



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

*Ph. D. értekezés tézisei*

Halasi Gyula

*Témavezető: Dr. Solymosi Frigyes*

professor emeritus

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Szeged

2013

## ELŐZMÉNYEK ÉS CÉLKITŰZÉSEK

---

Jelenleg is számos kutatás folyik a hidrogén mint üzemanyag különböző módon történő előállítására. Az oxigén tartalmú szénhidrogéneken (metanol, etanol) alapuló előállítás a legáltalánosabban használt és legkényelmesebb módja a hidrogén termelésének. Számos ígéretes vegyületet vizsgáltak a bomlásuk és a reformálásuk katalizálására. Sajnos még a leghatékonyabb és legdrágább platinafémek is magas hőmérsékleten bontják ezeket az oxigén tartalmú szénhidrogéneket. Ezen anyagok fotokatalitikus bomlása azonban megoldást nyújthat a hidrogén alacsonyabb hőmérsékletű előállítására. Az üzemanyagcellák azonban szén-monoxid mentes hidrogén előállítását követelik meg. A félvezető  $\text{TiO}_2$  gyakran használt fotokatalizátor. A legnépszerűbb és a legígéretesebb fotokatalizátor, ezt alátámasztja, hogy a heterogén fotokatalízis témakörben publikált munkák 80 %-a valamilyen  $\text{TiO}_2$  alapú katalizátort használt. Azonban a széles tiltott sáv miatt (3,0-3,2 eV) UV fény szükséges a besugárzáshoz. A heterogén katalízissel ellentétben, ahol a  $\text{TiO}_2$  katalitikus hatékonysága számottevően változtatható különböző vegyértékű kationok beépítésével, a fotokatalízisben az anionos dotálás bizonyult hatékonynak, lehetővé téve a látható fényű katalízist a  $\text{TiO}_2$  tiltott sávjának csökkentése által.

Munkám során egy fotokatalitikus rendszer kiépítése és az így kapott rendszeren hidrogén minél nagyobb szelektivitással történő előállítása volt az elsődleges cél, az etanol, metanol és a hangyasav platinafémekkel adalékolt alap és nitrogénnel dotált titán-dioxid hordozós katalizátorokon történő fotokatalitikus bomlásának vizsgálatában. Külön figyelmet fordítottunk az anionos dotálás (nitrogén) hatásának vizsgálatára. Hangyasav esetében célul tűztük ki, hogy megállapítsuk azokat a kísérleti körülményeket, amelyek között a virtuálisan szén-monoxid mentes hidrogén képződésének mértéke a legnagyobb. Hangyasav bomlása során szén-monoxid mentes hidrogént eddig csak néhány katalizátoron állítottak elő, 423-473 K-en és víz jelenlétében. Ezen felül a fotoindukált bomlási irány és mechanizmus feltérképezése is szerves részét képezte a munkámnak, különösen a termikus körülményektől eltérő bomlási irány esetében. A metanol gőzfázisú fotokatalitikus bomlásában a metil-formiát mint főtermék képződését eddig nem írták le. A metil-formiát képződését főként

metanol réz hordozós katalizátoron történő dehidrogénezése során írták le, magasabb hőmérsékleten. Azonban újabb kutatások azt igazolták, hogy szobahőmérsékleten, a metanol fotooxidációja során is képződik. Az etanolhoz kapcsolódóan megvizsgáltuk a nitrogén-monoxid (mint modell molekula) etanollal végzett fotokatalitikus redukcióját  $\text{TiO}_2$  hordozós katalizátorokon.

Összefoglalva, arra tettem kísérletet, hogy - az eddigi kutatásokban kapott eredmények figyelembe vételével – új eredményeket kapjak a metil-alkohol, az etil-alkohol és a hangyasav fotoindukált gőzfázisú bomlásában tiszta és nitrogénnel dotált  $\text{TiO}_2$  illetve nemesfémekkel adalékolt hordozós  $\text{TiO}_2$  mintákon. A kapott eredmények alapján a nitrogén dotálás kedvezően befolyásolja a  $\text{TiO}_2$  katalitikus tulajdonságait, és a platinafémek rávitele után aktív katalizátora lett a fent vizsgált vegyületek fotokatalitikus bontásának.

## KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

---

A kísérleteinkben Hombikat UV 100 típusú  $\text{TiO}_2$ -ot használtunk hordozóként és katalizátorként egyaránt. A nitrogén dotált mintákat három különböző módon állítottuk elő: pirolízissel (karbamidos kezelés), porlasztásos technikával (áramló  $\text{NH}_3$  gázban) és szol-gél eljárással ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ).

A nagy fajlagos felületű ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ )  $\text{TiO}_2$ -ot karbamidos hőkezelésnek vetettük alá. Egy Schlenk csőbe titán-dioxidot tettünk, amit egy 1 g karbamidot tartalmazó gömblombikhoz csatlakoztattunk, majd 30 percen keresztül különböző hőmérsékleten hőkezeltük (573, 673, 723, 773 K), (ezen minták jele: SK).

Egy másik esetben (SY) a  $\text{TiO}_2$ -ot ammóniával kezeltük, a hordozót egy áramlásos rendszerben argon áramban 870 K-re fűtöttük fel, 7 K/perc fűtési sebességgel. Miután a minta elérte a kitűzött hőmérsékletet, az argon áramot ammóniára cseréltük 30 percig. Ezután ismét argon áramban tartottuk 1 órán keresztül 870 K-en majd 2-3 óra alatt szobahőmérsékletre hűtöttük.

A harmadik N dotált minta (SX) előállítása során titán-tetrakloridot használtunk kiindulásként. Milli-Q vízhez folyamatos keverés mellett óvatosan hozzáadtunk 25 ml  $\text{TiCl}_4$ -ot ( $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), közben az elegyet jeges vizes fürdőben tartottuk. Ezután az oldatot 323 K-re melegítettük. Ezt követően élénk keverés közben 4,5 ml tömény jégecetet csepegtettünk hozzá és 35 w/w %-os ammónia oldattal az oldat pH-ját 8-ra állítottuk. A kapott oldatot gyorsan szobahőmérsékletre hűtöttük és 353 K-en történő 12 órás vákuum bepárlás után 3 órán át 723 K-en áramló levegőben szárítottuk.

A nemesfémmel adalékolt (Pt, Pd, Ir, Ru, Rh)  $\text{TiO}_2$  hordozós katalizátorokat alap és N-dotált  $\text{TiO}_2$ -okból kiindulva a felhasznált fémsók vizes oldatával impregnáltuk.

A katalizátorokat fajlagos felületükkel, diszperzitásukkal, továbbá röntgendiffrakcióval (XRD) valamint röntgen fotoelektron (XPS), diffúz reflexiós (DRS) és Fourier transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópiai módszerek alkalmazásával jellemeztük. Röntgendiffrakcióval vizsgáltuk a hőkezelés hatására a  $\text{TiO}_2$ -ban bekövetkező esetleges szerkezeti átalakulást. XPS vizsgálatokkal ellenőriztük a nitrogén beépülésének mértékét és módját. Az előállított nitrogénnel dotált

katalizátoroknál a beépülés hatékonyságát a DRS mérések alapján, a Kubelka-Munk módszerrel meghatározott tiltott sáv szélesség csökkenéséből következtettük.

A bevilágítás közben kialakuló felületi formákat egy BIORAD FTS 155 típusú infravörös spektroszkóp, míg a reakciótermékeket egy HP 5890 gázkromatográf segítségével azonosítottuk. Az infravörös spektrumokat ( $4000\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ ) FTIR spektrométerrel rögzítettük, amelynek felbontóképessége  $4\text{ cm}^{-1}$  volt. A fotokatalitikus reakciót egy termosztálható, cirkulációs rendszerű fotokatalitikus reaktorban követtük, besugárzáskor  $15\text{ W}$  teljesítményű UV és látható fényű lámpákat használtunk. A reaktort egy gáz tömegáram szabályzóhoz csatlakoztattuk, innen tápláltuk be a kívánt elegyet és „in situ” fotolizáltuk. A rendszerben a betáplált elegyet a fotoindukált bomlás alatt egy membrán pumpával keringtettük. A fotokatalitikus mérések során külön figyelmet fordítottunk a rendszer nitrogén tartalmának figyelésére és annak minimalizálására. Az analízisek eredményeként az adott időpillanatban vett mintatérfogatban lévő komponensek anyagmennyiségét határoztuk meg. A fotokatalitikus méréseknél a katalizátort ( $\sim 80\text{ mg}$ ) vizes szuszpenzióból vittük fel a belső cső külső falára. A katalizátorfilm teljes felülete  $168\text{ cm}^2$  volt. A katalitikus és az IR mérések esetén a mintát  $30$  percig  $573\text{ K}$ -en oxidáltuk és nemesfém jelenléténel  $573\text{ K}$ -en  $60$  percig redukáltuk.

# ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

---

Munkánk eredményeiből a következő, új tudományos eredményekre tudunk következtetni:

## **T1. Nagy aktivitású nitrogén dotált TiO<sub>2</sub> katalizátorok előállítása**

*T1.1.* Részletesen tanulmányoztuk a nitrogén dotálás hatását a vizsgált fotokatalitikus folyamatokban. Megállapítottuk, hogy a nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub> (SK) tiltott sáv szélessége a beépítési hőmérséklet emelésével folyamatosan csökkent 3,15 eV-ról 2,17 eV-ra. A tiltott sáv csökkenésével párhuzamosan javult a katalizátor fotokatalitikus aktivitása a vizsgált vegyületek fotoindukált bontásában.

*T1.2.* A szol-gél módszerrel preparált titán-dioxid (SX) esetében ~1 eV-os tiltott sáv csökkenést értünk el. Ez a minta mutatta a legnagyobb fotokatalitikus aktivitást a látható fényvel végzett kísérletekben. Az előállított katalizátorok szerkezetvizsgálata során igazoltuk a nitrogén beépülését.

*T1.3.* Bebizonyítottuk, hogy a platinafémek rávitele a tiszta és a nitrogén dotált TiO<sub>2</sub>-ra jelentősen megnövelte az alkalmazott vegyületek fotoindukált bomlását.

*T1.4.* Igazoltuk, hogy a nitrogén beépítés hatására csökkent a TiO<sub>2</sub> tiltott sávjának szélessége, ami lehetővé tette a látható fényben történő fotolízist, a N-dotált és a nemesfémekkel adalékolt TiO<sub>2</sub> katalizátorokon egyaránt.

## **T2. Az etil-alkohol, a metil-alkohol és a hangyasav fotoindukált bomlásának tanulmányozása**

*T2.1.* Megállapítottuk, hogy a nitrogén dotálás hatására megnőtt a TiO<sub>2</sub> fotoaktivitása az etil-alkohol fotokatalitikus bomlásában, amelynek során hidrogént és acetaldehidet kaptunk fő termékként. A képződő acetaldehid a fotolízis hatására metánra és szén-monoxidra bomlik. A bomlás során az etanol dehidrogénezése maradt a fő reakcióút. A ródium rávitele a tiszta és a nitrogénnel dotált TiO<sub>2</sub>-ra jelentősen megnövelte az etanol fotoindukált bomlásának a mértékét, látható besugárzás esetén is.

*T2.2.* Kimutattuk, hogy a hangyasav bomlása során keletkező felületi formiát csoportok fotoindukált bomlásakor hidrogén és szén-dioxid képződik. A kis mennyiségben képződő szén-monoxid a hangyasav dehidratációja során keletkezik.

*T2.3.* A Pd/TiO<sub>2</sub> kivételével a hangyasavhoz adott vízzel sikerült teljes mértékben eliminálni a képződő szén-monoxidot a nemesfémekkel promotált TiO<sub>2</sub> katalizátorokon. Megállapítottuk, hogy a hangyasav fotoindukált bomlása során Pt-, Rh-, Ir-, Ru/TiO<sub>2</sub> katalizátorokon sikerült CO mentes hidrogént előállítani.

*T2.4.* Igazoltuk, hogy a metanol fotoindukált bomlásának mechanizmusa eltér a termikus körülmények között tapasztaltaktól, amit a szén-monoxid igen kis mennyisége is igazolt. Az elsők között írtuk le, hogy a bomlás metil-formiát és hidrogén képződésével megy végbe. Feltételezéseink alapján a metanol fotolízise során adszorbeált formiát csoportok képződnek, amik a felületi metoxi csoportokkal metil-formiátot adnak illetve az adszorbeált formaldehid molekulák rekombinációja is végbemehet.

*T2.5.* A platinafémek rávitele a tiszta és a nitrogén dotált TiO<sub>2</sub>-ra kiugró mértékben megnövelte a metanol fotoindukált bomlását metil-formiáttá (85-90%-os szelektivitás mellett) és hidrogénné, UV és a látható fényű fotolízis esetében is.

