

sapia_404_25

MTA DOKTORI ÉRTEKEZÉS

**Modern stratégiai szemlélet a katalízisben: Atomi szintű tervezésen és
megértésen alapuló heterogén katalizátorok**

SÁPI ANDRÁS



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Szeged

2025

Tartalomjegyzék

Rövidítések jegyzéke	3
Bevezetés	4
2. Irodalmi Áttekintés	6
2.1 Nanokatalízis, avagy katalitikus reakciók tervezett nanorészecskékkel	6
2.2 Atomi szintű vizsgálatok reakció körülmények között	8
2.3 Szén-dioxid és energia probléma megoldásaira való törekvések	13
3. Célkitűzések	16
4. Kísérleti Módszerek	17
4.1 Kontrollált méretű nanorészecskéken alapuló és egyéb katalizátorok szintézise	17
4.2 Katalizátorok alapvető, ex situ és in situ jellemzése	21
4.3 Katalitikus reakciók leírása	24
5. Eredmények és Következtetések	28
5.1 Alkohol átalakítási reakciók Platina nanorészecskékkel	28
5.2 Egyéb reakciók kontrollált méretű Pt nanorészecskéken	37
5.3 Szén-dioxid aktiválási reakciók vizsgálata	44
5.3.1. Szén-dioxid metanálási reakciók hangolása 3D mezopórusos oxidokon hordozott nemesfém nanorészecskékkel	44
5.3.2. Metanálási reakciók optimalálása prekatalizátorok hangolt gyártásán keresztül	51
5.3.3 Fordított víz-gáz reakciók eredményei	58
5.3.4. Direkt CO ₂ átalakítás C ₅₊ üzemanyagokká	62
6. Összefoglalás	71
7. Az eredmények gyakorlati hasznosítási lehetőségei	73
8. Irodalomjegyzék	76
9. Köszönetnyilvánítás	84
10. Értekezés alapjául szolgáló közlemények	85

Rövidítések jegyzéke

TEM	transzmissziós elektronmikroszkóp
PtG	villamos energia gázzá alakítása
XPS	röntgen fotoelektron spektroszkópia
NAP-XPS	közel atmoszférikus nyomású röntgen fotoelektron spektroszkópia
DRIFTS	diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia
XRK	in situ röntgendiffraktometria
SFG	összegfrekvencia-keltési spektroszkópia
IR	infravörös
VIS	látható fény
CCU	szén-dioxid hasznosítás
CCUS	szén-dioxid leválasztás, hasznosítás és tárolás
CCS	szén-dioxid leválasztás és tárolás
RWGS	fordított vízgáz eltolódási reakció
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
TPR	hőmérsékletprogramozott redukció
TPD	hőmérsékletprogramozott deszorpció
TPO	hőmérsékletprogramozott oxidáció
BET	Brunauer–Emmett–Teller módszer
TPH	hőmérsékletprogramozott hidrogénezés
FID	lángionizációs detektor
TCD	hővezetési detektor
GC	gázkromatográf
ICP-AES	induktívan csatolt plazma atomemissziós spektroszkópia
spICP-MS	egy részecskés induktívan csatolt plazma tömegspektrometria
ICP-MS	induktívan csatolt plazma tömegspektrometria
DFT	sűrűségfunkcionál-elmélet

Bevezetés

A heterogén katalizátorok piaca egyre nő. A jelenlegi 22.000 M \$ világpiac 10 éven belül a 1.5-szeresére duzzad az energetikai és petrokémiai felhasználás mellett a környezetvédelmi technológiákhoz kapcsolódó egyre nagyobb igények miatt. A modern anyagtudományi vizsgálati módszereknek és a nanotechnológiának köszönhetően a katalizátorok molekuláris és atomi szintű tervezése, gyártása és megértése lehetséges, ami nagyobb szelektivitások és aktivitások felé irányítja az ipari folyamatokat, noha még ezen technológiákon alapuló katalizátorok sok esetben alacsonyabb TRL szinten vannak.

Az antropogén termelésből származó atmoszférikus szén-dioxid koncentráció-növekedés és annak környezeti hatásai bizonyítottak. A megnövekedett energia igény kielégítése a szén-dioxid kibocsátás figyelembevételével új kihívások elé állítja a világot. Az új, megújuló energiatermelés alapja a karbonsemlegesség, ill. - számos folyamattal egybekötve - a negatív karbonlábnyommal rendelkező technológiákra is nagy fókusz irányul. A napenergia segítségével előállított hidrogén és szén-dioxid reakciója fontos lépése az energia és környezeti szektor jövőjének.

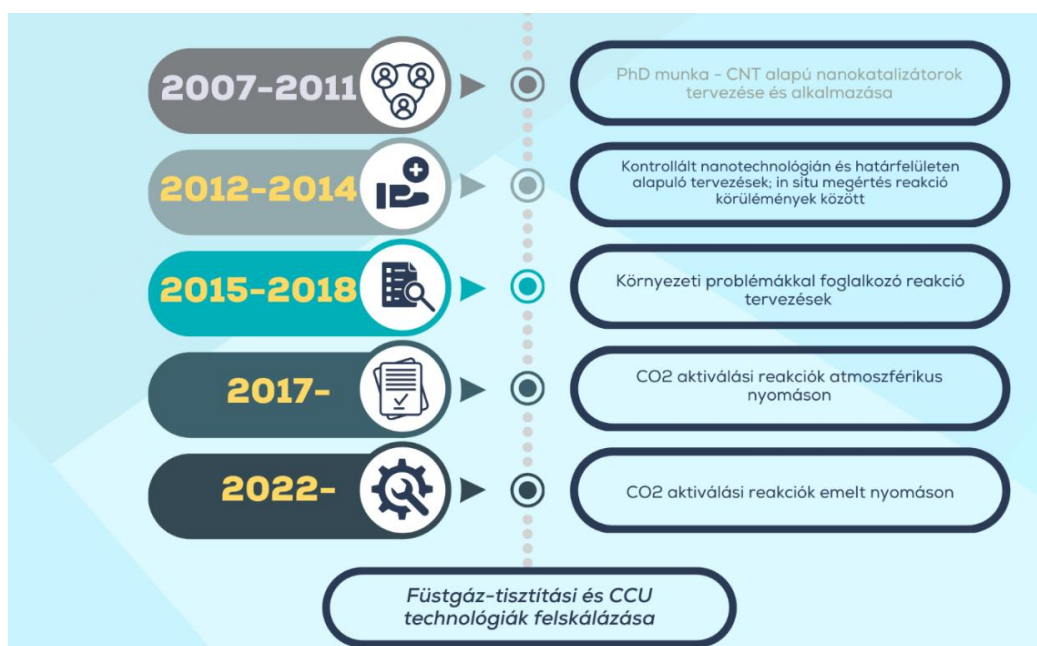
A 2012-2014 közötti posztdoktori tanulmányaimkor az anyagtudományon és nanotechnológián alapuló folyamatok elmélyítése során a kontrollált méretű nanokatalizátorok és tervezett katalizátorhordozókkal kialakított határfelületek alkalmazása és az in-situ technikákkal történő reakció körülmények alatti megértések segítettek alapvető környezeti katalizátorok fejlesztésében. A későbbi időszakban ezt a tudást a szén-dioxid átalakítási reakciókban alkalmazva irányítottuk a reakciókat a magasabb aktivitások és szelektivitások felé. Elsődlegesen a „villamos energiából gáz” (power-to-gas; PtG) metodológia miatt a metán termelést tűztük ki célul, majd későbbiekben a szén-monoxid termelést és a közvetlen, C_{5+} szénhidrogén alapú cseppfolyós termékek gyártása került előtérbe.

Értekezésem a doktori tanulmányaimat követő 110 db publikációból kiválasztott 34 db számú publikáción (8 db első szerzős, 28 db levelezős szerző) alapul. 2012 utáni időszakban a UC Berkeley egyetemi és az azt követő SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéki kísérletek nagy részét én végeztem. Bemutatom a későbbiek során számos BSc, MSc, PhD hallgató, ill. posztdoktor vezetésével elért eredményeket, arról, hogy hogyan fordultam az anyagtudomány és nanotechnológia területeiről a modern

heterogén katalízis és felület kémia irányába. A nanokatalízis és az atomi szintű reakciómechanizmus megértésén dolgoztam, annak érdekében, hogy a megszokott „próba-hiba-próba” módszeren túl nagyobb szelektivitásokat és aktivitásokat tudjunk elérni.

Az elmúlt években az atomi szintű megértéstől elrugaszkodva, az ott megszerzett tudáson alapulva célul tűztem ki a katalizátor technológiák felskálázását, valós ipari (B2G, B2B, B2C) piacokra alkalmas tudás és termékek fejlesztését, tesztelését. A közel múlt kézzel fogható, működő környezetet javító eredményeim többek között a 2020-ban az SZTE Innovációs Díját és a Dél-Alföldi SZAB érmet nyert, füstgáz tisztító katalitikus téglá és a 2020-ban egy ipari méretű, mobil, 20 lábas konténerbe integrált füstgáztisztító-berendezés >5 kg-nyi katalizátora. Az SZTE Energetikai Innovációs Tesztállomásának társfejlesztőjeként kidolgoztam az 1-2 tonna/év gyártási kapacitású hidrogéne és szén-dioxidon alapuló e-fuel technológiát, és az ott használt katalizátorok 10 mg-nyi méretekből 100-grammos méretekre hangolását. Jelenlegi és jövőbe mutató kutatásimnak ezek képezik az alapját.

Emellett, az MTA Katalízis Munkabizottság elnöki, az EFCATS és IACS magyar küldötti szolgálataival próbálom a nemzetközi-magyar katalitikus kutatásokat összekötni, kapcsolatokat teremteni.



