SiO ₂	ZnO	–	1021,8	–
30cZnO-CeO ₂	ZnO	–	1022,1	–
10cPt-CeO ₂	Pt/CeO ₂	40,1	–	71,6
3cZnO-CeO ₂	ZnO/CeO ₂	23,1	1021,3	–
10cPt-3cZnO-CeO ₂	Pt/ZnO/CeO ₂	27,6	1021,4	71,6
10cPt-10cZnO-CeO ₂	főleg Pt/ZnO	26,2	1022,3	71,9
10cPt-30cZnO-CeO ₂	Pt/ZnO	–	1022,2	71,6

A 10cPt-CeO₂ referenciaminta Pt 4f spektrumában 71,6 eV (Pt 4f_{7/2}) és 74,9 eV (Pt 4f_{5/2}) kötési energiákat találunk, amelyek kissé nagyobbak, mint a tömbi fázisú fémes platina irodalmi értékei (~71,2 eV és 74,6 eV) [204]. Ezeket a 26 ábra alapján a 2. táblázatba gyűjtöttük össze. A megfigyelt ~0,3–0,4 eV pozitív eltolódás elsősorban a kisméretű Pt-nanorészecskék nem tökéletes magelektron árnyékolásából, illetve a CeO₂ hordozó felé történő parciális töltésátadásból ered. Utóbbit az erős fém–hordozó kölcsönhatás okozza [205].

Három ciklusnyi ZnO leválasztása után (10cPt-3cZnO-CeO₂), a Pt 4f csúcsok kötési energiája változatlan maradt, ami arra utal, hogy a Pt környezete lényegében nem módosult. Ezzel szemben tíz ZnO ciklus esetén (10cPt-10cZnO-CeO₂) a Pt 4f csúcsok a nagyobb kötési energiák felé tolódtak el: 71,9 eV (Pt 4f_{7/2}) és 75,3 eV (Pt 4f_{5/2}). Ez a változás az elektronsűrűség csökkenésére utal a Pt atomok környezetében, ami feltehetően a ZnO réteg felé történő elektrontranszfer eredménye. Ez az interakció a Pt–ZnO határfelületek kialakulására utal, ahol a ZnO elektronokat von el a Pt-től. Ezáltal stabilizálva az enyhén oxidált platinaállapotot [206].

Érdekes módon, a 30 ZnO ciklust tartalmazó mintában (10cPt-30cZnO-CeO₂) a Pt 4f csúcsok enyhén visszatolódnak az kisebb kötési energiák felé (71,5 és 74,8 eV), megközelítve a fémes platina értékeit. Ez a visszarendeződés több tényezővel is

magyarázható. Például a megnövekedett Pt mennyiség hatására kialakuló nanorészecske, valamint a ZnO-réteg megnövekedett kristályosságával és vastagságával, amely árnyékolhatja vagy csökkentheti a közvetlen Pt–ZnO kölcsönhatást. Ezáltal a Pt elektronikai környezete részben visszanyeri fémes jellegét.

Minden ZnO-t tartalmazó vékonyréteg esetén a Zn 2p spektrumban jól elkülönülő dublett szerkezet figyelhető meg 23,0–23,1 eV spin-pálya felhasadással, amely összhangban van a Zn^{2+} oxidációs állapotával a ZnO-ban [207]. A hordozók összehasonlításakor a 30cZnO-SiO₂ minta Zn 2p_{3/2} kötési energiája 1021,8 eV-nek adódott, amely megfelel a sztöchiometrikus ZnO irodalmi értékének. Ezen adatokat a 2. táblázatban foglaltam össze. Ezzel szemben a 30cZnO-CeO₂ mintában ez az érték 1022,1 eV-ra emelkedett, amely arra utal, hogy a ZnO erősebb elektronikus kölcsönhatásba lép a CeO₂ hordozóval, és vélhetően oxigént von el a cériától. Ennek a legvalószínűbb magyarázata, hogy az irodalomban ismert, hogy a fém-oxidok, mint például a TiO₂ és ZnO esetén nagyon gyakori a nem sztöchiometrikus, oxigénhiányos filmek képződése atomi rétegleválasztás során. Az ilyen nem sztöchiometrikus oxidok létrejöttét elősegíti az alacsony hőmérséklet vagy a nem elég erélyes oxidálószer, például a mi esetünkben is használt víz alkalmazása. Az ilyen „oxigénhiányos” ZnO n-típusú, azaz elektron többlettel rendelkező félvezető. Ezek az „extra” elektronok elősegíthetik a $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ redukciót, ami oxigénkilépéssel jár.

A 3 ZnO-ciklus esetében a Zn 2p_{3/2} kötési energia kisebb (1021,3–1021,4 eV), mind a fémmentes 3cZnO-CeO₂, mind a Pt-t tartalmazó 10cPt-3cZnO-CeO₂ mintákban. Itt a ZnO-mennyiség kicsi és a felület csak részlegesen fedett, mint a 25. ábrán látható. A CeO₂-dal erős kölcsönhatást mutató Pt stabilizálhatja az oxigénhiányos helyeket, így segítve elő a Zn kisebb oxidációs számú állapotának fennmaradását. A 10cPt-10cZnO-CeO₂ mintában a Zn 2p_{3/2} csúcs jelentősen eltolódik 1022,3 eV-re. A Zn- és Pt-csúcsok kötési energiájának egyidejű növekedése erőteljes Pt–ZnO határfelületi kölcsönhatásra és oxidatív töltés-átrendeződésre utal.

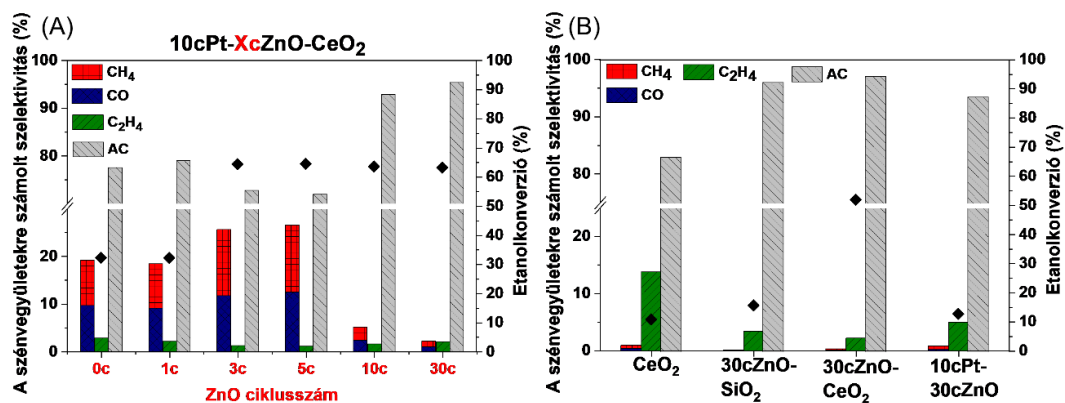
Ezzel szemben a 10cPt-30cZnO-CeO₂ mintában, bár a Zn 2p_{3/2} kötési energia továbbra is nagy (1022,2 eV), a Pt 4f_{7/2} kötési energia visszatér 71,6 eV-re. Ez a viselkedés a fémes Pt-jelleg részleges visszaállására utal, és arra enged következtetni, hogy a vastagabb ZnO-réteg (30 ciklus) korlátozza a közvetlen Pt–ZnO kölcsönhatást. Ennek oka lehet a Pt-nanorészecskék aggregációja vagy a Pt és a hordozó közötti térbeli

szeparáció. Utóbbi esetben a Pt valószínűleg a ZnO-réteg tetején növekszik, csökkentve érzékenységét az alatta lévő oxidszerkezet elektronikai sajátosságaira. A ZnO továbbra is oxidáltabb állapotban marad a cériával való tartós kölcsönhatás következtében.

5.4.3 Az etanolbontási reakció mechanizmusa Pt-ZnO-CeO₂ katalizátorokon

Az előállított Pt-ZnO-CeO₂/SiO₂ kompozitjainkat etanolbontási reakcióban vizsgáltuk 573 K hőmérsékleten. Ez a hőmérséklet már elegendő etanolkonverziót biztosított a dehidrogénezési és a dehidratálási útvonalon keletkező termékek megfigyelésére is. Ezeket a fentebb látható 3. és 4. egyenlet mutatja be. A 27/A. *ábra* a 10cPt-XcZnO-CeO₂/SiO₂ vékonyrétegű minták etanolbontási teljesítményét mutatja, ahol X a ZnO ALD-ciklusok számát jelöli. Összehasonlítás céljából CeO₂/SiO₂, 30cZnO-SiO₂, 30cZnO-CeO₂, valamint 10cPt-ZnO referenciamintákat is teszteltünk azonos reakciófeltételek mellett. Ezeket pedig a 27/B. *ábra* mutatja be.

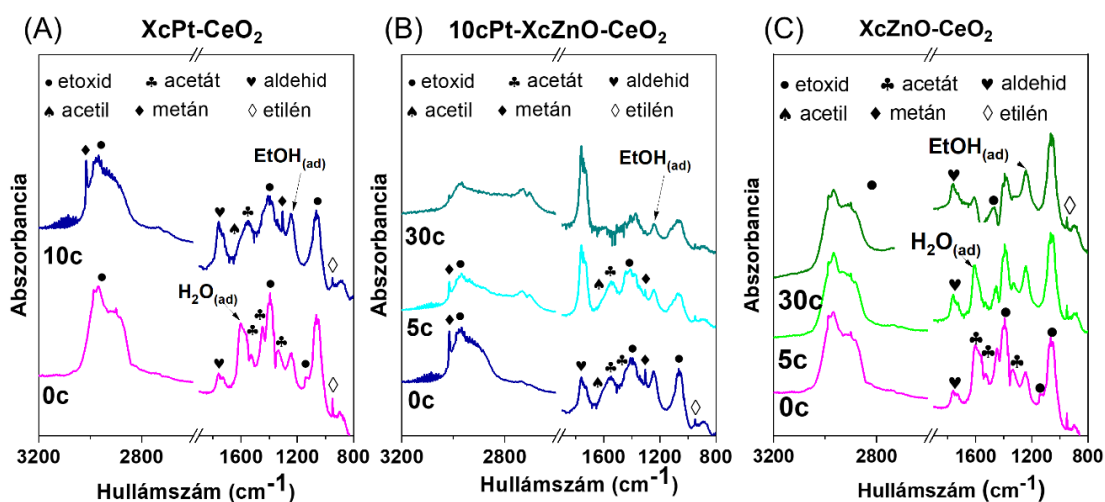
A reakció során CO, CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ és acetaldehid (AC) szénalapú termékek voltak kimutathatók. A reakcióútvonalak tisztább értelmezése érdekében három fő folyamatot követtünk nyomon. Az C₂H₄ szelektivitása a dehidratálási aktivitás indikátoraként szolgált, az acetaldehid-szelektivitás a dehidrogénezési reakciók mértékére utalt, míg a CO és CH₄ együttes szelektivitása a C-C kötés hasadásának valószínűségét jellemezte. Az egyszerűsített reakciótérképben a csak kismértékben lejátszódó mellékreakciókat, mint például a vízgáz-reakció (CO₂ képződés) vagy az etilén hidrogénezése, nem vettük figyelembe. Megjegyzendő, hogy a szelektivitási értékek nem minden esetben azonos konverzió mellett kerültek meghatározásra, ezért a katalizátorok közötti különbségek irányadó jellegűek és nem tekinthetők szigorúan azonos konverzió melletti összehasonlításnak.



27. ábra: Az ALD-vel szintetizált vékonyréteg minták katalitikus aktivitása az etanolbontási reakcióban, szakaszos üzemmódban, 573 K-en 14 órás teljes reakcióidőt követően: a) 10cPt-XcZnO-CeO₂-SiO₂, ahol X = 0, 1, 3, 5, 10 vagy 30 ZnO ALD-ciklus; b) a CeO₂-SiO₂; 30cZnO-SiO₂, 30cZnO-CeO₂, és 10cPt-30cZnO referenciaminták.

A katalitikus és XPS-vizsgálatok kiegészítéseként in-situ diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFTS) méréseket végeztünk a kiválasztott CeO₂, 10cPt-CeO₂, 5cZnO-CeO₂, 30cZnO-CeO₂, 10cPt-5cZnO-CeO₂ és 10cPt-30cZnO-CeO₂ mintákon, lehetővé téve az etanoladszorpció és a reakcióútvonalak tanulmányozását a különböző határfelületek esetén.

A kísérleteket 573 K hőmérsékleten végeztük, kezdetben folyamatos etanoláramban (N₂ vivőgázban) egy órán keresztül. Majd ezt követően, a batch-mód szimulálása érdekében, az etanol betáplálását megszüntettük, miközben a DRIFTS-cellát változatlan hőmérsékleten tartottuk további egy órán át. Ez a módszer egy zárt rendszert hozott létre, amelyben a köztitermékek és termékek akkumulálódni tudtak a katalizátor felületén, így jobban kimutathatóvá váltak. A kapott spektrumokat a 28. ábra mutatja.



28. ábra: In-situ DRIFTS spektrumok a felületen képződött termékekről etanolexpozíciót követően 573 K-en a a) XcPt-CeO₂, b) XcZnO-CeO₂, c) 10cPt-XcZnO-CeO₂ minta esetében, ahol X = 0; 5; 10; 30 ALD-ciklus.

A DRIFTS és a katalitikus tesztek eredményeinek kiértékelése és összevetése, a következő fejezetekben történik.

5.4.4 A Pt–CeO₂ határfelület szerepe

A 10cPt-0cZnO-CeO₂ minta egyértelműen demonstrálja a Pt–CeO₂ határfelület katalitikus szerepét az etanolbontási reakció során. Ebben az esetben az etanol konverziója 32%-ot ért el, a termékeloszlásban pedig az acetaldehid dominált, mellette azonban jelentős mennyiségben megjelent a szén-monoxid és a metán is. Ez arra utal, hogy a reakció során mind a dehidrogénezési, mind a C–C kötéshasadási útvonal aktív.

Ezzel szemben a Pt-mentes referencia CeO₂/SiO₂ minta, körülbelül kétszer kisebb aktivitást mutatott, és a termékprofil is jelentősen eltért. A 27/B ábrán látható módon az etilénképződés sokkal hangsúlyosabb volt, míg a CO és CH₄ csak nyomokban jelentek meg. Az irodalmi adatok szerint a CeO₂ önmagában is képes katalizálni az etanol dehidratálását etilénné, illetve a dehidrogénezést acetaldehiddé [182].