### **T3. Hőmérséklet hatásának vizsgálata a fotoindukált folyamatokban**

*T3.1.* A hőmérséklet hatásának vizsgálata során a kísérleti eredmények alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy kizárhatjuk a termikus hatás hozzájárulását ezen körülmények közt a vizsgált vegyületek fotoindukált bomlásában. Megállapítottuk, hogy a hangyasav és a metanol fotokatalitikus bontásában jelentősen sikerült csökkenteni a képződő szén-monoxid mennyiségét és növelni a hidrogén szelektivitását a termikus körülményekhez viszonyítva. A kapott eredmények azzal értelmezhetőek, hogy a dehidrogénezés irányába tudtuk eltolni a hangyasav bomlását, a metanol bomlása pedig a metil-formiát képződés irányába ment végbe.

#### **T4. NO fotokatalitikus redukciója**

*T4.1.* A  $\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  fotolízise során  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  felületen egy intenzív  $\text{Ag-NCO}$  felületi formához tartozó sáv jelenik meg igazolva, hogy a  $\text{NO}$  etanollal végzett redukciója felületi  $\text{NCO}$  képződése közben megy végbe, acetaldehid és dinitrogén-oxid mint főtermék képződése mellett.



# PUBLIKÁCIÓS LISTA

---

## I. Közlemények

### Impakt faktor

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

1. **Gy. Halasi**, A. Kecskeméti, F. Solymosi  
*Photocatalytic reduction of NO with ethanol on Ag/TiO<sub>2</sub>*  
Catal. Letters **135** (2010) 16-20.  
MTMT: [1323984]  
**1,907**
2. **Gy. Halasi**, I. Ugrai, F. Solymosi  
*Photocatalytic decomposition of ethanol on TiO<sub>2</sub> modified by N and promoted by metals*  
Journal of Catalysis **281** (2011) 309-317.  
MTMT: [1628678]  
**6,002**
3. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi  
*Photolysis of HCOOH over Rh deposited on pure and N-modified TiO<sub>2</sub>; Production of pure H<sub>2</sub>*  
Catal. Letters **142** (2012) 218-223.  
MTMT: [1838555]  
**2,244**
4. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi;  
*Photodecomposition of Formic Acid on N-Doped and Metal-Promoted TiO<sub>2</sub> Production of CO-Free H<sub>2</sub>*  
J. Phys. Chem. C **116** (2012) 15396-15405.  
MTMT: [2046778]  
**4,814**
5. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi  
*Comparative study on the photocatalytic decomposition of methanol on TiO<sub>2</sub> modified by N and promoted by metals*  
Journal of Catalysis **294** (2012) 199-206.  
MTMT: [2050201]  
**5,787**

A Ph. D. értekezés témájához nem kapcsolódó dolgozatok:

6. Z. Balogh, **Gy. Halasi**, B. Korbély, K. Hernádi;  
*CVD-synthesis of multiwall carbon nanotubes over potassium-doped supported catalysts*  
Appl. Catal. A: Gen. **344** (2008) 191-197.  
MTMT: [1166579] **3,190**
7. **Gy. Halasi**, T. Bánsági, F. Solymosi;  
*Production of hydrogen from dimethyl ether over supported rhodium catalysts*  
ChemCatChem **1** (2009) 311-317.  
MTMT: [113804] **3,345**
8. **Gy. Halasi**, G. Schubert, F. Solymosi;  
*Production of Hydrogen. Photocatalytic Decomposition of Dimethyl Ether over Metal-Promoted TiO<sub>2</sub> Catalysts*  
Bírálat alatt, ACS Catalysis (2013)

---

Összesített impakt faktor:  $\Sigma_{IF}$ : **27,289**

Összes idézések száma/ebből független: **46/34**

## II. Előadások

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

## Társszerzői lemondó nyilatkozatok

Alulírott nyilatkozom, hogy Halasi Gyula „**Fotokémiai folyamatok vizsgálata TiO<sub>2</sub> hordozós katalizátorokon**” című Ph. D. értekezését ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel. Kijelentem, hogy a tézisekben és az értekezésben szereplő és közösen publikált eredményekben Halasi Gyula szerepe meghatározó fontosságú volt.

Dr. Solymosi Frigyes

.....

témavezető

Schubert Gábor

.....

Ugrai Imre

.....

Kecskeméti Anita

.....