1. ábra Kutatási életút összefoglaló az elmúlt időszakra vonatkozóan

2. Irodalmi Áttekintés

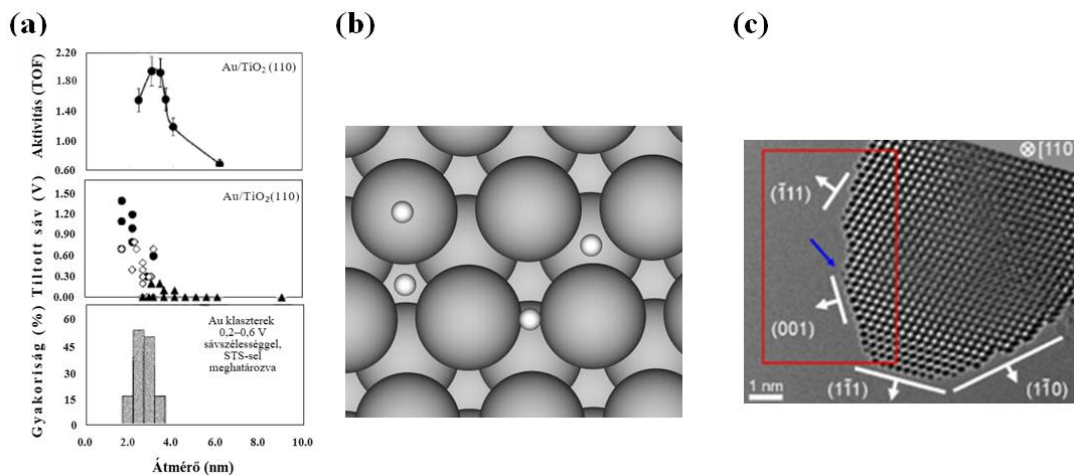
2.1 Nanokatalízis, avagy katalitikus reakciók tervezett nanorészecskékkel

A legtöbb ipari és környezetvédelmi katalitikus technológia során, a megfelelő katalizátor kiválasztása nehéz folyamat. Korábban az egyes katalizátorokat empirikus módszerekkel választották ki. Pl. 2500 különböző katalizátort kellett kb. 6500-szor tesztelni, hogy stabil és működő vasalapú katalizátort kapjunk a Haber-Bosch eljáráshoz, amelyet még mindig ipari méretekben használnak ammónia előállítására ¹. Az elmúlt időszakban a nanotechnológia és anyagtudományi technikák, vizsgáló módszerek fejlődésével a felhalmozott tapasztalatok elmélyítették a katalitikus folyamatok mechanizmusának, katalizátorok felszínének megértését, mely tudás alapvető ismereteket nyújthat számunkra a katalizátor előzetes kiválasztásához, és utat mutat a hatékony katalizátor létrehozásához. A „próba-és-hiba” szintézis stratégiájáról a tudásalapú katalizátortervezésre való áttéréshez elengedhetetlen a katalizátorok, katalizátorhordozók, katalizátor-hordozó határfelületek tervezése, a kölcsönhatások és a reakciók lefutásának atomi szintű megértése reakció körülmények között.

A nanorészecskék - különösen a 10 nm alatti méretűek - széles körben elterjedtek a hordozós katalizátorok hasznosításánál. Ebben a mérettartományban a nagy felület/térfogat arány, a megváltozott atomi koordináció, a reakció körülmények során kialakult a „tömbi fázistól” eltérő átrendeződés, a megnövekedett és átalakult – a katalízis szempontjából aktív – élek és sarkok száma, az esetleges alacsony atomi koordináció, a felületi töltésfelhalmozódás, a fém tulajdonságok megváltozása kivételes katalitikus tulajdonságokat eredményez ²⁻⁴. A jól ismert, ellenálló fém arany ~ 3 nm-es részecske formájában nagy szén-monoxid oxidációs aktivitást mutat. A nanométeres tartományban az atomok számának kis száma miatt hangolható tiltott sávnak köszönhetően a fémes struktúra félfémes vagy akár nemfémes állapotba vihető (2a ábra) ⁵.

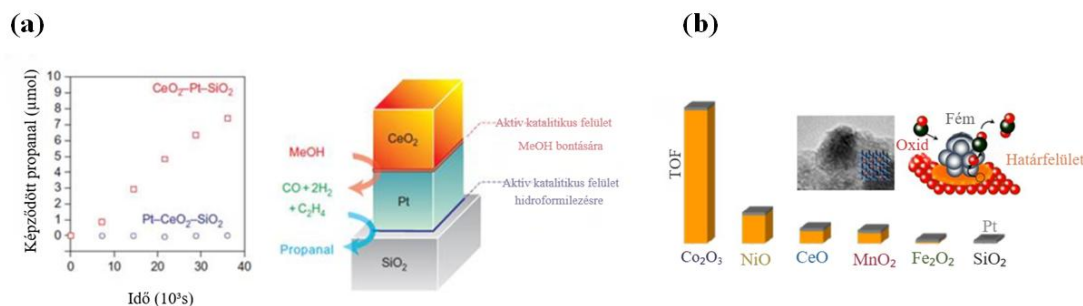
A nanométeres tartományban történő méret- és alakkontroll a katalízis aktivitásának és szelektivitásának kontrollját eredményezi. Ahogy a különböző Miller indexű felszínek, különböző katalitikus aktivitásokat mutatnak (2b ábra) ⁶⁻⁹ (pl. a Fe(111) felszín ~400-szor aktívabb a Fe(110) felszínhez képest ammónia-szintézisben), úgy a nanorészecskék esetében a méret és alak változtatásával a különböző Miller

indexű lapok típusa és koncentrációja hangolható a felszínen, mely további beleszólást engedélyez a katalitikus reakciók kimenetelébe (2c ábra)^{10,11}.



2. ábra (a) Arany nanorészecskék átmérőjétől függő szén-monoxid oxidációs aktivitás és tiltott sáv értékek⁵; (b) Pt(111) felszínen H-atom kemisorpció helyzetei mutatják a felszíni kapcsolatok lehetőségeinek alapjait; (c) Nanorészecskék felületén kialakuló atomi összetétel és különböző Miller-indexű lapok koncentrációjának alakulását mutató TEM felvétel¹²

További hangolást tesz lehetővé a megfelelő hordozók kiválasztása, ahol a megszokott hordozó hatások mellett, kifejezetten a katalizátor-hordozó közötti határfelületek speciális hatásainak kihasználására irányulhat a tervezés. Y. Yamada és munkatársai zseniális megoldással bizonyították és hangolták a metanol bontását követő hidroformilálási reakciót egy két határfelülettel tervezett SiO₂/Pt/CeO₂ tandem nanokatalizátor segítségével (3a ábra)¹³. Pt nanorészecskék megfelelő átmenetifém oxid hordozókra történő elhelyezésével működésbe hozható a határfelület, mely kimagasló aktivitást mutat (3b ábra)¹⁴. Számos egyéb gyakorlati és elméleti bizonyíték utal a határfelületi atomok és azok gondos hangolásának kitüntetett szerepére¹⁵.



3. ábra (a) *Határfelületek tervezése tandem nanokatalizátorok létrehozására*¹³; (b) *Pt/fém-oxid határfelületek akcióban*¹⁴

2.2 Atomi szintű vizsgálatok reakció körülmények között

A modern anyagtudomány és nanotechnológia fejlődésének köszönhetően az elmúlt években lehetőség nyílt arra, hogy a katalizátorokat reakciókörülmények között vizsgáljuk meg akár atomi és/vagy molekuláris szinten, mind a szilárd katalizátor, mind pedig a reaktánsok, felületi intermedierek oldaláról.

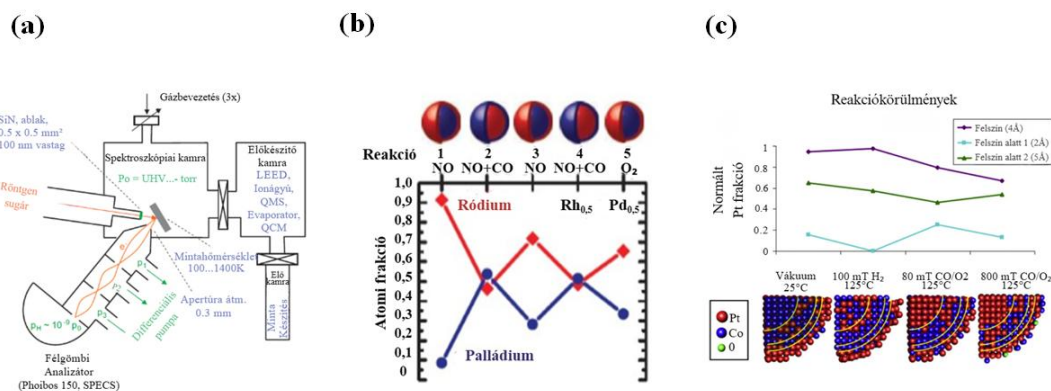
Somorjai Gábor elmondása szerint számos évbe telt, mire sikerült elkészítenie „tisztá” Pt(111) felületet (megfelelő elektronbombázási - kifutási ciklusok felállításával), ahol egy eléggé aktív $\text{H}_2:\text{D}_2$ cserereakciót tesztelt HD termék detektálását megkísérelve. A „tisztá” fém felületen meglepő módon, de nem volt jelentős a reakció. A molekulanyaláb pozíciónak változtatásával - a termoelemek környékén, ahol perturbált Pt felszínnel találkoztak – sikerült beindítani a reakciót. Ez volt az egyik olyan első kísérlet, amely alapjául szolgált azon felfedezésnek, miszerint a katalitikus reakciók a hibahelyeken, sarkokon, éleken zajlódhatnak le az addig „tisztá” felszínen működő reakciók hiedelmével ellentétben (Számszerűsítve pl. a Pt(111) felszínen a H_2 adszorpció aktiválási energiája $\sim 0.5\text{-}1.5$ kcal/mol érték között mérhető, mely egy Pt(332) esetében konvergál a 0 kcal/mol értékhez¹⁶). Ez volt az első in-situ vizsgálatok egyike, amely virágzásnak indította a katalitikus kutatásokat és megalapozta az in-situ technikák használatának fontosságát a heterogén katalitikus folyamatokban.

Jelenleg, több, mint 50 technika áll rendelkezésre a katalizátor felületek atomi szintű vizsgálatára¹⁷, melyek közül számos irányul a reakció körülmények közötti felszíni és tömbi fázisbeli változások megfigyelésére. A munkám során főként a „Közel Atmoszférikus Nyomású” Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (NAP-XPS), az

Összegfrekvencia-keltési spektroszkópia (SFG), az in-situ Diffúz Reflexiós Infravörös Spektroszkópia (DRIFTS) és Raman módszer mellett az in-situ Röntgendiffrakciós (XRK) vizsgálatokkal foglalkoztam.

