

Magyar Kémikusok Egyesülete Csongrád Megyei
Csoportja és a Magyar Kémikusok Egyesülete
rendezvénye

XXXVIII. KÉMIAI ELŐADÓI NAPOK

Program és előadás-összefoglalók



Szegedi Akadémiai Bizottság Székháza
Szeged, 2015. október 26-28.

Szerkesztették:

Bohner Báborka

SZTE TTIK Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék

Mesterházy Edit

SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

ISBN 978-963-9970-64-9

Ga₂O₃ KATALIZÁTOROK SZERKEZETI ÁTALAKULÁSA FOTOKATALITIKUS METANOL REFORMÁLÁS ALATT

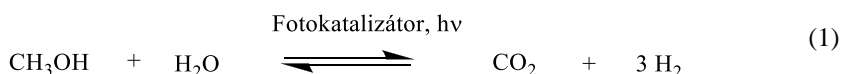
**Vass Ádám, Pászti Zoltán, Tólas Emília, Bálint Szabolcs, Németh Péter,
Tompos András**

*MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, 1117
Budapest, Magyar tudósok körútja 2.*

A Ga₂O₃ optikai és elektromos tulajdonságai miatt sok szempontból ígéretes anyag. Mivel széles tiltott sávú félvezető (~4,6 eV), az UV sugárzás tartományában jó fotokatalizátor lehet. Aktivitását gyakran tesztelik szennyező komponensek oxidációs lebontásában vizes fázisban (például rodamin B,^[1] szalicilsav^[2]). A Ga₂O₃-ot alkalmazták illékony aromás vegyületek (benzol, toluol, etilbenzol) fotokatalitikus lebontására száraz levegő áramban is.^[3] A degradációs reakciók mellett a Ga₂O₃ aktív metán nem-oxidatív kapcsolási reakciójában,^[4] metán fotokatalitikus gőz reformálásában,^[5] és fotokatalitikus vízbontásban.^[6] Ez utóbbi két reakció célterméke a H₂, amely ígéretes új energiahordozó.

Ismeretes, hogy a felületi fémoxid vagy nemesfém nanorészecskék növelik a fotokatalizátor hatékonyságát azáltal, hogy sikeresen megakadályozzák a besugárzás hatására kialakult elektron-lyuk pár rekombinációját.^[7] Emellett a kokatalizátornak van egy kevésbé hangsúlyozott, ám fontos szerepe, katalizálhatja azokat az elemi reakciólépéseket is, amelyek nem kapcsolódnak közvetlenül a besugárzáshoz, a töltés szeparációhoz.^[8] A fotokatalitikus hidrogéntermelést tekintve a Pt nemcsak az elektronszapszállításhoz a legjobb kokatalizátor, hanem kiváló katalitikus aktivitást mutat a H⁺ redukciójában, és elősegíti a felületi adszorbeált H atomok egyesülését molekuláris hidrogénné. A H₂ fejlődésre a legalacsonyabb aktiválási energiát a platinán mérték.^[8]

Munkánkban Pt/Ga₂O₃ fotokatalizátor rendszert hoztunk létre. Célunk volt a Pt kokatalizátor szerepének vizsgálata, a katalizátorok jellemzése anyagvizsgálati módszerekkel a fotokatalitikus reakció előtt és után. Modell reakcióként a metanol fotokatalitikus reformálását (1) választottuk.



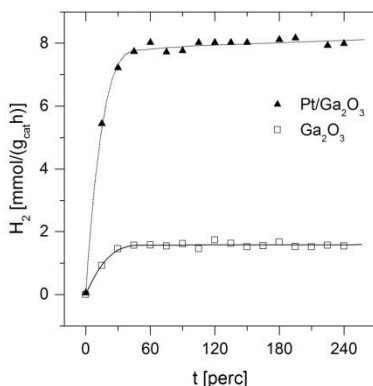
Kiindulási anyagként kereskedelmi β-Ga₂O₃-ot (Aldrich) használtunk. Felületére 1 m/m% Pt-t vittünk fel Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ vizes oldatával történő impregnálással. Ezután a mintát 90 °C-on szárítottuk (12 h), majd 300 °C-on kalcináltuk (1 h).