Az alkoholok dehidratálása általában olyan oxidokon megy végbe hatékonyan, amelyek kisméretű, nagy töltésű kationokat tartalmaznak, mivel ezek savassá teszik a felületet. A cérium-oxid esetében az etanol dehidratálása etilénné valószínűleg egy unimolekulás konjugált bázison keresztül lejátszódó elimináció, azaz E1cB-típusú mechanizmus szerint zajlik. Ez összhangban van a CeO₂ mérsékelt bázikus jellegével, valamint a Lewis-sav karakterű Ce⁴⁺ központok és a felületi oxigénhiányos helyek jelenlétével. A folyamat az etanol adszorpciójával és az O–H kötés hasításával kezdődik,

és eredményeként felületi etoxi-intermedier képződik. Ez a köztitermék β -hidrid elimináción megy keresztül, amely során egy bázikus oxigénhely egy protont von el tőle, és így karbanion-szerű átmeneti állapot alakul ki. Végül az etilén vízelimináció révén képződik, amelyet a CeO_2 redoxaktív felülete segít elő [208].

Ezt a reakcióutat az in-situ DRIFTS-mérések is alátámasztják, amelyek bizonyítékot szolgáltatnak az etoxid-intermedierek jelenlétére: a 2976, 2929 és 2898 cm^{-1} -en megjelenő IR-sávok a CH_3 - és CH_2 -csoportok aszimmetrikus és szimmetrikus nyújtórezgéseinek felelnek meg. Jellegzetes sávok jelentkeztek még 1065 és 1132 cm^{-1} -en, amelyek a mono- és bidentát etoxidok $\nu(\text{CC-O})$ nyújtási rezgéseikhez rendelhetők. Továbbá, a CH_3 -csoport aszimmetrikus ($\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$) és szimmetrikus ($\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$) deformációs rezgései is megfigyelhetők 1447 és 1390 cm^{-1} -en a 28/A ábrán [199,209–211]. Az etoxidcsoportok az etanol O–H kötésének heterolitikus hasadásával képződnek. Az adszorbeált molekuláris etanol $\delta(\text{OH})$ rezgése 1240 cm^{-1} -en azonosítható szintén a 28/A. ábrán. Az adszorpciót követően a protont egy bázikus hely fogadja, miközben az etoxid egy felületi fémközponthoz kötődik. Ezt a reakciót a 15. egyenlet mutatja be:

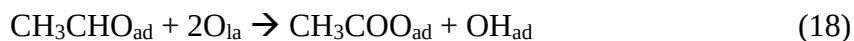


A 950 cm^{-1} -nél megjelenő éles csúcs, amely a gázfázisú etilén CH_2 -csoportjának síkra merőleges szimmetrikus (kilengő) rezgéseikhez rendelhető, valamint a $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ körül észlelt sáv, amely az adszorbeált vízhez köthető, tovább erősíti a dehidratálási reakcióút lehetőségét. Ez a mechanizmus, kémiai természetüktől függően, többféle oxidon is megfigyelhető, beleértve a CeO_2 -t és a ZnO -t is [212,213] Ezt a reakciót a 16. egyenlet mutatja be:



Acetátcsoporthoz tartozó jelző sávok is megfigyelhetők az $\text{as}(\text{OCO})$, $\text{as}(\text{CH}_3)$ és $\text{s}(\text{OCO})$ rezgéseknél 1557, ~ 1430 és 1333 cm^{-1} hullámszámoknál [210,211]. Ezek az etanol részleges oxidációjára utalnak aldehid közvetítésével, átmenetileg képződő acetyl (CH_3CO) intermediereken keresztül a hordozó oxigénjének részvételével [214,215]. Ezt bizonyítja egy gyenge aldehidsáv $\nu(\text{C=O})$ 1745 cm^{-1} -en [184,216], valamint a (17., 18. egyenletek):



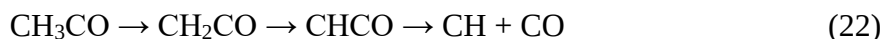


Ezek az eredmények azt támasztják alá, hogy a dehidratálás mellett a dehidrogénezési útvonal is lépésenkénti mechanizmusként működik: etanol $\rightarrow$ etoxid $\rightarrow$ acetaldehid $\rightarrow$ acetát, ahol az acetát a vizsgált körülmények között végső, nem reaktív termék. Megfigyelték, hogy az acetát csoportok ugyanazok voltak, függetlenül attól, hogy milyen fém (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru) volt az oxidhordozón. Ez arra utal, hogy az acetát csoportok képződése a fém-oxidon megy végbe [214]. Bizonyos katalizátor-összetétel és kísérleti körülmények mellett az acetát átalakulhat acetonná, míg magasabb hőmérsékleten CH_4 és CO képződésével bomolhat le, vagy további oxidációval karbonátcsoportokat hozhat létre. Irodalmi adatok szerint az aceton képződhet az acetát aldolkondenzációján keresztül, illetve acetilcsoportok (CH_3CO) és metilcsoportok reakciója révén is [199,215].

A Pt-CeO₂ rendszerben megfigyelt fokozott aktivitás legvalószínűbb oka a fém-oxid határfelület együttes hatása. Az XPS-analízis azt mutatta, hogy az O₂-H₂ előkezelés után a cérium-oxid redukáltsági foka jelentősen megnőtt. A $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+}+\text{Ce}^{4+})$ arány 40,1%-ra emelkedett a Pt-CeO₂ mintában, szemben a CeO₂/SiO₂ esetében mért 12,0%-kal. Ez a különbség annak tulajdonítható, hogy a platina elősegíti a hidrogén átvándorlás jelenségét, amely oxigénvakanciákat hoz létre [49,50]. Ezek a vakanciák segítik a redoxfolyamatokat, például a hidrogénelvonást és a C-C kötés hasítását, ami hozzájárul az acetaldehid, valamint a CO és CH_4 fokozott képződéséhez.

E mechanizmus további bizonyítékát szintén az in-situ DRIFTS mérések szolgáltatják, amelyek a gázfázisú CH_4 -ra (1305 és 3016 cm^{-1}) jellemző sávokat, valamint a gázfázisú CO-t (2143 cm^{-1} , nem ábrázolva) is kimutatták. Az összesített spektrum hasonló maradt a CeO₂ esetén mérthez. Az etoxid- és acetát-intermedierek változatlanul dominánsak voltak, míg a Pt/CeO₂ rendszerben az aldehidjel lényegesen erősebbnek bizonyult, ahogy a 28/A ábrán látható. Az adszorbeált acetaldehid metánná és szén-monoxiddá alakulhat a C-C kötés hasadásával. A DFT-számítások szerint azonban a C-H kötés hasítása, acetilcsoportok képződésével kísérve, energetikailag kedvezőbb útvonal. Ezt tovább erősíti az a kísérleti megfigyelés, hogy különböző fémfelületeken az acetil-intermedier képződését annak $\nu(\text{CO})$ rezgésével sikerült kimutatni 1610 cm^{-1} -en [217]. Ezen eredmények alapján, egyes szerzők azt javasolták, hogy az acetilképződés és

a C–C kötés hasítása egymást követően, az alábbi reakciólépések során megy végbe (19., 20., 21., 22. egyenlet):



Az acetil-intermedier további bomlása a C–C kötés hasításán keresztül megy végbe, amely során adszorbeált CH₃- és CO képződik [218]. Az acetil C–C kötésének hasítását a különböző átmenetifém-felületek jelentősen elősegítik [219], és a keletkező CH₃-spécieszek hidrogénezése metánképződéshez vezet. Mivel az acetil a felületen rövid élettartamú intermedier, kimutatása nem egyszerű. Jelen esetben a 28/A ábrán, a Pt/CeO₂ rendszeren a 1610 cm⁻¹ környékén megjelenő jól látható váll jelezi a jelenlétét.

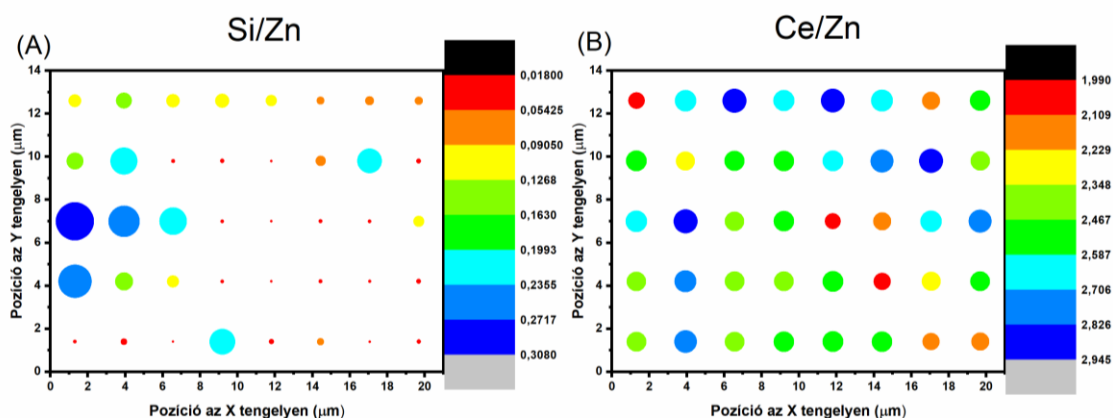
Az 1 ALD ciklusban felvitt ZnO-t tartalmazó minta (10cPt-1cZnO-CeO₂) aktivitása és termékeloszlása nagyon hasonló volt a Pt/CeO₂ rendszeréhez, a 27/A. ábrán. Ez arra utal, hogy ilyen kicsi ZnO borítottság mellett a cérium-oxid felülete nagyrészt hozzáférhető marad, és a Pt–CeO₂ határfelületi környezet lényegében változatlanul fennmarad. Ugyanakkor a platina koncentrációja az 1 ciklus ZnO-ot tartalmazó mintában kisebb volt, mint a tiszta Pt/CeO₂ esetében, mint az a korábbi 24. ábrán is látható. Ez magyarázhatja az ebben az esetben tapasztalt enyhén nagyobb acetaldehid-szelektivitást.

5.4.5 A ZnO-CeO₂ határfelület szerepe

A 3 ALD-ciklusban felvitt ZnO jelentős mértékben növelte az etanolra számított konverziót, amely körülbelül 60%-ot ért el. Ezzel párhuzamosan nőtt a C1 termékek szelektivitása, míg az acetaldehid-képződés a Pt/CeO₂ rendszerhez képest csökkent. Ezek a tendenciák arra utalnak, hogy bár a platina nagy része továbbra is érintkezik a CeO₂ felületével, a leválasztott ZnO elkezd részt venni a reakciókörnyezet kialakításában. Így létrejön egy Pt–ZnO–CeO₂ hármas határfelület, amely katalitikusan együttműködő rendszert alkot. Figyelemre méltó, hogy a ZnO további felvitele már nem eredményezett arányos növekedést a rendszer katalitikus aktivitásában.

A ZnO önálló katalitikus hozzájárulását a 30cZnO/SiO₂ katalizátorral vizsgáltuk. Ez a 27/B ábrán látható. Ez a minta lényegesen kisebb etanol-átalakítást mutatott, és

szinte kizárólag acetaldehidet termelt. Ez a viselkedés megerősíti, hogy a tiszta ZnO nem segíti elő a C–C kötés hasítását. Valószínűleg kevés savas jellegű felületi hidroxilcsoporttal rendelkezik, amely ugyanakkor szükséges lenne a nagy etilén-szelektivitáshoz [150]. Fontos azonban kiemelni, hogy a ZnO SiO₂ felületére történő leválasztása korlátozott: az EDS elemtérképezés egyenetlen és szórványos ZnO-bevonatot mutatott a szilícium-dioxid lapkán 30 ciklus ZnO leválasztását követően, ami feltehetően annak kis fajlagos felületével magyarázható. Ez a 29/A. ábrán látható. Ezzel szemben a ZnO nukleációja a CeO₂ felületen gyorsabb és homogénebb. Az SEM–EDS eredmények körülbelül tízszer nagyobb Zn atom koncentrációt mutattak a CeO₂ felületén, mint a szilícium-dioxid lapkán, mint a 29./B ábrán is látható. Bár ez a depozíciós különbség kétségtelenül hatással van a teljes konverzióra, a termék-szelektivitási mintázat önmagában is informatív, és megerősíti azt a következtetést, hogy a ZnO egymaga nem felelős a megfigyelt változásokért.



29. ábra: A cink jelintenzitás térbeli eloszlása (a) SiO₂ hordozón és (b) a forgatva bevonás módszerrel felvitt CeO₂-réteggel bevont SiO₂ hordozón, 30 cikluson át végzett ZnO leválasztást követően, SEM–EDS módszerrel meghatározva. A színskálák a Zn intenzitásának normalizált értékeit jelölik.

A cink–cérium kölcsönhatások elkülönített vizsgálatára egy 30cZnO–CeO₂ kontroll mintát is teszteltünk azonos reakciófeltételek mellett, ami a 27/B. ábrán látható. Ez a minta több mint 50%-os etanol konverziót mutatott, ami arra utal, hogy a ZnO és a CeO₂ kombinációja előnyös az aktivitás fokozásában. Ez a szinergikus hatás a határfelületeken kialakuló hibákkal magyarázható. Eszerint a Zn²⁺ ($r \approx 0,74 \text{ Å}$), mint egy kisebb kétértékű kation, részben helyettesítheti a Ce⁴⁺-t ($r \approx 0,97 \text{ Å}$) a cérium-oxid rácsában, oxigénhibahelyek képződését idézve elő a töltésemlegesség fenntartása

érdekében. Minden ilyen helyettesítési esemény lokális töltésegyensúly-eltolódást okoz, amelyet O^{2-} anionok eltávolítása kompenzál. Ezzel megnövelve a Ce^{3+} koncentrációt és az oxigénmobilitást a ZnO–CeO₂ kompozitban [220]. A ZnO által kiváltott, a cérium oxidációs számában történő „hangolást” XPS-mérések is megerősítették. Az előkezelés után a $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ arány a tiszta CeO₂/SiO₂ esetében mért 12,0%-ról 23,1%-ra nőtt a 3cZnO-CeO₂ katalizátor esetében. Emellett a ZnO-CeO₂-ban a Zn 2p kötési energia nagyobb értékre tolódott a ZnO/SiO₂ mintához képest (a 3/2 Zn 2p komponens esetében 1021,8-ról 1022,1 eV-ra), ami arra utal, hogy a ZnO-rács oxigént von el a cérium-oxidból.