A katalizátor megértésének legfőbb fegyvere az in situ (vagy ex situ) XPS technológia, ahol az UHV technika ellenére, speciális megoldásokkal akár >1 bar nyomáson végzett kísérletek is elvégezhetőek ¹⁸. A NAP-XPS cellák lelke, a SiN_x ablakkal elválasztott röntgenágyú használata, ill. a mérnöki tervezéssel összehangolt, a mintatér és a körülötte lévő lokális nyomás és a detektortérben szükséges ~10⁻⁹ mbar nyomás különbség tartásának megoldása, amelyre egy differenciális vákuumpumpa rendszer szolgál (4a ábra) ¹⁹. Ezen technikával számos nanorészecske által katalizált reakció került másfajta megvilágításba. Tao és munkatársai mag-héj Rh_{0,5}Pd_{0,5} és Pt_{0,5}Pd_{0,5} kétfémes nanorészecskéket vizsgáltak CO+NO reakciókban NAP-XPS segítségével. Oxidáló atmoszférában a héjban lévő Rh szinte teljesen oxidálódott, a Rh ~ 94%-a RhO_x formában volt jelen. Redukáló körülmények között a teljes Rh atomfrakció a héjban 0,92-ről 0,46-ra csökkent, miközben a Pd atomfrakciója 0.08-ről 0.54-re nőtt meg, így a reakció körülmények alatt a reakcióban résztvevő felszín egy 1:1 arányban Pt-t és Rh-t tartalmazó ötvözet volt, mely igazából részt vett a tiszta Rh helyett a reakcióban, ahol az előzőleg nagyban oxidált Rh szinte fémes állapotba került (4b ábra) ²⁰.

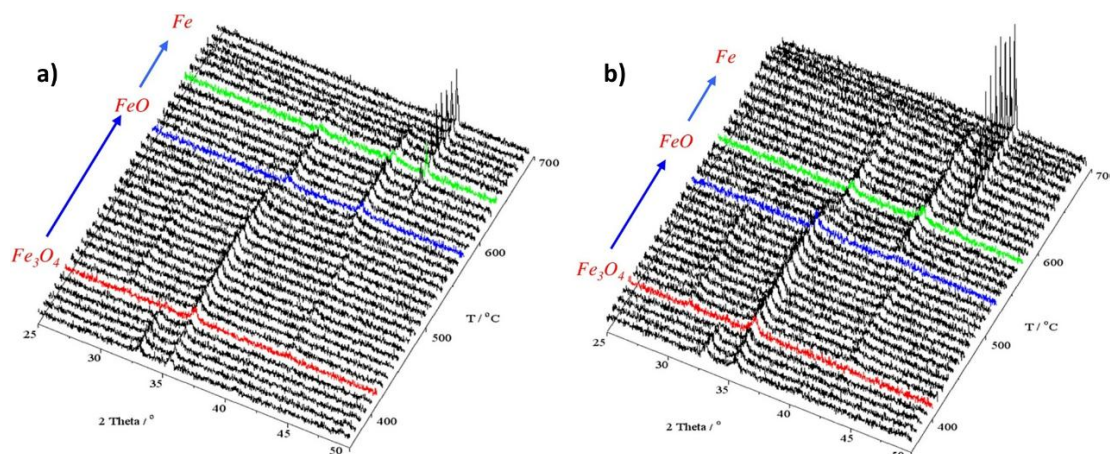
Szinkrotron alapú XPS technológiával lehetőség nyílik az alkalmazott röntgenforrás intenzitásának változtatására, ami lehetővé teszi a behatolási mélység változtatását és így mélységi profil felvételét is a reakció során. PtCo ötvözet nanorészecskék UHV körülmények között nagy Pt felületi koncentrációt mutatnak, ahol a CO oxidációs reakció során nagymértékű Co vándorlás indul meg a felszín irányába annak részleges oxidációja mellett, miközben a Pt atomok a mag felé torlódnak (4c ábra) ²¹.



4. ábra (a) NAP-XPS készülék sematikus ábrája ¹⁹; (b) RhPd nanorészecske NO+CO reakciója során történő átalakulásának követése NAP-XPS technikával ²⁰; (c) PtCo ötvözet nanorészecskék szerkezetének alakulása szén-monoxid oxidáció során ²¹

Az XRK technikája tökéletes fegyver a katalizátorok tömbi fázisában történő átalakulásának vizsgálatára. A CO₂ aktiválási reakciókban a katalizátor előkezelése és a reakció során kialakuló tömbi átalakulások követése megoldható. Az in situ röntgendiffrakciós mérések alkáli-fémekkel promótált Fe/SiO₂ katalizátor esetében azt mutatták, hogy az alkáli promóterek lassítják a vas-oxid első redukciós lépését (Fe₂O₃-ről Fe₃O₄-re), míg a gátló hatás csökken az alkálifém méret növekedésével, a Na- és K-promótált minták esetében (5. ábra) ²². Ezek az információk alapvető pillérei a reakció mechanizmus megértésének, ill. az aktív fázis azonosításában és a folyékony szénhidrogén alapú termékek szelektivitásának hangolásában.

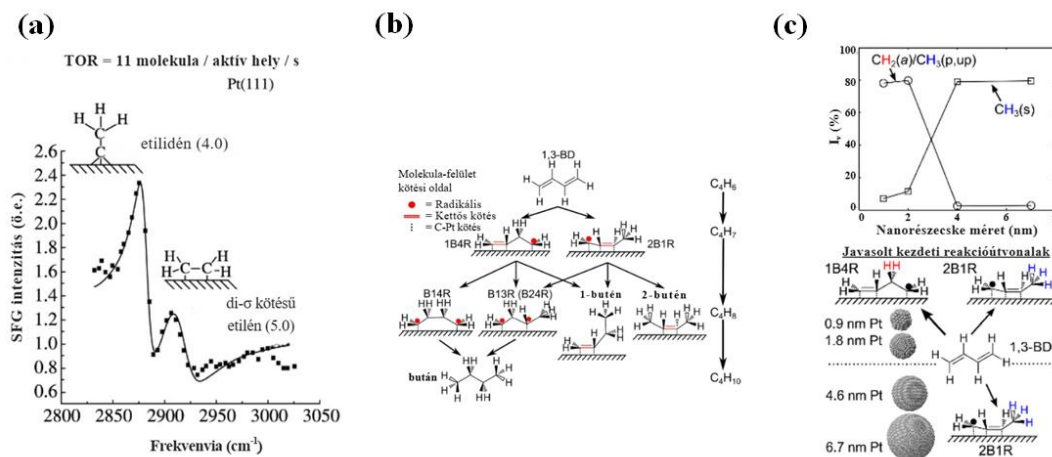
Az összegfrekvencia-keltési spektroszkópia (SFG) egy olyan technika, ahol két elektromágneses nyaláb (általában IR és VIS) találkozása során keletkezik egy összegző SFG jel. A technika fantasztikus volta abból adódik, hogy a fény anyaggal történő találkozásának törvényeinek köszönhetően létrejövő polarizációs jel nem lineáris tagját, csak nem centroszimmetrikus elrendezésnél észlelhetjük, azaz SFG jelet csak akkor kapunk, ha a két nyaláb találkozásánál törésmutató váltás következik be, így biztosíthatjuk, hogy egy heterogén katalizátor működése közben látott jel a gáz-szilárd (folyadék-szilárd, gáz-folyadék, folyadék-folyadék) határfelületről, a felületen található reakció intermedierektől származnak ²³.



5. ábra *Fe/SiO₂ katalizátorok hidrogén redukció során történő átalakulásának követése XRD technikával; (a) NaFeSi és (b) KFeSi minták esetében*²²

Az SFG mérések segítségével sikerült azonosítani és megérteni - a látszólag egyszerűnek gondolt - az etilén Pt(111) felszínen történő hidrogénezési reakcióját. A régóta ismert Hoirouti-Polányi mechanizmus segítségével értelmeztük ezt a reakciót is. Az SFG technika segítségével kiderült, hogy a di- σ -etilén felszíni intermedier mellett a felszín ~96%-át a reakció szempontjából inert $-C_2H_3$ (etilidén) molekula fedi be, és az aktív munka a maradék felszínen (4%) zajlik le (6a ábra)^{24,25}. Egy másik kutatás során, az 1 és 7 nm közötti méretű Pt nanorészecskék esetében az 1,3-butadién hidrogénezése során a nagyobb részecskék 1-butént, míg a kisebb részecskék n-butánt termelnek, melynek oka feltérképezhető volt az SFG technika segítségével látott intermedierek azonosítása alapján (6b ábra)²⁶.

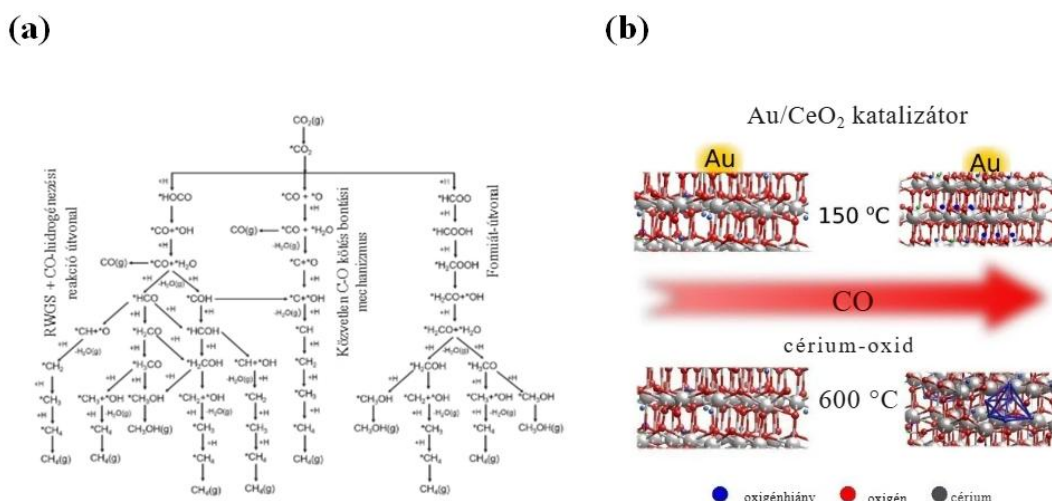
Az SFG nagy előnye, hogy nem csak a felszínen található intermedierek azonosíthatóak, hanem azoknak a felszíni elrendeződése, a kötések felszínnel bezárt szögei is meghatározhatóak. Kiderült, hogy az etanol oxidációs reakció során a gáz- és folyadék-fázisú reakciók során történt aktiválási különbségek mögött - a diffúziós folyamatok mellett - a felszínen kötött etoxi-csoport elrendeződések, a β -szénatomon kötött hidrogén atom felszíntől való távolságok közötti különbségek állnak²⁷.