A metanol fotokatalitikus reformálását a gáztér analizálására átalakított belső megvilágítású fotoreaktorban (UV-Consulting Pechl UV-Reactor System 1, TQ 150 Z2 (150 W) Hg lámpa) vizsgáltuk 30-35 °C hőmérsékleten, 6 V/V %-os metanol oldat (370 cm³) és 50-300 mg katalizátor felhasználásával 4 órán át. A reaktoron N₂ áramlott keresztül, a H₂ fejlődést gázkromatográfiával követtük SUPELCO Carboxen 1010 kolonna, hővezető képességi detektor és argon belső standard használatával. A fotokatalitikus reakció után a használt fotokatalizátor mintákat visszanyertük a metanolos oldatból. A kiindulási Ga₂O₃-ot, az impregnálást követő kalcinálással előállított Pt/Ga₂O₃-t, valamint a használt Ga₂O₃-ot és a használt, Pt tartalmú katalizátort röntgendiffrakcióval (XRD),

transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) és röntgen fotoelektron spektroszkópiával (XPS) jellemeztük.

Az 1. ábrán látható, hogy a kokatalizátor jelenlétében mintegy négyszeresére növekedett a H₂ termelés. A görbe felfutó szakasza egyrészt abból adódhatott, hogy a szilárd-folyadék-gáztér rendszerben a H₂-nek egyensúlyba kellett kerülnie, másrészt a jelenség utalhat a katalitikusan aktív helyek *in situ* kialakulására is.

1. ábra. Fotokatalitikus hidrogénfejlődés. □: Ga₂O₃ ▲: Pt/Ga₂O₃



Az XRD eredmények (2. ábra) szerint a kalcinálással történő Pt felvitel nem változtatta meg a tömbi Ga₂O₃-ot. A használt Ga₂O₃ katalizátor szerkezete nem tér el a kiindulási Ga₂O₃-étől, azonban a Pt-t tartalmazó használt katalizátor szerkezete alapvető különbséget mutat. A Ga₂O₃ helyett egy új fázis, a GaOOH jelent meg.^[9]

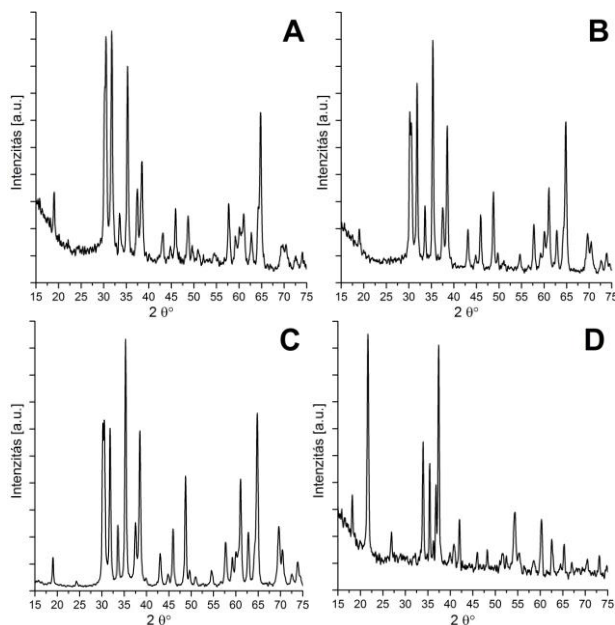
A Ga₂O₃ alapú minták TEM képei (3. ábra) összhangban vannak az XRD eredményekkel. A 2A-C ábrán látható minták megjelenése egymáshoz hasonló, µm tartományba eső rudakból épülnek fel. Az erősebb nagyítású felvételeken megfigyelhető, hogy már a Pt bevitel hatására kisebb változás lépett fel. A Pt-t tartalmazó használt katalizátor (2. D ábra) azonban az előzőektől teljesen eltérő képet adott. A diffrakciós kép (2. D ábra) szintén bizonyítja, hogy a Pt/Ga₂O₃ minta a fotokatalitikus reakció során átalakult, a használt katalizátor csak GaOOH-ot tartalmazott.