A diffúz reflexiós FTIR vizsgálatok kimutatták, hogy a ZnO alkalmazása módosította a termékeloszlást. A ZnO-CeO₂ rendszeren az etoxid-intermedierek továbbra is jelen voltak, azonban az acetátképződés jelentősen visszaszorult, különösen nagyobb ZnO tartalom mellett. A felületen történő aldehid-felhalmozódás valamivel hangsúlyosabb lett. Ez arra utal, hogy a ZnO elősegíti a dehidrogénezést anélkül, hogy támogatná az aldehid további oxidációját acetáttá. A dehidratálási termékek, a H₂O és a C₂H₄, koncentrációja a ZnO mennyiségének növekedésével jelentősen csökkent.

5.4.6 A Pt-ZnO-CeO₂ határfelület szerepe

Bár a ZnO–CeO₂ határfelület hozzájárult az etanol bontásához azáltal, hogy javította a katalizátor általános reakcióképességét, nem mutatott aktivitást a C–C kötés hasításában a 27/B. ábra alapján. A cink–cérium határfelületek nagy aktivitását az alkoholok dehidrogénezésében a szakirodalom is kiemeli [221]. A 10cPt-3cZnO-CeO₂ rendszerben a 10cPt-CeO₂-hoz vagy a ZnO-CeO₂-hoz képest tapasztalt nagyobb CO- és metán-szelektivitás egyértelműen a Pt/ZnO/CeO₂ hármas határfelület sajátos hatására utal. Az XPS-eredmények szerint Pt jelenlétében tovább nőtt az oxigénmobilitás: az oxidációs–redukciós előkezelést követően a $Ce^{3+}/(Ce^{3+}+Ce^{4+})$ arány a 10cPt-3cZnO-CeO₂ katalizátor esetében 27,6%-ra emelkedett. Míg a ZnO–CeO₂ határfelület alapvetően meghatározza a nagyobb etanol-átalakítást, a platina tovább fokozza a hatást. Alkalmazása az átalakulást ~50%-ról (ZnO/CeO₂) ~60%-ra növeli a hármas rendszerben. E hatás közvetlen értékelésére a 3cZnO-CeO₂ és a 10cPt-3cZnO-CeO₂ teljesítményét hasonlítottuk össze azonos körülmények között. A Pt hozzáadása nemcsak az etanolkonverziót növelte, hanem a CO- és CH₄-képződést is jelentősen fokozta.

A hármas határfelület jelenlétében úgy tűnik, hogy az egyszer már kialakult acetaldehid könnyebben alakul át C_1 -termékekké a mozgékonyabb felületi oxigénekkel való kölcsönhatások révén. A CH_3CHO és a C_2H_4 oxidionokkal reagálva CO_2 -t és H_2O -t képezhet. Hasonló viselkedést figyeltek meg $ZnO-Co/CeO_2$ rendszerben is, ahol a ZnO elősegítette a kobalt oxidációját ($Co^0 \rightarrow Co^{2+}$), és a felesleges oxigén átadása a CO és CH_x molekulák CO_2 -dá történő tovább oxidálásához vezetett [222]. Rendszerünkben azonban a Pt oxidációs állapota nem változott, amit a $10cPt-CeO_2$ és a $10cPt-3cZnO-CeO_2$ minták azonos Pt 4f kötési energiái is megerősítenek. Ez arra utal, hogy a Pt elegendő atomos hidrogént biztosít a CH_x fragmentumok teljes oxidációjának megakadályozásához, így a teljes helyett részleges oxidáció, azaz $C-C$ kötés hasadása történhet.

Az in-situ DRIFTS mérések eredményei jelentősen megváltoztak a platina beépítését és a $Pt-ZnO-CeO_2$ fázis kialakulását követően a $10cPt-5cZnO-CeO_2$ rendszerben a 28/C. ábrán látható módon. Az etoxidsávok erősen lecsökkentek, ami a reakció gyors lefutására utal. Az acetátsávok intenzitása szintén mérséklődött, miközben az aldehidre jellemző jelek felerősödtek, beleértve a 1745 cm^{-1} -en megjelenő karakterisztikus $\nu(C=O)$ sávot is. A gyenge 1604 cm^{-1} -es $\nu(C=O)$ rezgés egy további acetil-intermedier jelenlétére utal. Hasonló spektrális mintázatot figyeltek meg a $Pt/CeZrO_2$ rendszeren és oxidhordozóra vitt ródium esetében is [44,223]. Statikus (nem áramlásos) körülmények között metán is képződött CO és CO_2 mellett. Mindez arra utal, hogy a hármas $Pt-ZnO-CeO_2$ határfelület jelenlétében az aldehid oxidációja acetáttá gátolt, így az aldehidből származó acetil-intermedierek $C-C$ kötés hasadáson mehetnek keresztül, ami összhangban áll a katalitikus vizsgálatokkal. Ezeket a reakciókat a 16–18. egyenlet, az eredményeit pedig a 27/A. ábra mutatja be.

A $Pt-ZnO-CeO_2$ rendszerben a karbonátokra jellemző csúcsok (1409 és 1377 cm^{-1}) is jóval hangsúlyosabbak voltak 28/C. ábrán. Ezek a sávok ugyan minden spektrumban megjelennek, de más esetekben többnyire eltakarták őket az erős etoxid adszorpciók (8a, 8b. ábra). A karbonátcsoportok valószínűleg a 573 K -en képződő CO_2 stabilizációjából származnak a bázikus $CeO_2/ZnO-CeO_2$ helyeken. Emiatt átmeneti megjelenésük kevésbé érzékelhető a katalitikus mérésekben, a gázfázisban csupán minimális CO_2 -t észleltünk [224].

5.4.7 A $Pt-ZnO$ határfelület szerepe

Tíz ALD-ciklusnyi ZnO felvitele esetén a szelektivitás ismét eltolódik, és az acetaldehid válik a domináns terméké, mint azt a 27/A. *ábra* is szemlélteti. Ez a trendfordulás a felületi környezet jelentős megváltozását jelzi. A további bontási utak gátlása arra utal, hogy a hármás Pt/ZnO/CeO₂ határfelület nagyrészt megszűnik, és a katalizátor felületét ekkor már túlnyomórészt a ZnO-ra leválasztott Pt nanorészecskék uralják. Ezt az értelmezést az ICP–MS adatok is igazolják, amelyek arra utalnak, hogy ezen a ponton a ZnO telíti a cérium-oxid felületét. A platina így kiszorul a cérium-oxidról, és a nukleáció nagyrészt a ZnO réteg felületén megy végbe. További információt szolgáltat az XPS analízis. A Pt 4f kötési energia 71,6 eV-ról (Pt/CeO₂) 71,9 eV-ra nő a 10cPt-10cZnO-CeO₂ mintában, ami arra utal, hogy a Pt oxidálódik a ZnO-al érintkezve. Ez a változás a Pt elektronsűrűségének csökkenését jelzi, ami gyengítheti a C–C kötéshasítási képességét, és ezáltal csökkenti a mélyebb bontási utak aktivitását.

Mindazonáltal a 10cPt-10cZnO-CeO₂ mintában kimutatott kisebb mennyiségű CH₄ és CO arra utal, hogy a Pt–CeO₂ határfelület ebben az esetben még nem szűnt meg teljesen. Erre a 27/A. *ábra* alapján következtethetünk. Ezzel szemben a 10cPt-30cZnO-CeO₂ rendszerénél, a 30 ZnO-ciklus valószínűleg már folytonos réteget képez, teljesen elválasztva a platinát a cérium-oxidtól. Ezt a szerkezeti változást az XPS-mérések is alátámasztják, amelyek szerint a 30cZnO-t tartalmazó mintákban már nem mutatható ki cériumhoz kapcsolható jel. Ez megerősíti, hogy a CeO₂ a külső felületen nem hozzáférhető. Ennek következtében ebben a mintában a C₁-termékek képződése a legkisebb. Ezzel összhangban a referencia 10cPt-30cZnO katalizátor is kis konverziót és kismértékű C–C hasítási képességet mutatott 27/B. *ábra* szerint.

Az in-situ DRIFTS-mérések során az etoxidjelek eltűnése, hasonlóan a hármás rendszerhez, a felületi intermedierek felgyorsult fogyását jelzi. Acetát-intermediereket nem detektáltunk, miközben az aldehidekre jellemző erős 1745 cm⁻¹-es $\nu(\text{C}=\text{O})$ rezgés és a 2830–2695 cm⁻¹ tartományba eső jellegzetes C–H nyúlási sávok felerősödtek. 30 ZnO ciklus után, amikor már túlnyomórészt ZnO–Pt határfelületek vannak jelen, a detektálható metán mennyisége a katalitikus eredményeinkkel összhangban csökken. Ez a C–C hasítási útvonal gyengébb aktivitására utal. A TEM, ICP–MS, XPS, DRIFTS és katalitikus vizsgálatok kombinálásával felállítottunk egy mechanizmust a CeO₂ felületre 30 ALD-ciklusban növesztett ZnO, majd az arra 10 ALD-ciklussal leválasztott platina kialakulására.

6 Összefoglalás

A doktori disszertációm elkészítése során átmenetifém-oxidok, valamint fém-oxid/platina kompozitok atomi rétegleválasztással történő előállításával foglalkoztam. Célunk a heterogén katalízis különböző területein alkalmazható új katalizátorok fejlesztése és átfogó jellemzése volt, különös tekintettel a fém–oxid rétegek kialakítására és ezek katalitikus tulajdonságokra gyakorolt hatására. Az ALD módszer egyedülálló előnye, hogy nagy pontossággal teszi lehetővé vékony, egyenletes rétegek létrehozását, akár bonyolult geometriájú, nagy fajlagos felületű hordozókon. Ezen módszer segítségével különböző fém-oxidokat, például ZnO, TiO₂ és Al₂O₃ állítottam elő, majd egyes esetekben ezek felületére ALD-vel platina nanorészecskéket választottam le. Az így létrehozott katalizátorok lehetőséget nyújtottak a fém-oxid és fém-oxid/nemesfém határfelületek szerepének célzott vizsgálatára, valamint a katalitikus aktivitás, szelektivitás vagy mérgeztűrés finomhangolására különböző reakciókban.

Eredményeink azt mutatják, hogy az atomi rétegleválasztás (ALD) kiemelkedően alkalmas technika jól diszpergált, egyenletes méreteloszlású platinarészecskék előállítására mind szénpapír, mind pedig titán-dioxid réteggel bevont szénpapír hordozókon. Kísérleti megközelítésünkben a platinát és a TiO₂-ot is közvetlenül ALD-szintézissel választottuk le. A folyamat így teljes mértékben mellőzte a kötőanyagok alkalmazását, amely a katalizátor szerkezeti és elektrokémiai tulajdonságainak megőrzése szempontjából különösen előnyös. A létrehozott elektródok morfológiáját és kristályszerkezetét nagyfelbontású mikroszkópos és röntgendiffrakciós módszerekkel részletesen jellemeztük. Az elektrokatalitikus metanoxidációs aktivitást ciklikus voltammetriás mérésekkel vizsgáltuk, amely lehetőséget adott az elektrokémiai fajlagos felület, a tömegspecifikus aktivitás, valamint a reakciókinetikai jellemzők meghatározására. Az ALD-technológia egyik legnagyobb előnye, hogy lehetővé teszi rendkívül kisméretű, szűk szemcseméret-eloszlású nanorészecskék reprodukálható és pontos előállítását, ami közvetlenül hozzájárul a katalizátor kiemelkedő aktivitásához. Méréseink igazolták, hogy a titán-dioxid bevonattal ellátott szénpapír gázdiffúziós rétegen elhelyezett platinarészecskék nagy elektrokémiai fajlagos felülettel és kiemelkedő tömegspecifikus aktivitással rendelkeznek. Utóbbi érték egy nagyságrenddel meghaladta a hagyományos nedves kémiai úton előállított referencia Pt-katalizátorét. Ezen túlmenően, a mért i_f/i_b arány jelentős növekedése nagyobb metanoxidációs aktivitást és jobb mérgeztűrést mutat. Mindezek alapján a vizsgált ALD-alapú

előállítási módszer nemcsak a platina nanorészecskék kiváló diszpergáltságát és méretkontrollját biztosítja, hanem ígéretes alternatív megoldást nyújt nagy aktivitású és mérgeztűrő MOR katalizátorok fejlesztéséhez közvetlen metanolos tüzelőanyag-cellákban való alkalmazásra.