6. ábra (a) Etilén hidrogénezése során kialakult felszíni intermedierek észlelése SFG technikával ²⁵; (b) 1,3-butadién hidrogénezésének felderítése SFG technika segítségével ²⁶

Bár az intermedierek atomjai között kialakult kötések felszínhez viszonyított szögeinek meghatározására nem alkalmas a DRIFTS és Raman technika, a felületi intermedierek azonosíthatóak. A technika könnyebben elérhető és kivitelezhető módja miatt nagyon hatásos a katalitikus reakciók mechanizmusának felderítésében. A szén-dioxid atmoszférikus nyomáson történő hidrogénezési reakciója mögött sem egyszerű mechanizmus áll (7a ábra). A DRIFTS technika tökéletesen feltárta az egyes Pt/NiO katalizátorok esetében az aktív folyamatok hátterében húzódó hidrogénnel perturbált szén-monoxidon keresztül zajló mechanizmust ²⁸.

Raman technika alkalmazása során az intermedierek felderítése mellett, többször a katalizátor oldaláról kaphatunk felvilágosító információt, úgy, mint pl. reakció körülmények során oxigén vakanciák koncentrációjának és minőségének megfigyelése (7b ábra) ²⁹.



7. ábra (a) A szén-dioxid atmoszférikus nyomáson történő katalitikus hidrogénezésének részlépései; (b) Au/CeO₂ rendszeren kialakult vakanciák szemléltetése

2.3 Szén-dioxid és energia probléma megoldásaira való törekvések

A CO₂ probléma létezik és van antropogén eredete. A légköri szén-dioxid (CO₂) koncentrációja 2025. november 15-én 428.29 ppm értéken volt a NOAA Global Monitoring Laboratory mérései alapján, az ipari forradalom előtti ~ 280 ppm szinthez képest. Bár százezer évvel ezelőtt volt ez a szint magasabb is - mely a föld légkörének oxidálóvá válása során folyamatosan csökkent - az elmúlt évek jégkorszakainak csúcspontjaiban sem érte el a koncentráció a 375 ppm értéket³⁰. Kimutatható az elmúlt évek emberi tevékenységeinek hatása. Elsősorban a fosszilis tüzelőanyagok elégetése, az energia szektor folyamatos növekedése, az erdőirtás, mely hatással van a fokozódó globális felmelegedésre, a változékony időjárási mintákra és a tengeri ökoszisztémákat érintő veszélyekre^{31,32}.

A 2015-ös Párizsi Egyezményben célul tűzte ki a >190 országot magában foglaló Egyesült Nemzetek Összefogása (UNFCCC), hogy korlátozza a globális felmelegedést, úgy, hogy a Föld átlagos hőmérséklete ne haladja meg a +1,5 °C növekedést az iparosodás előtti szinthez képest. Emellett cél, hogy az átlagos CO₂ kibocsátás nulla legyen a 21. század második felében és az országok növeljék az alkalmazkodást és az éghajlatváltozás hatásaival szembeni ellenálló képességet, melyre jelentős erőforrásokat fordítanak. Az elmúlt 30 évben történt klíma változással kapcsolatos törvénykezések

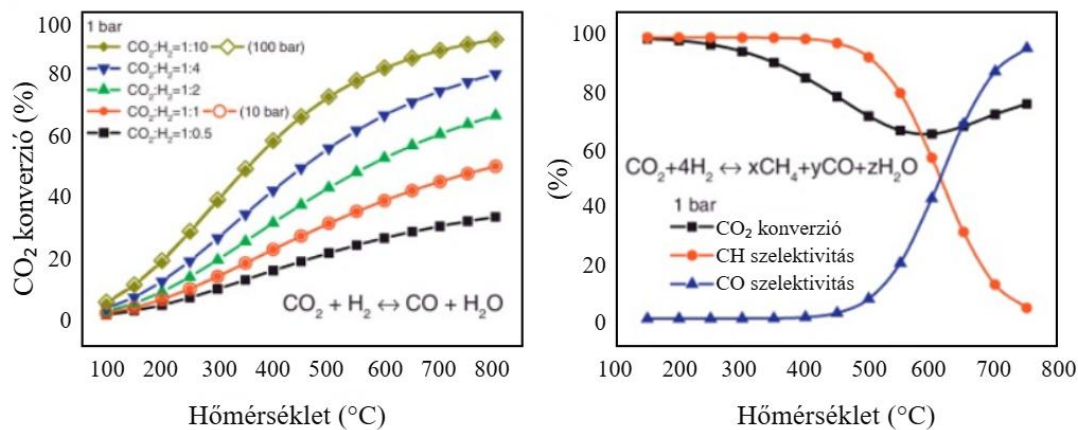
mellett jelenleg 2100-ra ezt a hőmérséklet különbséget +2.6 °C-ra prognosztizálják ³³. Az európai Klíma törvény, a „Green Deal” és a „Fit for 55” csomagok számos intézkedéseket jelentenek a térségünkben, melyekkel folyamatosan próbálják a megoldás felé irányítani az ipart. Kulcsszerepet játszik most az energiaszektor dekarbonizációjának felgyorsítása, ahol megoldást adhat a nulla CO₂-kibocsátású (pl. hidrogén, ammónia vagy metanol) és az alacsony szén-dioxid-kibocsátású üzemanyagokra (pl. növényi hulladékból vagy algákból készült bioüzemanyagok) és a negatív karbonlábnnyommal rendelkező, megújuló energiaforrásokon alapuló közvetlen CO₂-feldolgozást használó módszerekre történő áttérés.

A széles körben javasolt és támogatott szén-dioxid-leválasztási, -hasznosítási és -tárolási (CCUS) technológiák két fő területet foglalnak magukban. Az egyik a szén-dioxid elkülönítése és tárolása (CCS), amely a kibocsátott CO₂ összegyűjtését és annak föld alatti vagy óceán alatti tárolását jelenti. A másik a szén-dioxid hasznosítása (CCU), amely a CO₂-t értékes nyersanyagként alkalmazza különböző ipari folyamatokban ³⁴. Bár a CCUS technológiák drágák ³⁵, és a CO₂-szállítás nem kidolgozott, a megújuló energiával fejlesztett többlet villamosenergia akár vízelektrolízissel hatékonyan hasznosítható hidrogén előállítására, amely megújuló energiatároló megoldásként szolgál, ill. reagensként lehet felhasználni a CO₂ értéknövelt vegyületekké történő átalakítására különféle ipari célokra ³⁶.

Az energiaválság (tárolás) megoldásának egyik lehetséges alappillére az elektrolízissel termelt H₂ molekula ^{37–39}. A szén-dioxid hidrogénnel történő redukciója a CO₂ molekula nagy stabilitása miatt (a C=O kötés disszociációs energiája 750 kJ·mol⁻¹) termodinamikailag és kinetikailag korlátozott folyamat ⁴⁰. Ennek ellenére a reakcióparaméterektől és a katalizátortól függően a CO₂ hidrogénezése sokféle terméket eredményezhet: szén-monoxid; metán; karbonsavak (hangyasav, ecetsav stb.); aldehidek (formaldehid, acetaldehid, propionaldehid stb.); alkoholok (metanol, etanol és magasabb szénatomszámú alkoholok); alacsonyabb szénhidrogének (C₂-C₄ telítettek és telítetlenek is), sőt hosszú szénláncú szénhidrogének (C₅+ beleértve az aromás vegyületeket is) az iparba történő áttérésre való remény egyre közelebbi sikereivel ⁴¹.

A termodinamika alapján alacsony nyomáson és alacsonyabb hőmérsékleten főként metán gyártható, kicsiny hozammal, és nagyobb hőmérsékletek esetében pedig a CO szelektivitás jön előtérbe ⁴². Nagy kihívást jelent a nagy hozamú metán gyártás, ill.

a fordított víz-gáz eltolódási reakciók (RWGS) során gyártott CO esetében az egyensúlyi érték ipari szintű megközelítése is (8. ábra). A direkt CO_2 hidrogénezés során egyszerre kell a katalizátorágyban az RWGS és a Fischer-Tropsch (FT) folyamatokat véghez vinni, figyelve a két reakció különböző termodinamikájára, és a fellépő, nem kedvező WGS reakció lehetőségére is, ami nagy kihívást nyújt egyelőre.



8. ábra CO_2 hidrogénezési egyensúlyi folyamatok leírásának alapjai ⁴¹

3. Célkitűzések

A munkásságot bemutató folyamatot az 1. ábrán foglaltam össze. Az elmúlt 13 év legfőbb célja az volt, hogy nagy aktivitású és szelektivitású tervezett katalizátorokat készítsék, értsek meg, és a tudás alapján tovább hangoljam őket, annak érdekében, hogy a (környezetvédelmi problémák megoldására irányuló) heterogén katalízis szolgáltatásban minél hatékonyabb eredményeket érjek el. A laboratóriumi szintű munkálatok és az atomi szintű megértéstől elrugaszkodva az elmúlt években a gyakorlati, ipar számára (TRL 4-6 szintű) felskálázott alkalmazhatóságot tűztük ki célul főként a füstgáz tisztítás és a CCU technológiákat figyelembe véve egészen a katalizátortervezés, gyártás és a reakciók hasznosítása tekintetében.