Az 1. táblázat a minták XPS vizsgálata során kapott legfontosabb eredményeket foglalja össze.

1. táblázat. A Ga₂O₃ alapú minták XPS vizsgálata

	Ga ₂ O ₃	Használt Ga ₂ O ₃	Impregnált Pt/Ga ₂ O ₃	Kalcinált Pt/Ga ₂ O ₃	Használt Pt/Ga ₂ O ₃
Pt 4f	--	--	72,3	71,2 72,6 73,7	70,8 72,4
Ga 3d	20,5	20,2	20,3	20,4	20,2
O 1s	531,4 533,1	531,3 532,9	531,4 533,1	531,4 533,0	531,2 532,6
Ga/O arány	0,75	0,65	0,71	0,70	0,53

2. ábra. A Ga₂O₃ alapú minták XRD felvételei. A: Ga₂O₃ használat előtt, B: Ga₂O₃ használat után, C: Pt/Ga₂O₃ használat előtt; D: Pt tartalmú használt katalizátor



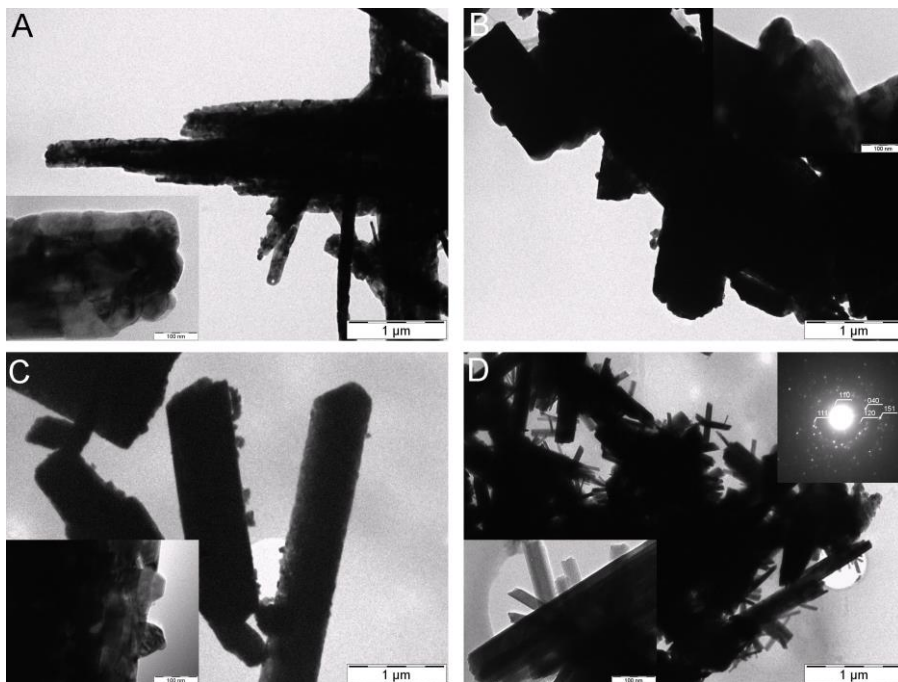
A kiindulási Ga₂O₃ minta 20,5 eV-os Ga 3d kötési energiája a várakozásokkal összhangban a teljesen oxidált galliumnak felel meg.^[10] Az O 1s sáv minden vizsgált minta esetében két komponensre bontható. Az 531,2-531,4 eV körüli kötési energiájú erősebb csúcs Ga₂O₃-hoz rendelhető,^[11] míg az 533 eV körüli kötési energiájú gyengébb komponens felületi OH csoportoktól származtatható.^[12]