Ezt követően az atomi rétegleválasztás módszerét sikeresen alkalmaztuk makropórusos poliHIPE gyöngyök 3D felületi funkcionizálására. Ebben az esetben a technika egyik fő előnye, hogy lehetővé tette a leválasztott rétegek atomi léptékű vastagságának pontos szabályozását a PH szerkezet üregeinek belső felületén. Az így előállított fém-oxid/PH gyöngyök sikeres szintézisét TGA, SEM, EDS, XRD, TEM és XPS vizsgálatokkal igazoltuk. A módszerek kombinált alkalmazásával kimutattuk, hogy mind az ALD-ciklusok száma, mind az adagolási idő befolyásolja a kapott fémoxidrétegek tömegét, vastagságát és kristályossági fokát a PAAM alapú PH szerkezetben. A termogravimetriás vizsgálatok szerint a TiO_2 -tartalom, ciklusszámtól függően 2–19 m/m%-nak, míg a ZnO és Al_2O_3 esetében körülbelül 26, illetve 16 m/m%-nak adódott. A SEM-eredmények alapján a PH-k makropórusos morfológiáját az ALD-folyamat nem változtatta meg, noha egyes esetekben a reakció hőmérséklete elérte a 250°C-ot. Az EDS-vizsgálatok azt mutatták, hogy a fém-oxid rétegek a PAAM–PH gyöngyök belső és külső felületein egyaránt kialakultak. A transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok néhány nanométer vastagságú rétegeket mutattak ki a PH belső, nagy felületű pórusain, melyek vastagsága TiO_2 esetében $11,3 \pm 3$ és 40 ± 9 nm, míg ZnO és Al_2O_3 esetében 31 ± 6 és 74 ± 28 nm volt. A TEM és XRD kombinált mérései vastagságfüggő kristályosodási viselkedést mutattak. A TiO_2 nanorétegek 50 és 100 ALD ciklusnál amorf szerkezetben váltak le, míg 250 ciklusnál szemikristályos, 500 ciklus esetében pedig kristályos titanát keletkezett. Al_2O_3 esetében a vizsgált feltételek mellett nem detektáltunk kristályos fázist, míg a cink-oxidot kristályos wurtzit szerkezetben sikerült előállítani. A kvalitatív XPS vizsgálatok megerősítették a bevonatok kémiai összetételét az adott oxidfázisokra jellemző állapotok, mint például a $\text{Ti}^{4+}/\text{TiO}_2$, $\text{Zn}^{2+}/\text{ZnO}$, $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_2\text{O}_3$, azonosításával. Az XPS mélységi profilozás a TiO_2 –PH mintában igazolta, hogy a TiO_2 réteg kizárólag az üregek felszínén képződött, és a prekursor-molekulák nem hatoltak be a PAAM belső fázisába. A titán-dioxiddal borított PH gyöngyök gyakorlati hasznosítását a biszfenol-A fotokatalitikus oxidációján keresztül demonstráltuk, ahol az oxidáció határfoka lényegesen jobb volt, mint amit a hagyományos Pickering-módszerrel előállított titanát–PH kompozit gyöngyök esetében

tapasztaltunk. Az atomi rétegleválasztás és az emulziótemplált makropórusos szerkezetek kombinációja lehetőséget nyit olyan nanokompozitok létrehozására, amelyek jól definiált és könnyen hozzáférhető fém-oxid rétegekkel rendelkeznek. Fontos azonban hangsúlyozni, hogy a funkcionizálás lehetősége nem korlátozódik a jelen munkában bemutatott TiO_2 , ZnO vagy Al_2O_3 –PAAM–PH rendszerekre, hanem univerzális módszernek tekinthető nagy fajlagos felületű struktúrák módosítására.

Végül pedig bemutattuk, hogy az atomi rétegleválasztás hatékony és precíz módszer fém-oxid/fém határfelületek atomi pontosságú kialakítására, amely lehetővé teszi a katalizátorok tulajdonságainak finomhangolását. A ZnO felületi lefedettségének szisztematikus változtatásával célzottan módosítottuk a Pt-hordozó kölcsönhatást, ami közvetlen hatással volt a Pt diszpergáltságára, elektronszerkezetére, valamint az etanolbontási reakció során megfigyelt katalitikus aktivitására és szelektivitására. A legnagyobb konverziót és C–C kötés-hasítási aktivitást közepes ZnO fedettségéknél értük el, amikor optimális Pt– ZnO – CeO_2 határfelületek alakult ki. Túl nagy mennyiségű ZnO leválasztása csökkentette a szelektivitást, mivel elzárta a CeO_2 felületét. Ekkor a Pt csak a ZnO -n tudott növekedni, ezáltal csökkentve a katalizátor képességét a rövidebb szénláncú termékek előállítására. A hagyományos katalizátor előállítási módszerekkel szemben az ALD lehetőséget biztosít a rétegvastagság és összetétel atomi szintű szabályozására, így reprodukálható módon, egyenletes bevonatok hozhatók létre még összetett geometriájú hordozókon is. Ez a precizitás tette lehetővé jól definiált Pt– ZnO – CeO_2 határfelületek kialakítását, ahol a szerkezeti és elektronikus hatások elkülöníthetők a részecskeméret és a katalizátor diszperzitásának befolyásától. Az a képesség, hogy az ALD segítségével szabályozhatók a felületi tulajdonságok, az oxigénhibahelyek koncentrációja és a fémek nukleációs viselkedése, jól mutatja a módszer sokoldalúságát a katalizátorok tervezett előállításában.

7 Summary:

In my doctoral research, heterogeneous catalytic systems based on transition metal oxides and metal-oxide/noble-metal composites were prepared and comprehensively characterized using atomic layer deposition (ALD). Our goal was to demonstrate the controlled fabrication of well-defined oxide and metal-oxide interfaces and the investigation of their influence on catalytic performance in electrochemical, photocatalytic, and thermocatalytic reactions. A key advantage of ALD is the atomic-scale control of layer thickness and composition, enabling the reproducible formation of uniform coatings on complex, high-surface-area substrates.

First, platinum nanoparticles and TiO_2 interlayers were deposited directly by ALD onto conductive carbon paper substrates to produce binder-free electrocatalysts for methanol oxidation in direct liquid fuel cells. High-resolution electron microscopy and X-ray diffraction confirmed uniform nanoparticle distribution and controlled nanostructure formation. Electrochemical characterization by cyclic voltammetry showed that ALD produces highly dispersed Pt nanoparticles with narrow size distribution and large electrochemically active surface area on both bare and TiO_2 -coated carbon paper. The TiO_2 interlayer significantly enhanced catalytic performance and CO tolerance. The mass-specific activity exceeded that of conventionally prepared reference Pt catalysts by approximately one order of magnitude, while the increased forward/backward peak current ratio indicated improved methanol oxidation efficiency and poisoning resistance. Moreover, the catalysts exhibited improved long-term stability and maintained their activity after repeated cycles, confirming that ALD is an effective method for producing binder-free, durable electrocatalysts directly on electrode surfaces for direct methanol fuel cell applications.

In the second part of my work, within the framework of an international cooperation, ALD was successfully applied to the three-dimensional surface functionalization of macroporous polyHIPE polymer beads. The method enabled atomic-scale thickness control of conformal oxide layers within the internal pore network. TiO_2 , ZnO , and Al_2O_3 coatings were deposited and verified by combined TGA, SEM, EDS, XRD, TEM, and XPS analyses. The oxide content and layer thickness were found to depend systematically on both ALD cycle number and precursor exposure time. Thermogravimetric measurements indicated oxide loadings of approximately 2–19 wt%

for TiO_2 (cycle-dependent), and about 26 wt% and 16 wt% for ZnO and Al_2O_3 , respectively. Electron microscopy confirmed that the macroporous morphology of the polymer template was preserved even at deposition temperatures up to 250 °C. Elemental mapping demonstrated oxide formation on both the internal and external surfaces of the porous beads. Transmission electron microscopy revealed conformal nanolayers with thicknesses of 11–40 nm for TiO_2 and 31–74 nm for ZnO and Al_2O_3 . Thickness-dependent crystallization behavior was observed: TiO_2 layers were amorphous at low cycle numbers, semicrystalline at intermediate thickness, and crystalline at high cycle numbers, whereas Al_2O_3 remained amorphous and ZnO formed crystalline wurtzite structures. XPS depth profiling confirmed that oxide formation was restricted to pore surfaces and that precursor molecules did not penetrate the polymer bulk phase. The practical applicability of TiO_2 -coated polyHIPE beads was demonstrated in the photocatalytic degradation of bisphenol A under UV irradiation where significantly faster degradation kinetics for the ALD modified samples compared to the uncoated polymer supports. The photocatalytic efficiency could be systematically tuned by varying the oxide type and thickness, allowing me to correlate the surface chemistry and charge-transfer properties with the overall degradation performance. These results demonstrate that ALD is a powerful technique for producing porous hybrid photocatalysts with well controlled surface functionality and superior reactivity.

In the final stage of my research, atomic-scale interface engineering was applied to Pt/CeO_2 and Pt/ZnO/CeO_2 catalysts for thermocatalytic ethanol decomposition. Systematic variation of ZnO surface coverage by ALD enabled controlled modification of metal–support interactions. We found that platinum growth on CeO_2 follows a nucleation aggregation mechanism, where small clusters form and coalesce into nanoparticles as the number of cycles increases. XPS analyses revealed that ZnO deposition modified the surface chemistry of CeO_2 , inducing partial reduction of Ce^{4+} to Ce^{3+} and promoting strong metal–support interactions. Catalytic measurements demonstrated that intermediate ZnO coverage produced the highest ethanol conversion and C–C bond cleavage activity due to the formation of optimal Pt–ZnO–CeO_2 interfacial structures. Excessive ZnO deposition reduced selectivity by blocking CeO_2 surface sites and forcing Pt nucleation exclusively on ZnO , thereby suppressing pathways leading to shorter-chain products. An intermediate ZnO coverage provides the most favorable balance between strong interfacial interactions and accessible active sites. Compared to

conventional catalyst preparation methods, ALD provided atomic-level control over layer thickness and composition, enabling reproducible formation of uniform coatings on complex supports and allowing structural and electronic effects to be separated from particle size and dispersion influences.

8 Tézispontjaim

T1. Igazoltuk, hogy az atomi rétegleválasztás módszerrel kötőanyag mentes Pt- és Pt/TiO₂-alapú elektrokatalizátorok állíthatók elő szénpapír hordozón, amelyek kiemelkedő elektrokatalitikus aktivitással rendelkeznek a metanoxidációs reakcióban.

Megállapítottuk, hogy az atomi réteg leválasztás alkalmas módszer platina nanorészecskék jól elosztott előállítására szénpapír és titanát bevonatos szénpapír hordozón, ahol mind a platinát, mind a TiO₂-t közvetlenül ALD segítségével választottuk le, mindezt bármilyen ragasztó vagy ionomer felhasználása nélkül. Vizsgáltuk az így előállított elektródok morfológiáját és kristályszerkezetét, és megállapítottuk az elektrokatalitikus tulajdonságaikat, valamint a metanol-oxidációs aktivitásukat ciklikus voltammetriás mérések segítségével.

Kimutattuk, hogy a TiO₂ bevonat jelenléte jelentős hatással van a platina leválasztási hatékonyságára, diszpergáltságára és katalitikus működésére, valamint csökkenti a CO-intermedierek okozta mérgezést, ami különösen fontos a DMFC-k anódreakcióiban. Az új katalizátor elektrokémiai aktív felülete tömegaktivitása egy nagyságrenddel meghaladta a hagyományos nedves kémiai módszerrel szintetizált referencia katalizátorét. Továbbá az if/ib arány növekedése, 0,69-ről 0,78-ra jobb metanol-oxidációs tulajdonságokra enged következtetni. Emiatt és a kedvezőbb előállítási költségeik miatt az oxid hordozós platina katalizátorok alternatívát jelenthetnek a jelenleg is használt Pt/Ru ötvözet katalizátorokkal szemben.

T2. Szabályozott rétegvastagságú fém-oxid/poliHIPE kompozitokat állítottunk elő atomi rétegleválasztásos módszerrel.

Elsőként mutattuk be, hogy a nagy fajlagos felületű akrilamid alapú poliHIPE (polymerized high internal phase emulsion) gyöngyök felületére ALD alkalmazásával, a pórusok teljes felületét beborító, nanométer pontossággal szabályozott vastagságú oxidrétegek (TiO₂, ZnO, Al₂O₃) vihetők fel. Megfelelően alkalmazva, az ALD módszer lehetővé tette a fém-oxid bevonatok vastagságának pontos szabályozását a poliHIPE mátrix teljes felületén, lehetővé téve az oxid fázis teljes hozzáférhetőségét és így a reakciókban való felhasználatóságát. A poliHIPE mátrixra felvitt oxidok mennyisége

körülbelül 2-19 m/m% között van TiO_2 esetében, és körülbelül 26 és 16 m/m% ZnO és Al_2O_3 esetében.

T3. Igazoltuk az ALD-vel előállított fém-oxid/poliHIPE kompozitok fotokatalitikus aktivitását biszfenol A lebontásában.

Bebizonyítottuk, hogy az ALD-vel kialakított TiO_2 -poliHIPE kompozit fotokatalitikus aktivitása nagyságrenddel kedvezőbb a hagyományos Pickering-módszerrel készült kompozitokhoz képest. A biszfenol A (BPA) vizes közegben történő fotokatalitikus oxidációja során az ALD- TiO_2 kompozit, ugyanannyi idő alatt mintegy ~5-ször több BPA lebontására volt képes. Ez egyértelműen igazolja, hogy a homogén, folytonos oxidbevonat és az ebből fakadó jó hozzáférhetőség kulcsszerepet játszik a hatékony fotokatalitikus működésben.

T4. Platina/cink-oxid/cérium-oxid katalizátorokat állítottunk elő atomi rétegleválasztásos módszerrel.

ALD segítségével előállítottunk CeO_2/Pt és $\text{CeO}_2/\text{ZnO}/\text{Pt}$ katalizátorokat szilícium hordozón. TEM és ICP-MS vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a leválasztott platina mennyisége és nanorészecskemérete szorosan összefügg az ALD ciklusszámmal és a hordozó felületi állapotával. XPS eredményeink kimutatták a $\text{Pt}-\text{CeO}_2$ és $\text{Pt}-\text{ZnO}$ határfelületek kialakulását, és feltárták ezek hatását a Pt oxidációs állapotára és a $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ arányra.

T5. Feltártuk a cink-oxid rétegvastagság szerepét a platina leválasztásában és növekedési mechanizmusában.

Megállapítottuk, hogy a nem folytonos cink-oxid bevonatok (3–5 ciklus) gátolják a platina felületi nukleációját. A ZnO kis szigetei elfoglalják azokat az oxigénhiányos hibahelyeket, amelyeken a platina prekursor elsőként adszorbeálódna. 10 ciklus felett azonban a ZnO réteg folytonosabbá válik, így a platina újra nagyobb mennyiségben választható le. Eredményeink újszerű magyarázatot adnak a Pt és ZnO konkurens nukleációjára CeO_2 felületen, és új információkkal szolgálnak a nanorészecske növekedés mechanizmusáról.

T6. Feltártuk a $\text{Pt}/\text{ZnO}/\text{CeO}_2$ határfelületek katalitikus szerepét az etanolbontási reakció mechanizmusában.

Az 573 K hőmérsékleten végzett etanolbontási kísérletekkel bizonyítottuk, hogy a ZnO rétegvastagsága döntően meghatározza a Pt–ZnO–CeO₂ határfelületek kialakulását és azok katalitikus viselkedését. Alacsony ZnO borítottság mellett (3–5 ciklus) a hármass határfelület kialakulása több mint kétszeresére növelte az etanolkonverziót és fokozta a C₁ termékek (pl. CH₄, CO) szelektivitását. Magas ZnO borítottság (30 ciklus) esetén a felületet már túlnyomórészt Pt/ZnO határfelületek uralták, amelyek gyengítették a C–C kötés hasítási képességet, és lecsökkentették a CH₄ és CO képződését. Az in-situ DRIFTS vizsgálatok kimutatták, hogy Pt–ZnO felületeken az acetát intermedierek képződése gátolt, miközben az aldehid intermedierek váltak dominánsá. Ezek az eredmények egyértelműen igazolják, hogy a precízen szabályozott határfelületek döntő szerepet játszanak az etanolbontási reakció útvonalainak és szelektivitásának meghatározásában.