Bár nem része ennek a műnek, meg kell említenem, hogy a PhD munkálataim során (2007-2012) sok időt fektettem a katalízis és nanotechnológia alapjainak elsajátítására, főként a szén nanocsövek katalizátorhordozóként történő alkalmazására fókuszálva ⁴³. A posztdoktori kutatásaim során (2012-2014) sikerült elmélyíteni a nanotechnológiai tervezések és mechanizmus felderítések alapján szerzett tapasztalataimat és azokat környezeti problémák megoldásaira fordítani. 2017-től az atmoszférikus nyomású CO₂ átalakítására irányítottam munkámat, ahol elsődleges fókuszom volt a „villanyenergia gázzá konvertálása” (PtG) technológia alapján a termodinamikai egyensúlyokat megközelítve a magas hőmérsékleten vett nagyobb aktivitás mellett nagy CH₄ kitermelést elérni a CO termelés visszaszorítását megoldva. Később, a szintetikus nyersolaj és üzemanyag termékek (EFUEL) iránti megnövekedett ipari érdeklődés miatt a fordított víz-gáz eltolódási reakciót (RWGS) és metán reformálási reakciót tanulmányoztam a „kék-türkiz-zöld” szintézisgáz előállításának érdekében, majd 2022-től a nagyobb nyomáson történő direkt és indirekt CO₂ hidrogénezés során gyártható szintetikus olajtermelést tűztük ki célul a labor méretektől a fél-pilot méretekig történő kidolgozással.

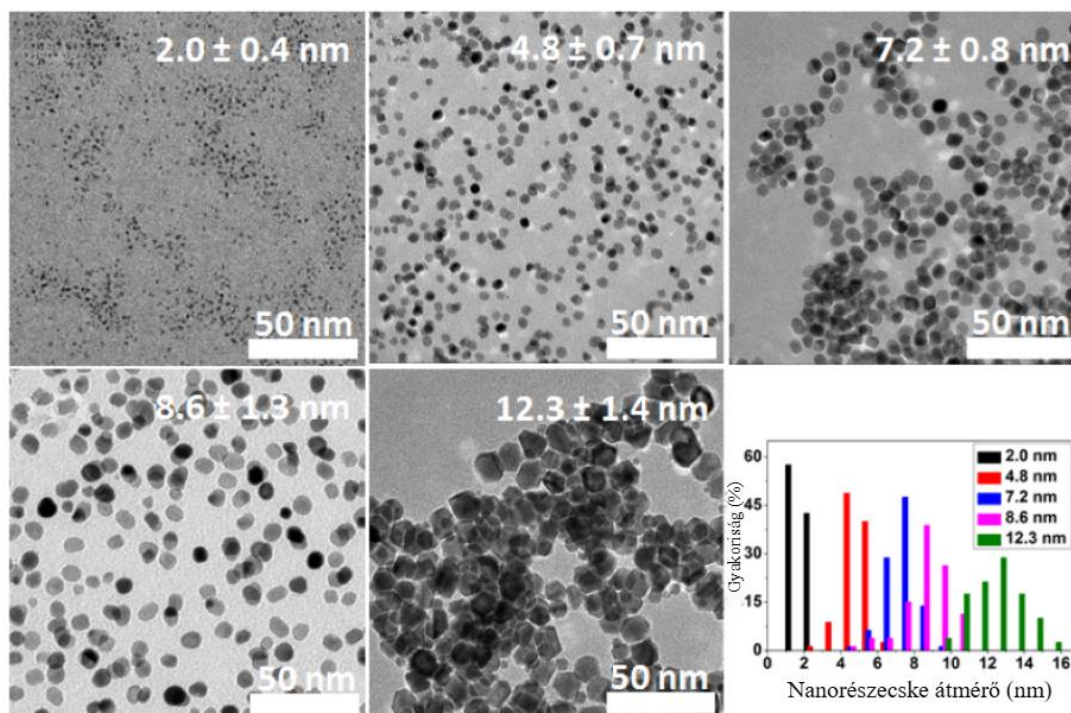
4. Kísérleti Módszerek

A munkám 3 alappillére a katalizátor szintézise, alapvető és in situ jellemzése, illetve katalitikus tesztelése volt. Az alábbiakban bemutatom a legfőbb fém katalizátor nanorészecske, mezopórusos katalizátor hordozó és egyéb katalizátor szintézis módszereket, a határfelületek tervezését, az alapvető anyagtudományi vizsgálatok mellett az atomi szintű megértést segítő in situ és ex situ technikákat is, ill. a katalitikus tesztek során alkalmazott reaktorokat. Az alább felsorolt módszerek egy része a saját fejlesztésünk, így ennek a tézisnek alapját adó eredményeknek foghatóak fel. Az eredmények és kiértékelésük fejezetnél taglalt egyes témáknál részletesebben is kifejtem az adott technika és/vagy szintézis leírását.

4.1 Kontrollált méretű nanorészecskéken alapuló és egyéb katalizátorok szintézise

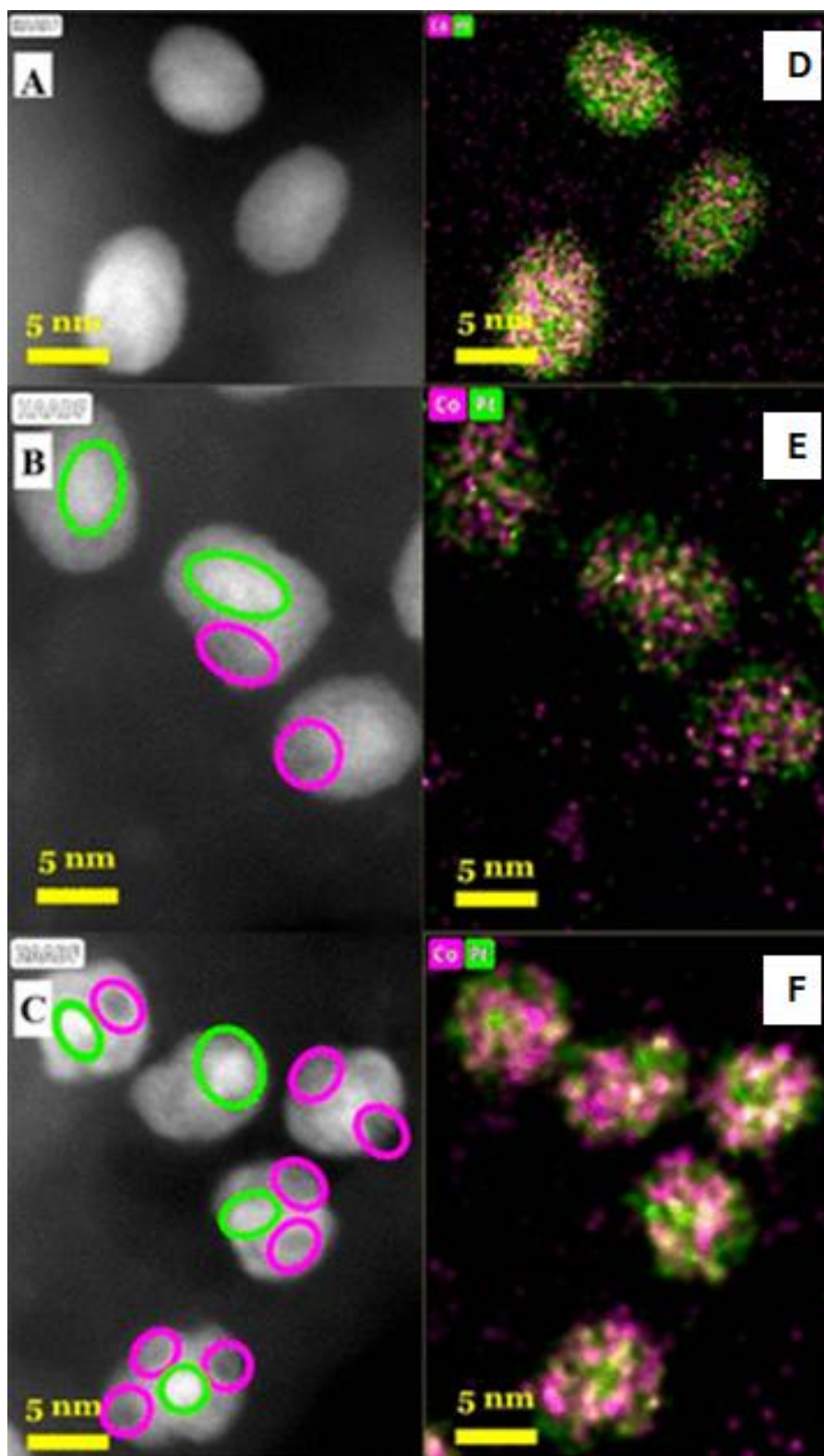
A kontrollált méretű nanorészecskék szintézise során általában az ún. poliol-módszert alkalmaztuk, ahol az alkalmazott poliolok az oldószer szerepe mellett a fém-ion prekursorok redukálásért is felelősek. A magas forrásponttal rendelkező oldószerek megfelelő választása lehetővé teszi a magas hőmérsékletű kristálynövekedés gócképződési és gócnövekedési kinetikáját kontrollálni. Az eljárás szabályozott magképződést és növekedést tesz lehetővé a lassú redukciós kinetika és a poliol közeg nagy viszkozitásának köszönhető diffúziókontroll miatt. A részecske mérete és alakja irányítható az oldószerekben oldható ún. irányító ágensek segítségével (pl. PVP, CTAB, OH^-)^{44,45}.

A munkám során, számos kutatáshoz alkalmaztuk az általunk gyártott Pt nanorészecskéket, melyek méretét általában 1-12 nm között hangoltuk (9. ábra)^{24,28,46–68}. Tipikus szintézisek során etilén-glikolos közegben Poli-vinil-pirollidon (PVP) irányító ágens mellett, > 180 °C hőmérsékleten, a pH és platina-prekursorok hangolásával kontrolláltuk a nanorészecske méretét.