A fotokatalitikus kísérlet után vizsgált Ga₂O₃ minta esetében a Ga 3d csúcs néhány tized elektronvolttal eltolódik kisebb kötési energiák felé, miközben kismértékben szélesebbé válik. A Ga 3d csúcs kötési energiájának és a Ga L₃M₄₅M₄₅ Auger-elektroncsúcs kinetikus energiájának összegeként számított Auger-paraméter értéke ugyanakkor a Ga₂O₃-ra jellemző 1082,6-1082,7 eV marad, jelezve, hogy a Ga továbbra is megőrizte a 3⁺ ionizációs állapotát. A Ga 3d csúcs kötési energiájának és alakjának változása tehát arra utal, hogy a használt Ga₂O₃ katalizátorok felületén az oxidréteg jellegében más, mint a kiinduló állapotban, bár továbbra is Ga³⁺ ionokat tartalmaz. A szerkezeti vizsgálatok és a későbbiek tükrében valószínűsíthető, hogy a katalizátorrészecskék felületén GaOOH képződésére került sor. Az irodalomban rendelkezésre álló kisszámú adat alapján,^[13-14] a GaOOH-ban a Ga 3d csúcs kötési energiája 20,0-20,1 eV körül van. A csökkenő Ga/O arány (növekvő oxigéntartalom) és az O 1s spektrum növekvő OH-eredetű komponense (4. A ábra) szintén alátámasztja a katalitikus folyamat során végbemenő Ga₂O₃ – GaOOH átalakulásra vonatkozó feltevést.

A kvantitatív kiértékelés szerint a Pt/Ga₂O₃ fotokatalizátorok Pt tartalma megfelel a tervezett értéknek (1-2 m/m %). A Pt katalizátor aktiválása során felvett, és a használt fotokatalizátoron mért Pt 4f spektrumok a 4B ábrán láthatók. A Pt-só felvitelét követő állapotban (impregnált katalizátor) a Pt 4f spektrum széles 4f_{7/2}-4f_{5/2} dublettje 72,3 eV

kötési energiánál található $4f_{7/2}$ komponenssel Pt^{2+} ionok jelenlétét mutatja.^[11,15] Az impregnált mintában fémes platinára utaló jel ($Pt\ 4f_{7/2}$ csúcs $71,2\ eV$ kötési energia körül^[11]) nem található. Az impregnált Pt/Ga_2O_3 Ga $3d$ csúcsa a kiindulási porban mértnél kicsit kisebb kötési energiánál található. A Ga Auger-paraméter értéke megfelel a Ga^{3+} ionállapotnak, az O $1s$ spektrum pedig megegyezik a kezeletlen Ga_2O_3 poréval.

3. ábra A Ga_2O_3 alapú minták TEM felvételei A: Ga_2O_3 használat előtt, B: Ga_2O_3 használat után, C: Pt/Ga_2O_3 használat előtt; D: Pt tartalmú használt katalizátor



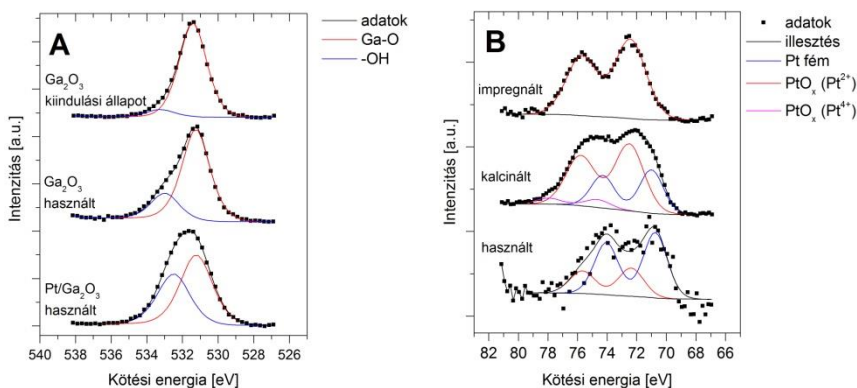
A kalcinálás a Pt részleges redukcióját eredményezi: bár a Pt $4f$ spektrum legerősebb járuléka továbbra is a Pt^{2+} ionállapothoz rendelhető ($Pt\ 4f_{7/2}$ kötési energia: $72,6\ eV$), de szintén erős a fémes platinától származó jel ($71,2\ eV$). A harmadik gyenge csúcspár $73,6\ eV$ -nál Pt^{4+} ionoktól (pl. PtO_2) származik.^[15] A Ga $3d$ kötési energia és a Ga Auger-paraméter alapján a kalcinált fotokatalizátor gyakorlatilag teljesen Ga_2O_3 -ból áll.