9 A doktori értekezés alapját képző közlemények

1. Binder-Free Construction of a Methanol Tolerant Pt/TiO₂/Carbon Paper Anode by Atomic Layer Deposition

Gergő Ballai, Tamás Gyenes, Henrik Haspel, Livia Vásárhelyi, Imre Szent, Dániel Sebők, Zoltán Kónya and Ákos Kukovecz

Catalysts 11.2 (2021): 154. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal11020154>

IF: 4,0

2. Highly Porous Polymer Beads Coated with Nanometer-Thick Metal Oxide Films for Photocatalytic Oxidation of Bisphenol A

Gergő Ballai, Tomaž Kotnik, Matjaž Finsgar, Albin Pintar, Zoltán Kónya, András Sápi, and Sebastijan Kovacič

ACS Applied Nano Materials 6.21 (2023): 20089-20098. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c03891>

IF: 5,5

3. Interface Engineering of Pt–ZnO–CeO₂ by Atomic Layer Deposition for Advanced Applications

Anastasiia Efremova, Gergő Ballai, Ákos Szamosvölgyi, Imre Szent, Bence Kutus, János Kiss, András Sápi, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

Materials & Design 263 (2026) 115640 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2026.115640>

IF: 7,9

10 A doktori értekezéshez kapcsolódó konferencia részvételek

1. Fotokatalizátor Előállítását Atomi Rétegleválasztásos Módszerrel

Ballai Gergő

Kémiai Előadói Napok (KEN), magyar nyelvű előadás, Szeged, 2021. Október 26-27.

2. Szén-dioxid Elektrokémiai Redukciója Redukált Réz- és Réz-cink-oxid Katalizátorokon

Ballai Gergő, Gyenes Tamás, Haspel Henrik, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán

A Magyar Tudományos Akadémia Analitikai és Környezeti Kémiai Bizottságának 10. Környezetkémiai Szimpóziuma, magyar nyelvű előadás, Siófok, 2022. szeptember 29-30.

3. Methanol Oxidation Catalyst by Atomic Layer Deposition

Gergő Ballai, Tamás Gyenes, Henrik Haspel, Livia Vásárhelyi, Imre Szent, Dániel Sebők, Ákos Kukovecz, Zoltán Kónya

27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, angol nyelvű előadás, Szeged, November 22-23, 2021

4. Preparation of Photocatalysts by Atomic Layer Deposition.

Ballai Gergő, Kedves Zsolt, Pap Zsolt, Sápi András, Sebastijan Kovacic, Kukovecz Ákos, Kónya Zoltán

27th International Symposium on Analytical and Environmental Problems, angol nyelvű poszter, Szeged, November 22-23, 2021

11 Köszönetnyilvánítás

Elsősorban szeretném megköszönni a témavezetőimnek *Dr. Sági Andrásnak* és *Dr. Haspel Henriknek*, hogy a doktori értekezésem elkészítése alatt végig segítettek, támogattak és rengeteg jó tanáccsal láttak el. Szeretném továbbá megköszönni *Prof. Dr. Kónya Zoltán* tanszékvezetőnek és *Prof. Dr. Kukovecz Ákos* intézményvezetőnek, hogy a kutatásaimat az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken végezhettem.

Külön köszönettel tartozom *Dr. Szeiti Imrének* és *Dr. Anastasiia Efremovának* a rengeteg szakmai támogatásért és biztatásért, amit tőlük kaptam. Ezek nélkül ez a dolgozat nem készültetett volna el.

Hálásan köszönöm *Dr. Sebastijan Kovačič-nak*, hogy a disszertációm elkészítése során lehetőséget biztosított számomra egy nemzetközi együttműködésben való részvételre, amelynek keretében számos új szakmai ismerettel és tapasztalattal gazdagodhattam.

Köszönöm a hallgatóimnak, *Rácz Bencének*, *Gyenes Tamásnak* és *Papp Sándor Jánosnak*, a kísérleti munkák elvégzésében játszott szerepüket, még ha ezek közül nem is minden került be végül a dolgozatomba.

Köszönet illeti korábbi és jelenlegi „nanolaboros” irodatársaimat és barátaimat a mindennapi támogatásért, segítségért és a kellemes munkahelyi légkörért, amely nagymértékben hozzájárult a dolgozat elkészüléséhez. Külön kiemelném *Dr. Stumpfne Dr. Vásárhelyi Líviát* és *Dr. Bélteky Pétert*, akik barátságukkal támogattak ezen a rögzös úton.

Hálásan köszönöm *Nagy László* volt, valamint *Sándor Zita* és *Czirok Fanni* jelenlegi tanszéki mérnökök, a segítségét, amit az egyes rendszerek építése és mérések során nyújtottak. Továbbá szeretnék köszönetet mondani az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi volt és jelenlegi munkatársának, akik bármilyen formában hozzájárultak a munkám eredményességéhez.

Végezetül köszönöm a családomnak, a szüleimnek, de legfőképpen a feleségemnek a szeretetet, támogatást és türelmet, amivel körülvettek, hogy biztattak és tartották bennem a lelket akkor is, amikor úgy éreztem, hogy ez a disszertáció soha nem fog elkészülni.

12 Irodalomjegyzék:

- [1] V.B. Aleskovskii, Stoichiometry and Synthesis of Solid Compounds, Nauka 142 pp (1976).
- [2] A.A. Malygin, V.E. Drozd, A.A. Malkov, V.M. Smirnov, From V. B. Aleskovskii's "framework" Hypothesis to the Method of Molecular Layering/Atomic Layer Deposition, Chem. Vap. Depos. 21 (2015) 216–240.
- [3] M.L.H. Anthony C. Jones, Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications, RSCPublishing, 2009.
- [4] T. Suntola, J. Antson, METHOD FOR PRODUCING COMPOUND THIN FILMS United States Patent (19), Geothermics 14 (1977) 595–599.
- [5] B.J. Oneill, D.H.K. Jackson, J. Lee, C. Canlas, P.C. Stair, C.L. Marshall, J.W. Elam, T.F. Kuech, J.A. Dumesic, G.W. Huber, Catalyst design with atomic layer deposition, ACS Catal. 5 (2015) 1804–1825.
- [6] G. Ballai, T. Gyenes, H. Haspel, L. Vásárhelyi, I. Szent, D. Sebők, Z. Kónya, Á. Kukovecz, Binder-free construction of a methanol tolerant pt/tio2/carbon paper anode by atomic layer deposition, Catalysts 11 (2021) 1–10.
- [7] M. Leskelä, M. Ritala, ALD precursor chemistry: evolution and future challenges, J. Phys. IV JP 9 pt 2 (1999).
- [8] R.K. Kanjolia, Design and Development of ALD Precursors for Microelectronics, ECS Meet. Abstr. MA2008-02 (2008) 1885–1885.
- [9] M. Leskelä, M. Ritala, Atomic layer deposition (ALD): From precursors to thin film structures, Thin Solid Films 409 (2002) 138–146.
- [10] R.L. Puurunen, Growth per cycle in atomic layer deposition: A theoretical model, Chem. Vap. Depos. 9 (2003) 249–257.
- [11] I. Tezsevin, J.H. Deijkers, M.J.M. Merks, W.M.M. Kessels, T.E. Sandoval, A.J.M. Mackus, The Consequences of Random Sequential Adsorption for the Precursor Packing and Growth-Per-Cycle of Atomic Layer Deposition Processes, J. Phys. Chem. Lett. 15 (2024) 7496–7501.
- [12] T. Suntola, Surface chemistry of materials deposition at atomic layer level, Appl. Surf. Sci. 100–101 (1996) 391–398.

- [13] L. Niinistö, J. Päiväsaari, J. Niinistö, M. Putkonen, M. Nieminen, Advanced electronic and optoelectronic materials by atomic layer deposition: An overview with special emphasis on recent progress in processing of high-k dielectrics and other oxide materials, *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 201 (2004) 1443–1452.
- [14] K.B. Chung, C.N. Whang, H.S. Chang, D.W. Moon, M.-H. Cho, Initial nucleation and growth of atomic layer deposited HfO₂ gate dielectric layers on Si surfaces with the various surface conditions using in situ medium energy ion scattering analysis, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 25 (2007) 141–147.
- [15] R.L. Puurunen, W. Vandervorst, Island growth as a growth mode in atomic layer deposition: A phenomenological model, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 7686–7695.
- [16] L. Vitos, A. V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár, The surface energy of metals, *Surf. Sci.* 411 (1998) 186–202.
- [17] H. Xu, P. Reunchan, S. Ouyang, H. Tong, N. Umezawa, T. Kako, J. Ye, Anatase TiO₂ single crystals exposed with high-reactive {111} facets toward efficient H₂ evolution, *Chem. Mater.* 25 (2013) 405–411.
- [18] N. Cheng, Y. Shao, J. Liu, X. Sun, Electrocatalysts by atomic layer deposition for fuel cell applications, *Nano Energy* 29 (2016) 220–242.
- [19] A.J.M. MacKus, M.A. Verheijen, N. Leick, A.A. Bol, W.M.M. Kessels, Influence of oxygen exposure on the nucleation of platinum atomic layer deposition: Consequences for film growth, nanopatterning, and nanoparticle synthesis, *Chem. Mater.* 25 (2013) 1905–1911.
- [20] S.K. Karuturi, L. Liu, L.T. Su, Y. Zhao, H.J. Fan, X. Ge, S. He, A.T.I. Yoong, Kinetics of stop-flow atomic layer deposition for high aspect ratio template filling through photonic band gap measurements, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 14843–14848.
- [21] T. Suntola, Atomic layer epitaxy, *Mater. Sci. Reports* 4 (1989) 261–312.
- [22] H.C.M. Knoop, Y. Huang, B. MacKenzie, T.R. Sharp, C.J. Hodson, M. Bourke, *Atomic Layer Deposition for Semiconductors*, Springer, 2015. [https://doi.org/169–171](https://doi.org/169-171).
- [23] S.A. Kääriäinen T., Cameron D., Kääriäinen M.-L., *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications*, 2nd ed., Scrivener

Publishing, Wiley, 2016.

- [24] M. Ritala, J. Niinistö, Industrial Applications of Atomic Layer Deposition, ECS Trans. 25 (2009) 641–652.
- [25] J.A. Van Delft, D. Garcia-Alonso, W.M.M. Kessels, Atomic layer deposition for photovoltaics: Applications and prospects for solar cell manufacturing, Semicond. Sci. Technol. 27 (2012).
- [26] L. Cao, J. Lu, Atomic-scale engineering of metal-oxide interfaces for advanced catalysis using atomic layer deposition, Catal. Sci. Technol. 10 (2020) 2695–2710.
- [27] H. Wang, J. Lu, Atomic layer deposition: A gas phase route to bottom-up precise synthesis of heterogeneous catalyst, Wuli Huaxue Xuebao/ Acta Phys. - Chim. Sin. 34 (2018) 1321–1333.
- [28] N.K.R. Eswar, S.A. Singh, J. Heo, Atomic layer deposited photocatalysts: Comprehensive review on viable fabrication routes and reactor design approaches for photo-mediated redox reactions, J. Mater. Chem. A 7 (2019) 17703–17734.
- [29] C. Wang, L. Hu, Y. Lin, K. Poeppelmeier, P. Stair, L. Marks, Controllable ALD synthesis of platinum nanoparticles by tuning different synthesis parameters, J. Phys. D. Appl. Phys. 50 (2017).
- [30] V.C. Anitha, R. Zazpe, M. Krbal, J.E. Yoo, H. Sopha, J. Prikryl, G. Cha, S. Slang, P. Schmuki, J.M. Macak, Anodic TiO₂ nanotubes decorated by Pt nanoparticles using ALD: An efficient electrocatalyst for methanol oxidation, J. Catal. 365 (2018) 86–93.
- [31] J.C. Védrine, Heterogeneous catalysis on metal oxides, Catalysts 7 (2017).
- [32] J. Liu, R. Burciaga, S. Tang, S. Ding, H. Ran, W. Zhao, G. Wang, Z. Zhuang, L. Xie, Z. Lyu, Y. Lin, A. Du, A. Yuan, J. Fu, B. Song, J. Zhu, Z. Sun, X. Jin, Z.Y. Huo, B. Shen, M. Shen, Y. Cao, Y. Zhou, Y. Jiang, D. Zhu, M. Sun, X. Wu, C. Qin, Z. Jiang, O. Metin, C.J. Thambiliyagodage, J.J. Lv, Q. Li, H. Wu, Z. Wu, J.C.H. Lam, G. Gao, C. Li, M. Luo, Y. Jiang, X. Wang, J. Li, M. Liu, R. Lin, H. Ren, B. Han, Y. Jing, W. Zhu, Heterogeneous catalysis for the environment, Innov. Mater. 2 (2024) 1–42.
- [33] N. Erfani, L. Baharudin, M. Watson, Recent advances and intensifications in Haber-Bosch ammonia synthesis process, Chem. Eng. Process. - Process Intensif.

- [34] F.S. Xiao, G. Pang, T. Ji, X. Meng, W. Pang, R. Xu, Catalytic cracking activity and physicochemical properties of REY zeolite mixed with kaolin clay treated by hydrothermal hot pressing method, *Appl. Catal. A, Gen.* 133 (1995) 305–320.
- [35] J. Wisniak, The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes, *Educ. Quim.* 21 (2010) 60–69.
- [36] I.E. Achouri, N. Abatzoglou, C. Fauteux-Lefebvre, N. Braid, Diesel steam reforming: Comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation, *Catal. Today* 207 (2013) 13–20.
- [37] M.A.C. and J.M. Rodríguez-Izquierdo, Application of the sol-gel methods to catalyst preparation, *J. Non. Cryst. Solids* 147 (1992) 724–738.
- [38] F.S. Gerhard Ertl, Helmut Knozinger, A. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., 2008.
- [39] B. Zhang, Y. Qin, Interface Tailoring of Heterogeneous Catalysts by Atomic Layer Deposition, *ACS Catal.* 8 (2018) 10064–10081.
- [40] J.A. Singh, N. Yang, S.F. Bent, Nanoengineering heterogeneous catalysts by atomic layer deposition, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 8 (2017) 41–62.
- [41] S. Aranifard, S.C. Ammal, A. Heyden, On the importance of metal-oxide interface sites for the water-gas shift reaction over Pt/CeO₂ catalysts, *J. Catal.* 309 (2014) 314–324.
- [42] J.A. Rodríguez, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez, Water gas shift reaction on Cu and Au nanoparticles supported on CeO₂(111) and ZnO(0001): Intrinsic activity and importance of support interactions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 1329–1332.
- [43] I. Szenti, A. Efremova, J. Kiss, A. Sápi, L. Óvári, G. Halasi, U. Haselmann, Z. Zhang, J. Morales-Vidal, K. Baán, Á. Kukovecz, N. López, Z. Kónya, Pt/MnO Interface Induced Defects for High Reverse Water Gas Shift Activity, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 63 (2024).
- [44] S.M. de Lima, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst, *J. Catal.* 257 (2008) 356–368.