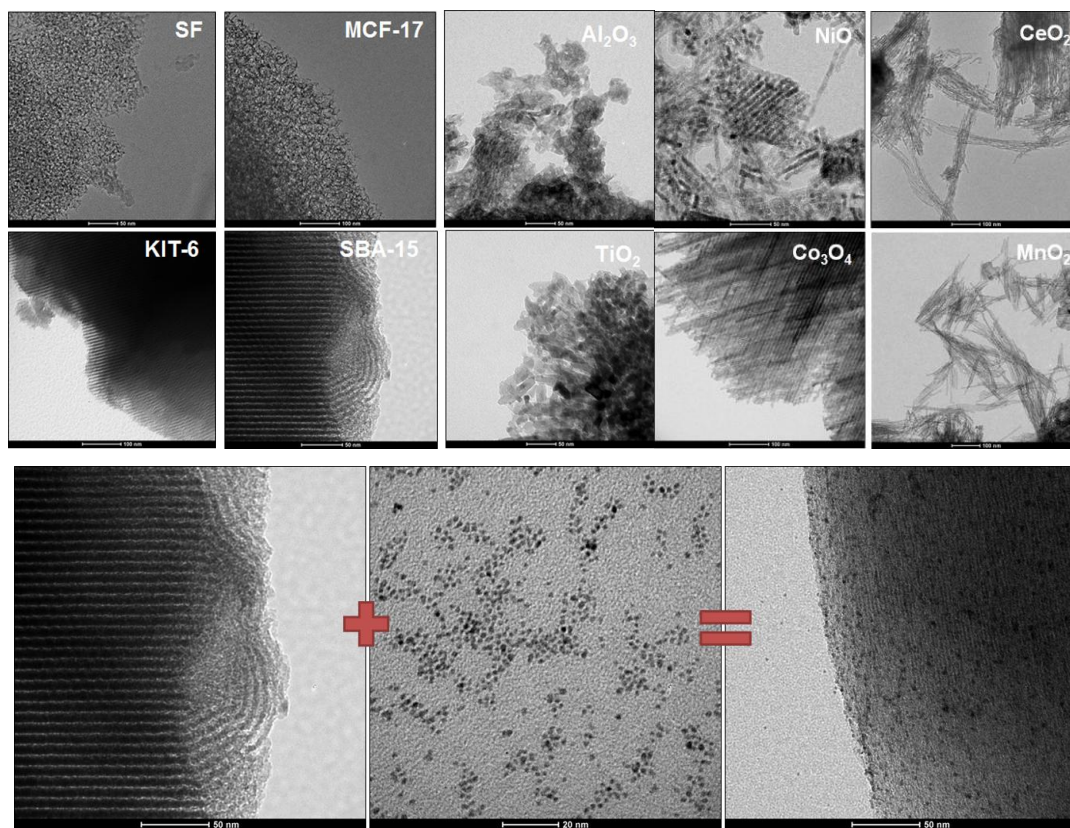
9. ábra (a-e) Különböző méretű Pt nanorészecskék tipikus transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei; (f) Hozzá tartozó méreteloszlás görbéi

Kidolgoztunk még poliol módszerrel készült ~ 2 nm méretű Rh, Pd, Ru nanorészecskéket^{59,69,70}, ill. 5 nm átmérőjű PtGa⁶⁰ és PtCo (10. ábra)⁶⁶ nanoötvözeteket is különböző ötvöző koncentrációban. A Rh, Pd, Ru részecskék NaOH adalék irányítása mellett a poliolos módszerrel készültek, míg az ötvözetek során főként oleil-amin oldószerben megtervezett összehangolt ötvözetredukciós módszert használtunk.



10. ábra (a-c) Különböző Co-tartalmú, ~ 8 nm átmérőjű PtCo ötvözet nanorészecskék nagy szögű gyűrűdetektoros sötétlátóteres mikroszkópos leképezéses (HAADF) képe; (d-g) Hozzá tartozó energiadisperzív spektrumok alapján készített elem térképek ⁶⁶

Az előzőekben tárgyalt nanorészecskék hordozói a legtöbb esetben a „lág” („soft”) és „kemény” („hard”) templát módszerrel előállított, nagy fajlagos felülettel és strukturált pórus rendszerrel rendelkező mezopórusos oxidok voltak 10,11,28,46,47,49,51,53,57,59–61,63,64,66,68. A tiszta nanorészecskék és azok méretének hatásának vizsgálatokor a legtöbbször a közel inertnek tekinthető SBA-15, KIT-6 alapú mezopórusos zeolit-típusú anyagokat használtunk, viszont a határfelületek hangolásának érdekében a KIT-6 struktúrán alapuló „hard” templát módszerrel készült CeO_x , CoO_x , NiO_x , FeO_x , MnO_x stb. mezopórusos struktúrákat készítettünk. A hordozóra történő kontrollált nanorészecske felvitel után az oxidatív és/vagy redukzív közegben történő hő- vagy plazmakezelés során távolítottuk el a nanorészecskék felszínén lévő irányító ágenseket, és alakítottuk ki a megfelelő fém/hordozó határfelületet (11. ábra).



11. ábra Tipikus „lág” és „kemény” templáttal előállított mezopórusos hordozók, ill. a hangolt fém/hordozó rendszer kialakításának ábrázolását szolgáló felvételek

Bár tudjuk, hogy a reakció körülmények során minden katalizátor más, mint ahogy azt az alapvető jellemzési technikák mutatják (2.2 fejezet), sok esetben tervezetten készítettünk olyan katalizátor prekursorokat, ún. prekatalizátorokat, ahol az anyag jelentős változáson ment keresztül az előkezelés vagy a reakció első időszaka, a steady-state állapot beállta előtt, és alakították ki az aktív katalizátorokat. Ezekben az esetekben készültek réteges kettős hidroxidokon (LDH) alapuló katalizátorok ^{71–74}, illetve a cseppfolyós szénhidrogén gyártására irányuló FeO_x -alapú katalizátorok ⁷⁵. Összehasonlítottunk a tömbi fázisban és határfelületekkel készült analóg vegyes oxidokat is katalitikus sajátság tekintetében ^{76–80}.

4.2 Katalizátorok alapvető, ex situ és in situ jellemzése

A nanoszerkezetek alakját, méretét és méreteloszlását, valamint a mezopórusos és egyéb jellegű katalizátor hordozók és hordozott katalizátorok morfológiáját pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópos módszerekkel vizsgáltuk főként Hitachi F-4700 FE-SEM, Phillips CM10, Hitachi H-7650, JEOL 2100, LEO 912 OMEGA, FEI TECNAI G2 20 típusú mikroszkópokkal.

A katalizátorok kristályszerkezetét és a nanorészecskék méretének alapvető, ex situ és in situ röntgendiffraktometriás módszerrel történő meghatározására Rigaku Miniflex II és Anton PAAR XRK 1000 in situ feltétellel ellátott Bruker D8 berendezéseket használtunk. A vizsgálatok során a $\lambda=0,154$ nm (Cu K_α) és $\lambda=0,179$ nm (Co K_α) hullámhosszúságú sugárzást alkalmaztuk. Az in situ vizsgálatok során < 8 bar nyomás és 200–400 °C hőmérséklet mellett, 1–10 ml/min áramlási sebességű, 1:(2–3) arányú $\text{CO}_2:\text{H}_2$ elegy bevezetése mellett végeztük a kísérleteket.

A nitrogénadszorpció, hőmérséklet programozott NH_3 és CO_2 deszorpció (TPD), hőmérséklet programozott redukció (TPR) és hőmérséklet programozott oxidáció (TPO), és hidrogén titrálási vizsgálatokat Quantachrome Nova 2000, Anton PAAR Autosorb IQ XC és BELCAT-A készülékkel hajtottuk végre. A fajlagos felület meghatározása a BET-módszer szerint történt, az adszorpció izoterma 0,1–0,3 relatív nyomástartományát figyelembe véve. A pórusméreteloszlás meghatározásához a mezopórusos rendszerek jellemzésére alkalmas Barrett-Joyner-Halenda módszert alkalmaztuk.

A röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) mérésekhez főként PHI 5400 XPS, Specs XPS műszert használtunk, amely XR50 kettős anódos röntgenforrással és egy Phoibos 150 félgömb alakú analizátorral volt felszerelve. A röntgenforrás teljesítménye 150 W (14 keV) volt. Főként a következő paraméterekkel végeztünk méréseket: áttekintő spektrum: 40 eV átmeneti energiával és 1 eV lépésközzel, míg nagy felbontású spektrumok (C, Pt, Fe, Na és O stb.) esetében 20 eV átmeneti energia és 0,1 eV lépésköz használata volt releváns. Az adatok kiértékeléséhez a CasaXPS szoftver (2.3.22PR1.0 verzió) került felhasználásra. A legtöbb nagyfelbontású spektrumot Shirley háttérkorrekcióval korrigáltuk. A legtöbb csúcsot Gauss-Lorentz-féle szorzatfüggvénnyel illesztettük, ahol a Lorentz-komponens hozzájárulása 30% volt.

Továbbá az ex situ XPS méréseket egy Kratos Analytical XSAM800 készülékkel végeztük. Az előkezelés és az in situ mintaelőkészítés az eszköz módosított előkamrájában történt. Egy tipikus módszert írok le az alábbiakban, melyet kiterjesztettünk az adott mérésekhez az adott téziseknél. Az előkezelés egy oxidációs (O_2 , 1 atm, 300 °C, 30 perc) és redukciós (H_2 , 1 atm, 300 °C, 60 perc) ciklusból állt, mely után a mintákat teszteltük. Az előkezelés után CO_2 és H_2 (1: (2-4) arányban) kerültek az előkamrába. A reakció idő 30-120 perc volt 200 - 400 °C és 1 atm mellett, mely reakciót követően újbóli spektrum felvétele történt meg.

A nagyobb nyomásokon történő röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (NAP-XPS) méréseknél PHOIBOS sorozat 1 DLD detektorral és monokromatikus $Al K_{\alpha}$ ($h\nu = 1486,6$ eV) röntgensugárzás forrással szerelt, a prágai Charles Egyetemen található rendszert használtunk. Az XPS spektrumokat Shirley-típusú függvény alkalmazásával elemeztük és Voigt függvények összegét illesztettük az eredményekhez a KolXPD szoftver segítségével. A katalizátorokat a kísérletek előtt oxidáltuk és/vagy redukáltuk. Az oxidáció alatt az oxigén parciális nyomása 1-20 mbar volt, míg a redukció során a hidrogén parciális nyomása 1-10 mbar-ra volt állítva. Az előkezelés után a reakció körülmények között a $CO_2:H_2$ arányt 1:(2-4)-ra állítottuk, ahol a teljes nyomás 1-5 mbar volt 200-400 °C mellett.