A használt Pt/Ga_2O_3 fotokatalizátor Ga $3d$ kötési energiája a Pt-mentes használt katalizátoréhoz hasonlóan kisebb értékek felé tolódott; ezzel párhuzamosan az oxigén tartalom és a hidroxil eredetű O $1s$ komponens (4. A ábra) is jelentősen növekedett. A szerkezetvizsgálati módszerek a használt mintában a Ga_2O_3 részleges $GaOOH$ -dá alakulását igazolták, így az XPS-el megfigyelt változásokat biztonsággal tulajdoníthatjuk az oxihidroxid fázis megjelenésének.

A fotokatalitikus reakció során a platina további redukciójára került sor (4. B ábra). A Pt $4f$ spektrumban még mindig megtalálható a Pt^{2+} ionok járuléka ($72,4\ eV$), de az erősebb komponens fémes platinától származik, amelynek kötési energiája ráadásul szokatlanul kicsi ($70,8\ eV$).

Az XPS adatok a szerkezetvizsgálati eredményekkel összhangban azt jelzik, hogy a metanol fotokatalitikus reformálási reakciója (besugárzás/*in situ* hidrogénfejlődés) során a Ga₂O₃ legalább részben GaOOH-dá alakul, ezzel párhuzamosan a Pt fokozatosan redukálódik, így a katalitikusan aktív rendszer a reakciókörülmények között alakul ki. A fémes Pt komponens szokatlanul kicsi Pt 4f_{7/2} kötési energiája a Pt szemcsék elektronodús környezetére utal, ami a kokatalizátor szerepének megfelelően a Ga-oxid/oxihidroxid felől a Pt felé irányuló elektronátadás eredménye. A kokatalizátor fontosságát mutatja a jelenlétében megnövekedett hidrogéntermelés is.

4. ábra XPS eredmények. A: O 1s spektrumok, B: Pt 4f spektrumok



A szerzők köszönik az anyagi támogatást a Nemzeti Fejlesztési Ügynökségnek (KTIA_AIK_12-1-2012-0014) és az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramoknak (OTKA K77720 (Tompos András); OTKA K100793 (Pászti Zoltán)).

- [¹] K. Girija, S. Thirumalairajan, A. K. Patra, D. Mangalaraj, N. Ponpandian, C. Viswanathan; *Current Applied Physics* **2013** (13) 652-658.
- [²] Y. Hou, J. Zhang, Z. Ding, L. Wu; *Powder Technology* **2010** (203) 440-446.
- [³] Y. Hou, L. Wu, X. Wang, Z. Ding, Z. Li, X.Fu; *Journal of Catalysis* **2007** (250) 12-18.
- [⁴] L. Yulianti, T. Hattori, H. Itoh, H. Yoshida; *Journal of Catalysis* **2008** (257) 396-402.
- [⁵] K. Shimura, et al.; *Journal of Physical Chemistry C* **2010** (114) 1146-11474.
- [⁶] Y. Sakata, Y. Matsuda, T. Yanagida, et al.; *Catalysis Letters* **2008** (125) 22-26.
- [⁷] A. L. Linsebigler, G. Lu, T. Yates; *Chemical Reviews* **1995** (95) 735-758.
- [⁸] J. Yang, D. Wang, H. Han, C. Li; *Account of Chemical Research* **2013** (46) 1900-9.
- [⁹] M. Muruganandham et al.; *Journal of Physical Chemistry C* **2012** (116) 44-53.
- [¹⁰] C.C. Surdu-Bob, S.O. Saied, J. Sullivan, *Applied Surface Science* **2001** (183) 126-136
- [¹¹] C.D. Wagner, et al.; NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 3.4, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 2003; <http://srdata.nist.gov/xps/>
- [¹²] K. Maeda et al.; *Journal of Physical Chemistry. B* **2005** (109) 20504-20510.
- [¹³] J.M. Epp, J.G. Dillard, *Chemistry of Materials* **1989** (1) 325-330.
- [¹⁴] X. Zhang, S. Ptasinska, *Journal of Physical Chemistry C* **2014** (118) 4259-4266.
- [¹⁵] V. Matolín et al; *Langmuir* **2010** (26) 12824-12831.