- [45] X. Liu, S. Jia, M. Yang, Y. Tang, Y. Wen, S. Chu, J. Wang, B. Shan, R. Chen, Activation of subnanometric Pt on Cu-modified CeO₂ via redox-coupled atomic layer deposition for CO oxidation, *Nat. Commun.* 11 (2020).
- [46] A.S. Malik, H. Bali, F. Czirok, Á. Szamosvölgyi, G. Halasi, A. Efremova, B. Šmíd, A. Sápi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Turning CO₂ to CH₄ and CO over CeO₂ and MCF-17 supported Pt, Ru and Rh nanoclusters – Influence of nanostructure morphology, supporting materials and operating conditions, *Fuel* 326 (2022).
- [47] A. Efremova, I. Szent, J. Kiss, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, K. Baán, L. Olivi, G. Varga, Z. Fogarassy, B. Pécz, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Nature of the Pt-Cobalt-Oxide surface interaction and its role in the CO₂ Methanation, *Appl. Surf. Sci.* 571 (2022) 0–10.
- [48] O. Al-Aqtash, F. Farkas, A. Sápi, I. Szent, T. Boldizsár, K.B. Ábrahámné, Á. Kukovecz, Z. Kónya, Differently shaped Al₂O₃-based Pd catalysts loaded catalytic converter for novel non-road mobile machinery exhaust systems, *React. Kinet. Mech. Catal.* 136 (2023) 149–161.
- [49] N. Brun, S. Ungureanu, H. Deleuze, R. Backov, Hybrid foams, colloids and beyond: From design to applications, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 771–788.
- [50] M.V. Ganduglia-Pirovano, The non-innocent role of cerium oxide in heterogeneous catalysis: A theoretical perspective, *Catal. Today* 253 (2015) 20–32.
- [51] A. Sepúlveda-Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez-Reinoso, Promoting effect of ceria on the gas phase hydrogenation of crotonaldehyde over platinum catalysts, *J. Catal.* 178 (1998) 649–657.
- [52] J.C. Védrine, Metal Oxides in Heterogeneous Oxidation Catalysis: State of the Art and Challenges for a More Sustainable World, *ChemSusChem* 12 (2019) 577–588.
- [53] P.N.X. Vo, N. Le-Phuc, T. V. Tran, P.T. Ngo, T.N. Luong, Oxidative regeneration study of spent V₂O₅ catalyst from sulfuric acid manufacture, *React. Kinet. Mech. Catal.* 125 (2018) 887–900.
- [54] J. Gustafson, O. Balmes, C. Zhang, M. Shipilin, A. Schaefer, B. Hagman, L.R. Merte, N.M. Martin, P.A. Carlsson, M. Jankowski, E.J. Crumlin, E. Lundgren, The Role of Oxides in Catalytic CO Oxidation over Rhodium and Palladium, *ACS*

- Catal. 8 (2018) 4438–4445.
- [55] H. Zhang, J. Chen, X. Han, Y. Pan, Z. Hao, S. Tang, X. Zi, Z. Zhang, P. Gao, M. Li, J. Lv, X. Ma, High-Performance Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts for CO₂ Hydrogenation to Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 63 (2024) 6210–6221.
 - [56] A. Wang, W. Quan, H. Zhang, H. Li, S. Yang, Heterogeneous ZnO-containing catalysts for efficient biodiesel production, *RSC Adv.* 11 (2021) 20465–20478.
 - [57] H. Idriss, Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts, *Platin. Met. Rev.* 48 (2004) 105–115.
 - [58] P. Fornasiero, G. Balducci, J. Kašpar, S. Meriani, R. Di Monte, M. Graziani, Metal-loaded CeO₂-ZrO₂ solid solutions as innovative catalysts for automotive catalytic converters, *Catal. Today* 29 (1996) 47–52.
 - [59] C. Yang, Y. Lu, L. Zhang, Z. Kong, T. Yang, L. Tao, Y. Zou, S. Wang, Defect Engineering on CeO₂-Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Applications, *Small Struct.* 2 (2021) 2100058.
 - [60] J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, Improved metal-support interaction in Pt/CeO₂-SiO₂ catalysts after zinc addition, *J. Catal.* 210 (2002) 127–136.
 - [61] T. Montini, M. Melchionna, M. Monai, P. Fornasiero, Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5987–6041.
 - [62] S.Y. Lee, S.J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 1761–1769.
 - [63] A. Miyoshi, S. Nishioka, K. Maeda, Water Splitting on Rutile TiO₂-Based Photocatalysts, *Chem. - A Eur. J.* 24 (2018) 18204–18219.
 - [64] L. ALEMANY, L. LIETTI, N. FERLAZZO, P. FORZATTI, G. BUSCA, E. GIAMELLO, F. BREGANI, Reactivity and Physicochemical Characterization of V₂O₅-WO₃/TiO₂ De-NO_x Catalysts, *J. Catal.* 155 (1995) 117–130.
 - [65] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, S.C. Pillai, Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 25 (2015) 1–29.
 - [66] R. Saravanan, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, Comparative study on

- photocatalytic activity of ZnO prepared by different methods, *J. Mol. Liq.* 181 (2013) 133–141.
- [67] B.H. Qingqing Li, Lianpeng Song, Zhong Liang, Mingzi Sun, Tong Wu, and C.-H.Y. Feng Luo, Yaping Du, A Review on CeO₂-Based Electrocatalyst and Photocatalyst in Energy Conversion.pdf, *Adv. Energy Sustain. Res.* (2021).
- [68] Y. Wang, M. Mohamedi, Hierarchically organized nanostructured TiO₂/Pt on microfibrous carbon paper substrate for ethanol fuel cell reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 22796–22804.
- [69] W. Luo, Q. Zhang, J. Zhang, E. Moioli, K. Zhao, A. Züttel, Electrochemical reconstruction of ZnO for selective reduction of CO₂ to CO, *Appl. Catal. B Environ.* 273 (2020) 119060.
- [70] H. Sun, M. Nie, Z. Xue, J. Luo, Y. Tang, Q. Li, L. Teng, T. Gao, K. Xu, Study on the simple synthesis and hydrogen evolution reaction of nanosized ZnO coated MoS₂, *Mater. Chem. Phys.* 262 (2021) 124279.
- [71] V. Hung, A. Tran, S.C. Lims, N. Anwar, M. Ahmed, N. Iram, V. Kumar, P. V Pham, Atomic layer deposition of metal and metal oxides: Mechanisms, challenges, and future prospects, *J. Alloys Compd.* 1041 (2025) 183864.
- [72] H.K. Chung, S.O. Won, Y. Park, J.S. Kim, T.J. Park, S.K. Kim, Atomic-layer deposition of TiO₂ thin films with a thermally stable (CpMe₅)Ti(OMe)₃ precursor, *Appl. Surf. Sci.* 550 (2021) 149381.
- [73] J.A. Phys, Influence of oxygen-rich and zinc-rich conditions on donor and acceptor states and conductivity mechanism of ZnO films grown by ALD — Experimental studies Influence of oxygen-rich and zinc-rich conditions on donor and acceptor states and conductivity mech, 075104 (2020).
- [74] S. Park, J. Lee, J.S. Jang, H. Rhu, H. Yu, B.Y. You, C.S. Kim, K.J. Kim, Y.J. Cho, S. Baik, W. Lee, In situ control of oxygen vacancies in TiO₂ by atomic layer deposition for resistive switching devices, 24 (2013).
- [75] W.R. Grove, XXIV. On voltaic series and the combination of gases by platinum, London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci. 14 (1839) 127–130.
- [76] W.R. Grove, On a gaseous voltaic battery, *J. Franklin Inst.* 35 (1843) 277–280.
- [77] B.C. Ong, S.K. Kamarudin, S. Basri, Direct liquid fuel cells: A review, *Int. J.*

Hydrogen Energy (2017).

- [78] M. Mansor, S.N. Timmiati, K.L. Lim, W.Y. Wong, S.K. Kamarudin, N.H. Nazirah Kamarudin, Recent progress of anode catalysts and their support materials for methanol electrooxidation reaction, *Int. J. Hydrogen Energy* (2019).
- [79] M. Saurat, S. Bringezu, Platinum group metal flows of Europe, part I: Global supply, use in industry, and shifting of environmental impacts, *J. Ind. Ecol.* 12 (2008) 754–767.
- [80] W. Chrzanowski, A. Wieckowski, Surface structure effects in platinum/ruthenium methanol oxidation electrocatalysis, *Langmuir* 14 (1998) 1967–1970.
- [81] F. Kadirgan, B. Beden, J.M. Leger, C. Lamy, Synergistic effect in the electrocatalytic oxidation of methanol on platinum+palladium alloy electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 125 (1981) 89–103.
- [82] J. Xu, X. Liu, Y. Chen, Y. Zhou, T. Lu, Y. Tang, Platinum-Cobalt alloy networks for methanol oxidation electrocatalysis, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 23659–23667.
- [83] S.M.J. Zaidi, M.A. Rauf, *Fuel cell fundamentals*, 2009. <https://doi.org/1-6>.
- [84] H. Hua, C. Hu, Z. Zha, H. Liu, X. Xie, Y. Xi, Pt nanoparticles supported on submicrometer-sized TiO₂ spheres for effective methanol and ethanol oxidation, *Electrochim. Acta* 105 (2013) 130–136.
- [85] N. Abdullah, S.K. Kamarudin, Titanium dioxide in fuel cell technology: An overview, *J. Power Sources* (2015).
- [86] K. Lasch, L. Jörissen, J. Garche, Effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum-ruthenium, *J. Power Sources* 84 (1999) 225–230.
- [87] H. Yang, Y. Chen, Y. Qin, Application of atomic layer deposition in fabricating high-efficiency electrocatalysts, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 227–241.
- [88] J. Deng, J. Zhang, J. Chen, Y. Luo, Y. Chen, Y. Xue, G. Wang, R. Wang, Fabrication of layered porous TiO₂/carbon fiber paper decorated by Pt nanoparticles using atomic layer deposition for efficient methanol electro-oxidation, *J. Electroanal. Chem.* 148 (2020) 114468.
- [89] A.L. Stepanov, A.N. Golubev, S.I. Nikitin, Y.N. Osin, A review on the fabrication

- and properties of platinum nanoparticles, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 38 (2014) 160–175.
- [90] M.A. Islam, M.A.K. Bhuiya, M.S. Islam, A Review on Chemical Synthesis Process of Platinum Nanoparticles, *Asia Pacific J. Energy Environ.* 1 (2014) 101–114.
- [91] M. Bodner, H.R. García, T. Steenberg, C. Terkelsen, S.M. Alfaro, G.S. Avcioglu, A. Vassiliev, S. Primdahl, H.A. Hjuler, Enabling industrial production of electrodes by use of slot-die coating for HT-PEM fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy* 44 (2019) 12793–12801.
- [92] H. Ren, Y. Teng, X. Meng, D. Fang, H. Huang, J. Geng, Z. Shao, Ionomer network of catalyst layers for proton exchange membrane fuel cell, *J. Power Sources* 506 (2021) 230186.
- [93] R.D. Morgan, J.L. Haan, R.I. Masel, Effects of Nafion loading in anode catalyst inks on the miniature direct formic acid fuel cell, *J. Power Sources* 195 (2010) 6405–6410.
- [94] G. Sasikumar, J.W. Ihm, H. Ryu, Optimum Nafion content in PEM fuel cell electrodes, *Electrochim. Acta* 50 (2004) 601–605.
- [95] H. Ren, X. Meng, Y. Lin, X. Li, Z. Shao, Surface enrichment of ionomer in fuel cell catalyst layer prepared using slot-die coating method, *J. Power Sources* 580 (2023) 233399.
- [96] H.C. Tu, W.L. Wang, C.C. Wan, Y.Y. Wang, Novel method for the synthesis of hydrophobic Pt-Ru nanoparticles and its application to preparing a Nafion-free anode for the direct methanol fuel cell, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 15988–15993.
- [97] L. Xing, J. Jia, Y. Wang, B. Zhang, S. Dong, Pt modified TiO₂ nanotubes electrode: Preparation and electrocatalytic application for methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* (2010).
- [98] C. Te Hsieh, D.Y. Tzou, M.T. Jiang, Methanol electro-oxidation on Pt nanocatalysts prepared by atomic layer deposition, *J. Electroanal. Chem.* 794 (2017) 139–147.
- [99] R. Manoharan, J.B. Goodenough, Methanol oxidation in acid on ordered NiTi, *J. Mater. Chem.* 2 (1992) 875–887.
- [100] A.M. Hofstead-Duffy, D.J. Chen, S.G. Sun, Y.J. Tong, Origin of the current peak

- of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: A revisit to the current ratio criterion, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5205–5208.
- [101] D.Y. Chung, K.J. Lee, Y.E. Sung, Methanol electro-oxidation on the Pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 9028–9035.
- [102] P. Pichat, *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Potential*, 2016.
- [103] S. Jurjevec, G. Žerjav, A. Pintar, E. Žagar, S. Kovačič, Tunable poly(aryleneethynylene) networks prepared by emulsion templating for visible-light-driven photocatalysis, *Catal. Today* 361 (2021) 146–151.
- [104] K. Maeda, K. Domen, Photocatalytic water splitting: Recent progress and future challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2655–2661.
- [105] S. Kohtani, A. Kawashima, H. Miyabe, Stereoselective Organic Reactions in Heterogeneous Semiconductor Photocatalysis, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–6.
- [106] T. Kong, Y. Jiang, Y. Xiong, Photocatalytic CO₂ conversion: What can we learn from conventional CO: Xhydrogenation?, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 6579–6591.
- [107] G. Ballai, T. Kotnik, M. Finšgar, A. Pintar, Z. Kónya, A. Sági, S. Kovačič, Highly Porous Polymer Beads Coated with Nanometer-Thick Metal Oxide Films for Photocatalytic Oxidation of Bisphenol A, *ACS Appl. Nano Mater.* 6 (2023) 20089–20098.
- [108] D. Šorm, J. Brus, A. Pintar, J. Sedláček, S. Kovačič, Hierarchically Porous Polyacetylene Networks: Adsorptive Photocatalysts for Efficient Bisphenol A Removal from Water, *ACS Polym. Au* 4 (2024) 420–427.
- [109] D. Wu, F. Xu, B. Sun, R. Fu, H. He, K. Matyjaszewski, Design and preparation of porous polymers, *Chem. Rev.* 112 (2012) 3959–4015.
- [110] R. Poupart, D. Grande, B. Carbonnier, B. Le Droumaguet, Porous polymers and metallic nanoparticles: A hybrid wedding as a robust method toward efficient supported catalytic systems, *Prog. Polym. Sci.* 96 (2019) 21–42.
- [111] L. Chen, D. Rende, L.S. Schadler, R. Ozisik, Polymer nanocomposite foams, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 3837–3850.