Az összefrekvencia-keltési spektroszkópiás (SFG) kísérleteket egy móduszárt Nd:YAG festéklézerrel (Continuum Leopard D20) végeztük, amelynek alapvető kimenete 1064 nm hullámhosszú volt, 20 ps impulzusszélességgel és 20 Hz ismétlési frekvenciával. Az 532 nm-es látható nyaláb előállításához egy béta-bárium-borát (BBO)

frekvenciaduplázó kristályt használtunk. A hangolható infravörös (IR) sugár előállítására egy Laservision optikai paramétergenerátort (OPG) és optikai paramétererősítőt (OPA) alkalmaztunk. Ebben a vizsgálatban az IR hullámhosszát 2800 és 3100 cm^{-1} közötti tartományban monitoroztuk. A látható és IR sugarak térben és időben is átfedésbe kerültek a minta felületén, és létrehozták az SFG jelet. Az így keletkező SF fotonokat egy fotonsokszorozó csővel (Hamamatsu, R928) detektáltuk, amelyhez egy SRS Gated Integrator & Boxcar Averager és egy SR 245 számítógépes interfész (Stanford Research System) csatlakozott. A teljes belső visszaverődési (TIR) geometriát egy egyenlő oldalú (60°) CaF_2 prizma segítségével oldottuk meg mind a gáz-, és mind a folyadékfázisú kísérletekben. Az IR sugár majdnem kritikus szögű beesése jelentősen felerősítette az SF jelet. Az etanol oxidációjának reakció körülményei között a Pt felület SFG vizsgálatait egy áramlásos reaktor segítségével végeztük. Mind a gáz-, mind a folyadékfázisú SFG vizsgálatokhoz elektronnyaláb-párologtatással kvarclapra felvitt vékony rétegű Pt katalizátort alkalmaztunk. Emellett egyéb mintákat Langmuir-Blodgett filmek formájában készítettük, ahol 1-12 nm-es Pt nanorészecskéket vittünk fel a zafir prizmákra. Az SFG kísérleteket ppp polarizációs módban hajtottuk végre.

A CO_2 hidrogénezési reakciók megértésénél, hőmérséklet-programozott hidrogénzés (TPH) során a reaktor kimenetét egy tömegspektrométerhez (UGA sorozat) csatlakoztattuk, ahol több kísérletsorozatot végeztünk a $\text{Na-Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_5\text{C}_2$ katalizátorokon. Főként a TPH spektrumokat H_2 -ben végzett előkezelés (350°C , 1 atm) után rögzítettük, majd a mintát 340°C -on és 30 bar nyomáson $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1:(2-3)$ arányú reakcióelegyben kezeltük. Illetve a TPH spektrumokat olyan mintán rögzítettük, amelyet először N_2 -ben melegítettünk 350°C -ra (1 atm), majd 340°C -on és 30 bar nyomáson $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 1:(2-3)$ arányú reakcióelegyben kezeltünk. Minden TPH kísérlet során 500 mg kalcinált katalizátort töltöttünk egy rozsdamentes acél reaktorba. A hőmérsékletet $1^\circ\text{C}/\text{perc}$ sebességgel 350°C -ra emeltük, majd 1 atm nyomáson előkezelő gázt vezettünk be, és a reaktort ezen a hőmérsékleten tartottuk egy meghatározott ideig. Ezután a hőmérsékletet 340°C -ra csökkentettük, hogy a reakciót végrehajtsuk. Az előkezelés és a reakció után a katalizátort Ar-ban lehűtöttük szobahőmérsékletre, majd a gázt H_2 -re váltottuk (1 atm), miközben a hőmérsékletet $5^\circ\text{C}/\text{perc}$ sebességgel 800°C -ra növeltük. A CH_4 jelenlétét tömegspektrum-jelekkel ($m/z = 15$) követtük nyomon, a $-\text{CH}_3$ fragmentumok alapján, hogy elkerüljük a vízgőz és a CO_2 bomlásából származó interferenciát.

Az intermedierek feltérképezésére sok esetben in situ diffúz-reflexiós infravörös Fourier-transzformációs spektroszkópiát (DRIFTS) alkalmaztunk. Az infravörös spektroszkópiás méréseket egy Agilent Cary-670 vagy Bruker Invenio-R Fourier-transzformációs infravörös (FTIR) spektrométerrel végeztük, amelyeket Harrick Praying Mantis, BaF₂-ablakos diffúz reflexiós cellával szereltünk fel. A spektrométert száraz nitrogénnel átöblítettük. A háttérként az előkezelt katalizátor spektrumát használtuk. Szobahőmérsékleten CO₂ és H₂ 1:(2-4) moláris arányú keverékét vezettük be a DRIFTS cellába. A csöveket külsőleg fűtöttük, hogy elkerüljük a kondenzációt. A katalizátort a reakcióelegy jelenlétében lineárisan hevítettük szobahőmérsékletről 500 °C-ra, 20 °C/perc felfűtési sebességgel. Minden spektrumot 4000 és 900 cm⁻¹ közötti tartományban rögzítettünk, 2 cm⁻¹ felbontással.

Izotópcsere-kísérleteket is végeztünk a szén-dioxid hidrogénezési reakciók megértése érdekében, ahol általában a katalizátort egy fixágyas reaktorba töltöttük, majd 350 °C-on H₂-ben 2 órán keresztül redukáltuk. Ezt követően a reaktort Ar atmoszférában 320 °C-ra hűtöttük. Az izotópcsere-kísérleteket CO₂:H₂:Ar = 1:7:0,5 összetételű gázkeverékkel végeztük, 2 bar nyomáson. Miután az egyensúlyi állapotot elértük, a gyári CO₂-t ¹³CO₂-vel helyettesítettük körülbelül 30 percre, ami elegendő idő volt ahhoz, hogy a jelölt termékek, ¹³CO és ¹³CH₄ koncentrációja elérje a stacioner állapotot. A reakciótermékeket egy online gázkromatográfval és egy online kvadrupólus tömegspektrométerrel (Universal Mass Analyzer (UGA)) elemeztük. Az egyes vegyületek azonosításához az alábbi tömegszámokat (m/z) használtuk: 45 – ¹³CO₂, 44 – ¹²CO₂, 29 – ¹³CO, 28 – ¹²CO, 18 – H₂O, 17 – ¹³CH₄, 15 – ¹²CH₄, 40 – Ar.

4.3 Katalitikus reakciók leírása

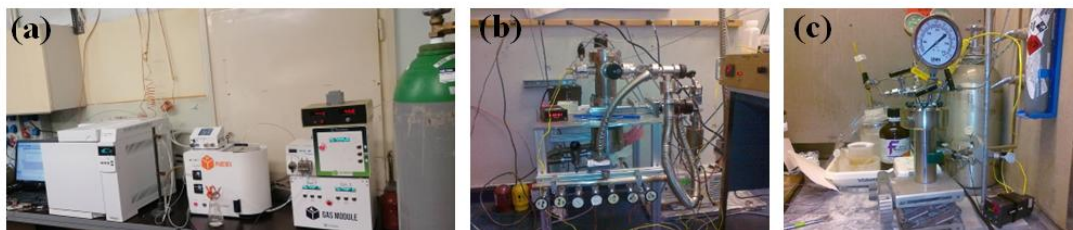
Sok esetben teszteltük etanol és 2-propanol oxidációját, bomlását energiatermelési folyamatok és hidrogén fejlesztési reakciók modellezésének céljából. Emellett a másik főbb vizsgált reakció volt a CO₂ reakciója hidrogénnel normál, ill. emelt nyomásokon.

A munkánk során legtöbbször gázfázisú katalitikus reakciókat vizsgáltunk környező és magasabb nyomásokon, de volt számos eset, ahol a folyadékfázisban is kísérleteztünk. A legtöbb esetben az SZTE műhelyében található 6 db előkezelő

gázrendszerrel ellátott, fixágyas reaktorban végeztük a kísérleteket (12a ábra). Ezek egy része nyomásmodullal (a reakciós nyomás fenntartására, 1–50 bar), gázmodullal (különböző gázok pontos áramlásának szabályozására) és hőmérséklet-ellenőrző rendszerrel volt ellátva. Általában 100-5000 mg katalizátort (keveréket) töltöttünk a rozsdamentes acél csőreaktor közepére, amelyet egyenlő súlyú/magasságú kvarcgyapottal szigeteltünk. A legtöbb esetben in situ előkezeltük a mintát levegővel (oxigénnel) 200-500 °C-on, majd H₂ vagy CO vagy H₂:CO keverék segítségével 200-500 °C-on 1-17 órán keresztül redukáltuk azt. A reaktor hőmérsékletét N₂ áramlás alatt visszahűtöttük alacsonyabb hőmérsékletekre, majd átváltottunk a reakció gázok keverékére (etanol, oxigén, izopropanol vagy CO₂/H₂ stb.) 10-6000 mL·g⁻¹·h⁻¹ sebességek mellett. A termékáramot Agilent gázkromatográfokkal (4890, 5890, 7890 A, 8890 stb.) elemeztük, amelyet hővezetési detektorral (TCD) és lángionizációs detektorral (FID) vagy tömegspektrométerrel voltak szerelve.

Az alkohol átalakítási reakciók során több esetben egy nagy tisztaságú, arannyal bevont, 1 liter térfogatú „batch” reaktort használtunk (12b reaktor). A szilícium-dioxid hordozón lévő katalizátor hőmérsékletét egy bór-nitrid fűtőlap segítségével szabályoztuk 30–400 °C között. A reakciókamrába általában 0-10 torr alkoholt, 1-50 torr O₂-t vagy 1-100 torr H₂-t és egyes esetekben 1-100 torr vízgőzt és megfelelő mennyiségű He-t vezettünk be atmoszférikus nyomásra történő balanszírozással. Ezután a gázt egy fémharmonikás szivattyúval keringettük. A gázösszetételt egy lángionizációs detektorral (FID) ellátott gázkromatográf (GC) követtük nyomon.