- [112] L. Peponi, D. Puglia, L. Torre, L. Valentini, J.M. Kenny, Processing of nanostructured polymers and advanced polymeric based nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R Reports* 85 (2014) 1–46.
- [113] S. Moon, J.Q. Kim, B.Q. Kim, J. Chae, S.Q. Choi, Processable Composites with Extreme Material Capacities: Toward Designer High Internal Phase Emulsions and Foams †, *Chem. Mater.* 32 (2020) 4838–4854.
- [114] N.R. Cameron, D.C. Sherrington, High Internal Phase Emulsions (HIPEs) - Structure, Properties and Use in Polymer Preparation, *Adv. Polym. Sci.* 126 (1996) 162–214.
- [115] C. Stubenrauch, A. Menner, A. Bismarck, W. Drenckhan, Emulsion and Foam Templating—Promising Routes to Tailor-Made Porous Polymers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 57 (2018) 10024–10032.
- [116] R. Foudazi, HIPEs to PolyHIPEs, *React. Funct. Polym.* 164 (2021) 104917.
- [117] S. Matsumura, A.R. Hlil, C. Lepiller, J. Gaudet, D. Guay, Z. Shi, S. Holdcroft, A.S. Hay, Stability and Utility of Pyridyl Disulfide Functionality in RAFT and Conventional Radical Polymerizations, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 46 (2008) 7207–7224.
- [118] M.S. Silverstein, Emulsion-templated porous polymers: A retrospective perspective, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 304–320.
- [119] E.E.B. Brown, S.J. Woltornist, D.H. Adamson, PolyHIPE foams from pristine graphene: Strong, porous, and electrically conductive materials templated by a 2D surfactant, *J. Colloid Interface Sci.* 580 (2020) 700–708.
- [120] N. Cohen, D.C. Samoocha, D. David, M.S. Silverstein, Carbon nanotubes in emulsion-templated porous polymers: Polymer nanoparticles, sulfonation, and conductivity, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 51 (2013) 4369–4377.
- [121] C.L. Recio-Colmenares, D. Ortiz-Rios, J.B. Pelayo-Vázquez, E.D. Moreno-Medrano, J. Arratia-Quijada, J.R. Torres-Lubian, S.T. Huerta-Marcial, J.D. Mota-Morales, M.G. Pérez-García, Polystyrene Macroporous Magnetic Nanocomposites Synthesized through Deep Eutectic Solvent-in-Oil High Internal Phase Emulsions and Fe₃O₄ Nanoparticles for Oil Sorption, *ACS Omega* 7 (2022) 21763–21774.
- [122] S. Kovačič, N.B. Matsko, G. Ferk, C. Slugovc, Macroporous

- poly(dicyclopentadiene) $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposite foams by high internal phase emulsion templating, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 7971–7978.
- [123] T. Zhang, H. Cao, H. Gui, Z. Xu, Y. Zhao, Microphase-separated, magnetic macroporous polymers with amphiphilic swelling from emulsion templating, *Polym. Chem.* 13 (2022) 1090–1097.
- [124] G. Horvat, T. Kotnik, K. Žvab, Ž. Knez, Z. Novak, S. Kovačič, Silica aerogel-filled polymer foams by emulsion-templating: One-pot synthesis, hierarchical architecture and thermal conductivity, *Chem. Eng. J.* 450 (2022).
- [125] A. Rizvi, R.K.M. Chu, C.B. Park, Scalable Fabrication of Thermally Insulating Mechanically Resilient Hierarchically Porous Polymer Foams, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 38410–38417.
- [126] D. Kim, H. Kim, J.Y. Chang, Designing Internal Hierarchical Porous Networks in Polymer Monoliths that Exhibit Rapid Removal and Photocatalytic Degradation of Aromatic Pollutants, *Small* 16 (2020) 1–11.
- [127] R. Yeşil, S. Çetinkaya, $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{p}(\text{DCPD})\text{HIPE}$ nanocomposites as an efficient catalyst for oxidative degradation of phenol, *J. Nanoparticle Res.* 22 (2020).
- [128] N.Z. Kovačič, S.; Mazaj, M.; Ješelnik, M.; Pahovnik, D.; Žagar, E.; Slugovc, C.; Logar, Synthesis and Catalytic Performance of Hierarchically Porous, *Macromol. Rapid Commun.* 36 (2015) 1605–1611.
- [129] N. Vrtovec, S. Jurjevec, N. Zabukovec Logar, M. Mazaj, S. Kovačič, Metal Oxide-Derived MOF-74 Polymer Composites through Pickering Emulsion-Templating: Interfacial Recrystallization, Hierarchical Architectures, and CO_2 Capture Performances, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (2023) 18354–18361.
- [130] J. Zhu, L. Wu, Z. Bu, S. Jie, B.G. Li, Polyethylenimine-Grafted HKUST-Type MOF/PolyHIPE Porous Composites (PEI@PGD-H) as Highly Efficient CO_2 Adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 4257–4266.
- [131] M. Mazaj, M. Bjelica, E. Žagar, N.Z. Logar, S. Kovačič, Zeolite Nanocrystals Embedded in Microcellular Carbon Foam as a High-Performance CO_2 Capture Adsorbent with Energy-Saving Regeneration Properties, *ChemSusChem* 13 (2020) 2089–2097.
- [132] H. Zhang, G.C. Hardy, Y.Z. Khimyak, M.J. Rosseinsky, A.I. Cooper, Synthesis of

- hierarchically porous silica and metal oxide beads using emulsion-templated polymer scaffolds, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4245–4256.
- [133] A. Desforges, R. Backov, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, Generation of palladium nanoparticles within macrocellular polymeric supports: Application to heterogeneous catalysis of the Suzuki-Miyaura coupling reaction, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1689–1695.
- [134] T. Zhang, R.A. Sanguramath, S. Israel, M.S. Silverstein, Emulsion Templating: Porous Polymers and beyond, *Macromolecules* 52 (2019) 5445–5479.
- [135] R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent, A brief review of atomic layer deposition: From fundamentals to applications, *Mater. Today* 17 (2014) 236–246.
- [136] T. Keuter, N.H. Menzler, G. Mauer, F. Vondahlen, R. Vaßen, H.P. Buchkremer, Modeling precursor diffusion and reaction of atomic layer deposition in porous structures, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 33 (2015).
- [137] K. Haibach, A. Menner, R. Powell, A. Bismarck, Tailoring mechanical properties of highly porous polymer foams: Silica particle reinforced polymer foams via emulsion templating, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 4513–4519.
- [138] C. Detavernier, J. Dendooven, S. Pulinthanathu Sree, K.F. Ludwig, J.A. Martens, Tailoring nanoporous materials by atomic layer deposition, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5242–5253.
- [139] S. Jurjevec, A. Debuigne, E. Žagar, S. Kovačič, An environmentally benign post-polymerization functionalization strategy towards unprecedented poly(vinylamine) polyHIPEs, *Polym. Chem.* 12 (2021) 1155–1164.
- [140] L. Kircher, P. Theato, N.R. Cameron, Functionalization of Porous Polymers from High-Internal-Phase Emulsions and Their Applications, *Funct. Polym. by Post-Polymerization Modif. Concepts, Guidel. Appl.* (2013) 333–352.
- [141] X. Liang, S.M. George, A.W. Weimer, N.H. Li, J.H. Blackson, J.D. Harris, P. Li, Synthesis of a novel porous polymer/ceramic composite material by low-temperature atomic layer deposition, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5388–5394.
- [142] X. Liang, A.D. Lynn, D.M. King, S.J. Bryant, A.W. Weimer, Biocompatible interface films deposited within porous polymers by atomic layer deposition (ALD), *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1988–1995.

- [143] G. Ertl, REACTIONS AT SURFACES: FROM ATOMS TO COMPLEXITY, Nobel Lect. Chem. 2006 - 2010 (2007) 41–45.
- [144] A. Kumar, Ethanol Decomposition and Dehydrogenation for Hydrogen Production: A Review of Heterogeneous Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 60 (2021) 16561–16576.
- [145] A.Z. Mendiburu, C.H. Lauermann, T.C. Hayashi, D.J. Mariños, R.B. Rodrigues da Costa, C.J.R. Coronado, J.J. Roberts, J.A. de Carvalho, Ethanol as a renewable biofuel: Combustion characteristics and application in engines, *Energy* 257 (2022).
- [146] G. Pomalaza, P. Arango Ponton, M. Capron, F. Dumeignil, Ethanol-to-butadiene: The reaction and its catalysts, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 4860–4911.
- [147] M.K. Cohce, I. Dincer, M.A. Rosen, Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 4970–4980.
- [148] S. Ogo, Y. Sekine, Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review, *Fuel Process. Technol.* 199 (2020) 106238.
- [149] N. Laosiripojana, W. Sutthisripok, S. Assabumrungrat, Reactivity of high surface area CeO₂ synthesized by surfactant-assisted method to ethanol decomposition with and without steam, *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 31–38.
- [150] M. V. Morales, E. Asedegbega-Nieto, A. Iglesias-Juez, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, Role of exposed surfaces on zinc oxide nanostructures in the catalytic ethanol transformation, *ChemSusChem* 8 (2015) 2223–2230.
- [151] C. Drouilly, J.M. Krafft, F. Averseng, H. Lauron-Pernot, D. Bazer-Bachi, C. Chizallet, V. Lecocq, G. Costentin, Role of oxygen vacancies in the basicity of ZnO: From the model methylbutynol conversion to the ethanol transformation application, *Appl. Catal. A Gen.* 453 (2013) 121–129.
- [152] W. Zhuang, L. He, J. Zhu, R. An, X. Wu, L. Mu, X. Lu, L. Lu, X. Liu, H. Ying, TiO₂ nanofibers heterogeneously wrapped with reduced graphene oxide as efficient Pt electrocatalyst supports for methanol oxidation, *Int. J. Hydrogen Energy* 40 (2015) 3679–3688.
- [153] C. Chaiburi, V. Hacker, Catalytic activity of various platinum loading in acid electrolyte at 303 K, *Energy Procedia* 138 (2017) 229–234.

- [154] A. Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *J. Power Sources* 105 (2002) 13–19.
- [155] S. Trasatti, O.A. Petrii, International Union of Pure and Applied Chemistry Physical Chemistry Division Commission on Electrochemistry: Real Surface Area Measurements in Electrochemistry, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 711–734.
- [156] L.S. Sarma, F. Taufany, B.J. Hwang, Electrocatalyst Characterization and Activity Validation - Fundamentals and Methods, *Electrocatal. Direct Methanol Fuel Cells From Fundam. to Appl.* (2009) 115–163.
- [157] T. Frelink, W. Visscher, J.A.R. van Veen, Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995) 65–72.
- [158] A.B. Kuriganova, I.N. Leontyev, A.S. Alexandrin, O.A. Maslova, A.I. Rakhmatullin, N. V. Smirnova, Electrochemically synthesized Pt/ TiO₂-C catalysts for direct methanol fuel cell applications, *Mendeleev Commun.* 27 (2017) 67–69.
- [159] Z.I. Bedolla-Valdez, Y. Verde-Gómez, A.M. Valenzuela-Muñiz, Y. Gochi-Ponce, M.T. Oropeza-Guzmán, G. Berhault, G. Alonso-Núñez, Sonochemical synthesis and characterization of Pt/CNT, Pt/TiO₂, and Pt/CNT/TiO₂ electrocatalysts for methanol electro-oxidation, *Electrochim. Acta* 186 (2015) 76–84.
- [160] S. Wu, J. Liu, Y. Ye, Z. Tian, X. Zhu, C. Liang, Oxygen Defects Induce Strongly Coupled Pt/Metal Oxides/rGO Nanocomposites for Methanol Oxidation Reaction, *ACS Appl. Energy Mater.* 2 (2019) 5577–5583.
- [161] K.K. Bera, M. Chakraborty, S.K. Bera, A. Chowdhury, M.R. Das, M. Mondal, S.K. Bhattacharya, Synergistic photo-enhanced electrocatalysis of Pt-ZnO-Bi₂O₃ heterojunction for methanol oxidation under visible light illumination, *Energy Adv.* (2022) 908–925.
- [162] S.S. Mahapatra, J. Datta, Characterization of Pt-Pd/C Electrocatalyst for Methanol Oxidation in Alkaline Medium, *Int. J. Electrochem.* 2011 (2011) 1–16.
- [163] T.T. Huynh, Q. Huynh, Q. Van Nguyen, H.Q. Pham, Lattice Strain and Composition Effects on the Methanol Oxidation Performance of Platinum – Ruthenium – Nickel Ternary Nanocatalysts, (2023).

- [164] F. Ando, T. Gunji, T. Tanabe, I. Fukano, D. Abrun, J. Wu, T. Ohsaka, F. Matsumoto, Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt by Tuning Its d - Band Center via Transition Metal Oxide Support Interactions, (2021).
- [165] G. Mao, Q. Zhou, B. Wang, Y. Xiong, X. Zheng, J. Ma, L. Fu, L. Luo, Q. Wang, Modulating d-Orbital electronic configuration via metal-metal oxide interactions for boosting electrocatalytic methanol oxidation, *J. Colloid Interface Sci.* 677 (2025) 657–665.
- [166] A. Haider, M. Yilmaz, P. Deminskyi, H. Eren, N. Biyikli, Nanoscale selective area atomic layer deposition of TiO₂ using e-beam patterned polymers, *RSC Adv.* 6 (2016) 106109–106119.
- [167] G.N. Parsons, S.E. Atanasov, E.C. Dandley, C.K. Devine, B. Gong, J.S. Jur, K. Lee, C.J. Oldham, Q. Peng, J.C. Spagnola, P.S. Williams, Mechanisms and reactions during atomic layer deposition on polymers, *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 3323–3331.
- [168] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition, *J. Cryst. Growth* 148 (1995) 268–275.
- [169] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, R.L. Puurunen, Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends, *J. Appl. Phys.* 113 (2013).
- [170] C.J. Cho, J.Y. Kang, W.C. Lee, S.H. Baek, J.S. Kim, C.S. Hwang, S.K. Kim, Interface Engineering for Extremely Large Grains in Explosively Crystallized TiO₂ Films Grown by Low-Temperature Atomic Layer Deposition, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2046–2054.
- [171] W. Chiappim, M.A. Fraga, H.S. Maciel, R.S. Pessoa, An Experimental and Theoretical Study of the Impact of the Precursor Pulse Time on the Growth Per Cycle and Crystallinity Quality of TiO₂ Thin Films Grown by ALD and PEALD Technique, *Front. Mech. Eng.* 6 (2020).
- [172] V. Cimalla, M. Baeumler, L. Kirste, M. Prescher, B. Christian, T. Passow, F. Benkhelifa, Densification of Thin Aluminum Oxide Films by Thermal Treatments, (2014) 628–638.

- [173] T.M. Onn, R. Küngas, P. Fornasiero, K. Huang, R.J. Gorte, Atomic layer deposition on porous materials: Problems with conventional approaches to catalyst and fuel cell electrode preparation, *Inorganics* 6 (2018).
- [174] M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 2717–2730.
- [175] W. Fang, M. Xing, J. Zhang, A new approach to prepare Ti^{3+} self-doped TiO_2 via NaBH_4 reduction and hydrochloric acid treatment, *Appl. Catal. B Environ.* 160–161 (2014) 240–246.
- [176] Z. Zhao, Y. Zhou, W. Wan, F. Wang, Q. Zhang, Y. Lin, Nanoporous TiO_2 /polyaniline composite films with enhanced photoelectrochemical properties, *Mater. Lett.* 130 (2014) 150–153.
- [177] M. Kehrer, J. Duchoslav, A. Hinterreiter, M. Cobet, A. Mehic, T. Stehrer, D. Stifter, XPS investigation on the reactivity of surface imine groups with TFAA, *Plasma Process. Polym.* 16 (2019).
- [178] M.B. Katz, M.E. Twigg, S.M. Prokes, Formation and stability of crystalline and amorphous Al_2O_3 layers deposited on Ga_2O_3 nanowires by atomic layer epitaxy, *J. Appl. Phys.* 120 (2016).
- [179] S. Kovačič, A. Anžlovar, B. Erjavec, G. Kapun, N.B. Matsko, M. Žigon, E. Žagar, A. Pintar, C. Slugovc, Macroporous ZnO foams by high internal phase emulsion technique: Synthesis and catalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 19075–19081.
- [180] I. Gurevitch, M.S. Silverstein, Nanoparticle-based and organic-phase-based AGET ATRP polyHIPE synthesis within pickering HIPEs and surfactant-stabilized HIPEs, *Macromolecules* 44 (2011) 3398–3409.
- [181] S. Sun, G. Zhang, N. Gauquelin, N. Chen, J. Zhou, S. Yang, W. Chen, X. Meng, D. Geng, M.N. Banis, R. Li, S. Ye, S. Knights, G.A. Botton, T.K. Sham, X. Sun, Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1–9.
- [182] K. Mudiyansele, I. Al-Shankiti, A. Foulis, J. Llorca, H. Idriss, Reactions of

- ethanol over CeO₂ and Ru/CeO₂ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 197 (2016) 198–205.
- [183] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, Reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts. Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂, *Catal. Today* 63 (2000) 327–335.
- [184] A.M. Silva, L.O.O. Costa, A.P.M.G. Barandas, L.E.P. Borges, L. V. Mattos, F.B. Noronha, Effect of the metal nature on the reaction mechanism of the partial oxidation of ethanol over CeO₂-supported Pt and Rh catalysts, *Catal. Today* 133–135 (2008) 755–761.
- [185] J. Lee, P. Tieu, J. Finzel, W. Zang, X. Yan, G. Graham, X. Pan, P. Christopher, How Pt Influences H₂ Reactions on High Surface-Area Pt/CeO₂ Powder Catalyst Surfaces, *JACS Au* 3 (2023) 2299–2313.
- [186] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, Coke-resistant Pt-Ni/CeO₂-SiO₂ catalysts for ethanol reforming, *Chem. Eng. Trans.* 57 (2017) 1675–1680.
- [187] P. Shrestha, D. Gu, N. Tran, K. Tapily, H. Baumgart, G. Namkoong, Investigation of Volmer-Weber Growth during the Nucleation Phase of ALD Platinum Thin Films and Template Based Platinum Nanotubes, *ECS Meet. Abstr.* MA2010-02 (2010) 1425–1425.
- [188] Z. Baji, Z. Lábadi, Z.E. Horváth, G. Molnár, J. Volk, I. Bársony, P. Barna, Nucleation and growth modes of ALD ZnO, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 5615–5620.
- [189] W. Setthapun, W.D. Williams, S.M. Kim, H. Feng, J.W. Elam, F.A. Rabuffetti, K.R. Poeppelmeier, P.C. Stair, E.A. Stach, F.H. Ribeiro, J.T. Miller, C.L. Marshall, Genesis and evolution of surface species during Pt atomic layer deposition on oxide supports characterized by in situ XAFS analysis and water-gas shift reaction, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 9758–9771.
- [190] J.W. Elam, S.M. George, Growth of ZnO/Al₂O₃ alloy films using atomic layer deposition techniques, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1020–1028.
- [191] C. De Paula, N.E. Richey, L. Zeng, S.F. Bent, Mechanistic Study of Nucleation Enhancement in Atomic Layer Deposition by Pretreatment with Small Organometallic Molecules, *Chem. Mater.* 32 (2020) 315–325.

- [192] D.R. Mullins, P.M. Albrecht, T.L. Chen, F.C. Calaza, M.D. Biegalski, H.M. Christen, S.H. Overbury, Water dissociation on CeO₂ (100) and CeO₂ (111) thin films, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 19419–19428.
- [193] A. Önsten, D. Stoltz, P. Palmgren, S. Yu, M. Göthelid, U.O. Karlsson, Water adsorption on ZnO (0001): Transition from triangular surface structures to a disordered hydroxyl terminated phase, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11157–11161.
- [194] T.S. Ortner, Precise deposition of platinum sub-nanoclusters on Cu-doped CeO₂ for low temperature CO oxidation, *Commun. Chem.* 3 (2020) 3–4.
- [195] J. Fan, S. Hu, C. Li, Y. Wang, G. Chen, Effect of loading method on catalytic performance of Pt/CeO₂ system for CO oxidation, *Mol. Catal.* 558 (2024) 114013.
- [196] H.B.R. Lee, S.F. Bent, Microstructure-dependent nucleation in atomic layer deposition of Pt on TiO₂, *Chem. Mater.* 24 (2012) 279–286.
- [197] G. Ciatto, E. V. Skopin, M.I. Richard, D.D. Fong, H. Renevier, Short-Range Mechanisms in the Creation of a ZnO/InGaAs Interface, *Cryst. Growth Des.* 22 (2022) 4768–4776.
- [198] M.P. Rosynek, R.J. Koprowski, G.N. Dellisante, The nature of catalytic sites on lanthanum and neodymium oxides for dehydration/dehydrogenation of ethanol, *J. Catal.* 122 (1990) 80–94.
- [199] Z. Ferencz, A. Erdohelyi, K. Baán, A. Oszkó, L. Óvári, Z. Kónya, C. Papp, H.P. Steinrück, J. Kiss, Effects of support and Rh additive on co-based catalysts in the ethanol steam reforming reaction, *ACS Catal.* 4 (2014) 1205–1218.
- [200] Q. Hu, K. Cao, Y. Lang, R. Chen, S. Chu, L. Jia, J. Yue, B. Shan, Improved NO-CO reactivity of highly dispersed Pt particles on CeO₂ nanorod catalysts prepared by atomic layer deposition, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 2664–2672.
- [201] C.M. Gore, J.O. White, E.D. Wachsman, V. Thangadurai, Effect of composition and microstructure on electrical properties and CO₂ stability of donor-doped, proton conducting BaCe_{1-(x+y)}Zr_xNbyO₃, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2363–2373.
- [202] K.I. Maslakov, Y.A. Teterin, M. V. Ryzhkov, A.J. Popel, A.Y. Teterin, K.E. Ivanov, S.N. Kalmykov, V.G. Petrov, P.K. Petrov, I. Farnan, The electronic structure and the nature of the chemical bond in CeO₂, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 16167–16175.

- [203] L. Óvári, S. Krick Calderon, Y. Lykhach, J. Libuda, A. Erdohelyi, C. Papp, J. Kiss, H.P. Steinrück, Near ambient pressure XPS investigation of the interaction of ethanol with Co/CeO₂(1 1 1), *J. Catal.* 307 (2013) 132–139.
- [204] J. Després, M. Elsener, M. Koebel, O. Kröcher, B. Schnyder, A. Wokaun, Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 50 (2004) 73–82.
- [205] Y. Zhou, J.M. Perket, J. Zhou, Growth of Pt nanoparticles on reducible CeO₂(111) thin films: Effect of nanostructures and redox properties of Ceria, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 11853–11860.
- [206] P. Blumentrit, M. Yoshitake, S. Nemšák, T. Kim, T. Nagata, XPS and UPS study on band alignment at Pt-Zn-terminated ZnO(0 0 0 1) interface, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2011) 780–785.
- [207] N.N. Rabin, J. Morshed, H. Akhter, M.S. Islam, M.A. Hossain, M. Elias, M.M. Alam, M.R. Karim, M.A. Hasnat, M.N. Uddin, I.A. Siddiquey, Surface modification of the ZnO nanoparticles with γ -aminopropyltriethoxysilane and study of their photocatalytic activity, optical properties and antibacterial activities, *Int. J. Chem. React. Eng.* 14 (2016) 785–794.
- [208] J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al basic oxides, *J. Catal.* 178 (1998) 499–510.
- [209] J. Raskó, M. Dömök, K. Baán, A. Erdohelyi, FTIR and mass spectrometric study of the interaction of ethanol and ethanol-water with oxide-supported platinum catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 299 (2006) 202–211.
- [210] M. Li, Z. Wu, S.H. Overbury, Surface structure dependence of selective oxidation of ethanol on faceted CeO₂ nanocrystals, *J. Catal.* 306 (2013) 164–176.
- [211] A. Yee, S.J. Morrison, H. Idriss, A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in situ FT-IR, *J. Catal.* 186 (1999) 279–295.
- [212] and C.W. Peerapol Pornsetmetakul, Sorasak Klinyod, Chadatip Rodaum, Saros Salakhum, Ploychanok Iadrat, Emiel J. M. Hensen, Fine-Tuning Texture of Highly Acidic HZSM-5 Zeolite for Efficient Ethanol Dehydration, (2023).

- [213] A. Salcedo, E. Poggio-Fraccari, F. Mariño, B. Irigoyen, Tuning the selectivity of cerium oxide for ethanol dehydration to ethylene, *Appl. Surf. Sci.* 599 (2022).
- [214] A. Erdohelyi, J. Raskó, T. Kecskés, M. Tóth, M. Dömök, K. Baán, Hydrogen formation in ethanol reforming on supported noble metal catalysts, *Catal. Today* 116 (2006) 367–376.
- [215] L. V. Mattos, G. Jacobs, B.H. Davis, F.B. Noronha, Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation, *Chem. Rev.* 112 (2012) 4094–4123.
- [216] I. H., D. C., H. J.P., K. A., B. M.A., Reactions of Acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-Supported Catalysts, *J. Catal.* 165 (1995) 219–237.
- [217] R. Shekhar, M.A. Barteau, R. V. Plank, J.M. Vohs, Adsorption and reaction of aldehydes on Pd surfaces, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7939–7951.
- [218] C.J. Weststrate, W. Ludwig, J.W. Bakker, A.C. Gluhoi, B.E. Nieuwenhuys, Ethanol adsorption, decomposition and oxidation on Ir(111): A high resolution XPS study, *ChemPhysChem* 8 (2007) 932–937.
- [219] M. Mavrikakis, M.A. Barteau, Oxygenate reaction pathways on transition metal surfaces, *J. Mol. Catal. A Chem.* 131 (1998) 135–147.
- [220] H. Du, Y. Wang, H. Arandiyán, J. Scott, T. Wan, D. Chu, Correlating morphology and doping effects with the carbon monoxide catalytic activity of Zn doped CeO₂ nanocrystals, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 134–138.
- [221] N. Enjamuri, S. Hassan, A. Auroux, J.K. Pandey, B. Chowdhury, Nobel metal free, oxidant free, solvent free catalytic transformation of alcohol to aldehyde over ZnO-CeO₂ mixed oxide catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 523 (2016) 21–30.
- [222] S. Davidson, J. Sun, Y. Wang, Ethanol steam reforming on Co/CeO₂: The effect of ZnO promoter, *Top. Catal.* 56 (2013) 1651–1659.
- [223] M. Tóth, E. Varga, A. Oszkó, K. Baán, J. Kiss, A. Erdohelyi, Partial oxidation of ethanol on supported Rh catalysts: Effect of the oxide support, *J. Mol. Catal. A Chem.* 411 (2016) 377–387.
- [224] Y. Guo, S. Mei, K. Yuan, D.J. Wang, H.C. Liu, C.H. Yan, Y.W. Zhang, Low-Temperature CO₂ Methanation over CeO₂-Supported Ru Single Atoms, Nanoclusters, and Nanoparticles Competitively Tuned by Strong Metal-Support

Interactions and H-Spillover Effect, ACS Catal. 8 (2018) 6203–6215.