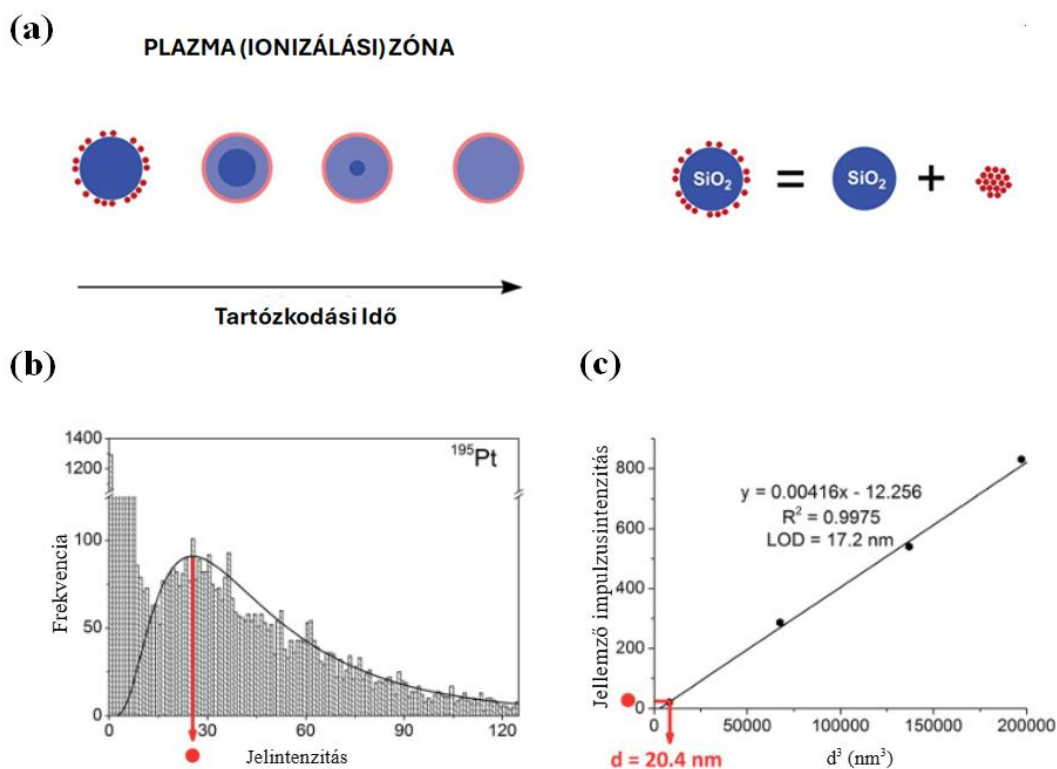
A folyadékfázisú reakciókat egy teflonbevonatú rozsdamentes acél autoklávban (Parr Instrument Company) hajtottuk végre (12c ábra). Jellemzően 10-100 mg katalizátort diszpergáltunk 15 ml folyékony reaktánsban. A reaktor fejterét (85 ml) - a reakció megkezdése előtt - O₂-nel (1–5 bar) öblítettük át. A rendszert 50–100 °C-ra hevítettük, és ezen a hőmérsékleten 3 órán keresztül állandó keverés mellett tartottuk. A reakcióelegy lehűtése után a fejtérben lévő gázt egy evakuált gázkamrán keresztül vezettük a GC-FID rendszerbe. Az autokláv szétszerelését követően a katalizátort centrifugálással választottuk el, míg a folyadékfázist GC-FID segítségével elemeztük.



12. ábra (a) Előkezelővel ellátott 1-50 bar nyomásokon működő gázreakciókhoz használt csőreaktor-rendszer; (b) „Batch” reaktor a főként alkoholok átalakítását vizsgáló „batch” reaktor; (c) Folyadékfázisú reakciókra használt „batch” reaktor

A reakciók katalitikus ciklus gyakoriságát (Turn Over Frequency - TOF) értékeinek meghatározásához szükséges aktív helyek számát a katalizátorok esetében legtöbbször a TEM (részecskeméret) és ICP-AES (Pt) adatok alapján számítottuk, feltételezve, hogy a Pt nanorészecskék felületén az atomos sűrűség megegyezik a Pt (111) szerkezetével, és hogy az összes felületi Pt atom hozzáférhető^{55,58}. Egy másik kutatásban az etilén hidrogénezésére vonatkozó, struktúrára nem érzékeny reakciót is végeztünk, hogy megbecsüljük a katalizátorok elérhető Pt helyeinek számát²⁴. Egyéb esetekben hidrogén titrálással végeztük az aktív helyek meghatározását (BELCAT-A).

Itt jegyezném meg, hogy sok esetben határoztuk meg a Pt nanorészecskék nominális koncentrációját a hordozott katalizátorok esetében királyvizes oldatba történő vitelt követő ICP-AES módszerrel, azonban kidolgoztunk egy jóval gyorsabb, pontosabb módszert, az ún. egy részecskés ICP-MS módszert, ahol akár egészen kicsiny méretű Pt nanorészecskékkal dekorált hordozók esetében is jó eredményeket kaptunk (13. ábra)⁵¹. Ezt a technikát az egyik legpontosabb, legmegbízhatóbb és leggyakorlatiasabb módszernek találtuk a nanokompozitok elemzésére összevetve SEM-EDX, XPS, TEM vizsgálatokkal. Ez a technika közvetlenül diszperziókkal dolgozik, a mérés mindössze néhány percet vesz igénybe, és rendkívül megbízható eredményeket ad, és nagyrészt mentes a prekursor maradványok interferenciájától. Emellett további információkat is szolgáltat a részecskékről. Bár az ultra kisméretű nanorészecskék egyedi mérése még nem lehetséges spICP-MS-sel, a nanokompozitban lévő ilyen részecskék kumulatív jele lehetővé teszi a töltetkoncentráció pontos meghatározását.



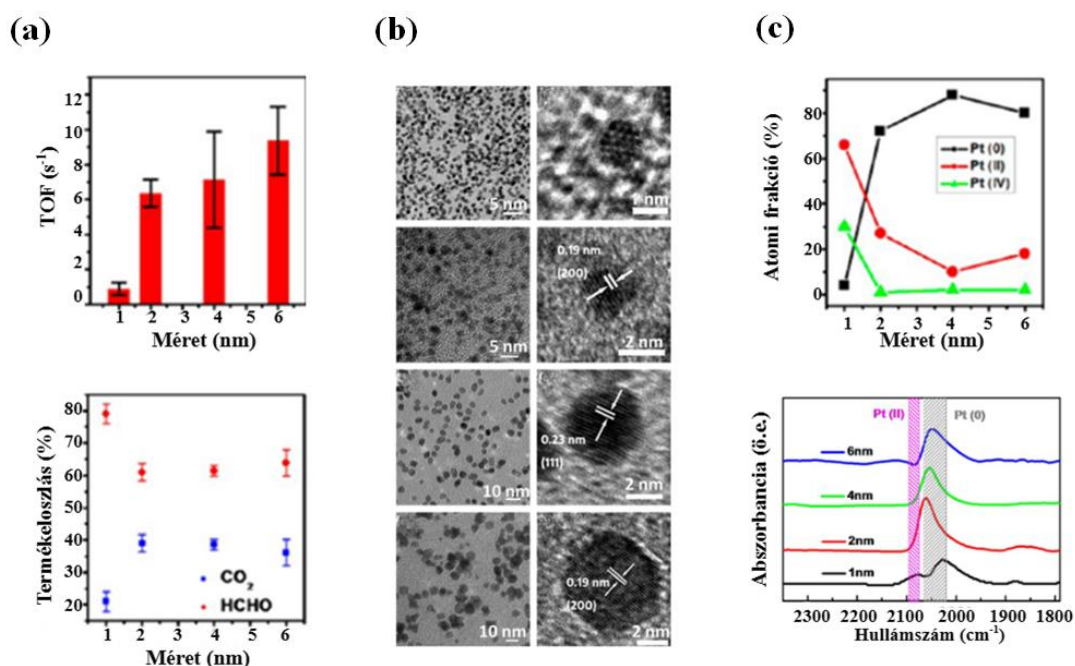
13. ábra (a) Szemléltető ábra a nanokompozit részecske bomlási és ionizációs folyamatáról az ICP plazmában (mélykék: szilárd szilícium-dioxid részecske, világoskék: Si és O ionfelhő, mélyvörös: felszíni szilárd Pt nanorészecskék, világosvörös: Pt ionfelhő); (b) ^{195}Pt spICP-MS jelhistogramja; (c) A histogramban megjelenő csúcs jellegzetes intenzitása egyenértékű egy 20,4 nm átmérőjű nanorészecskével az spICP-MS részecske méretkalibrációs görbéjén

5. Eredmények és Következtetések

5.1 Alkohol átalakítási reakciók Platina nanorészecskékkel

Pt nanorészecskék méretének hangolásával és a hangolt méret katalitikus reakciókban történő kiaknázásával egy olyan területtel ismerkedtem meg 2012-ben, ahol sikeresen állítottunk elő 1, 2, 4, 6 nm átmérőjű Pt nanorészecskéket szűk méreteloszlással (14a ábra) és teszteltük azokat metanol oxidációs reakciókban ⁵⁵ a fentebb bemutatott gáz fázisú „batch” reaktorban 10 torr metanol, 50 torr O₂ és 710 Torr He gázösszetétel mellett. A két fő termék szén-dioxid és formaldehid volt. A 2, 4 és 6 nm átmérőjű részecskék hasonló katalitikus aktivitást és nagyobb CO₂ szelektivitást mutattak, míg az 1 nm átmérőjű nanorészecskék kisebb aktivitás mellett jelentősen nagyobb szelektivitást mutattak a metanol részleges oxidációjának irányába (14b ábra). XPS és DRIFTS módszerekkel sikerült kimutatni, hogy az 1 nm-es nanorészecskék túlnyomórészt oxidált formában, míg a 2, 4 és 6 nm-es nanorészecskék nagyrészt fémesek voltak (14c ábra). A TEM képek rávilágítottak arra, hogy a kis méretű (1 nm) Pt nanorészecskék kvázi-kristályos állapotban vannak. Az eredmények megmutatták, hogy a Pt nanorészecskék méret-indukált oxidációs állapotának fontos hatása van a katalitikus szelektivitásra és aktivitásra a gázfázisú metanol oxidációs reakciókban.

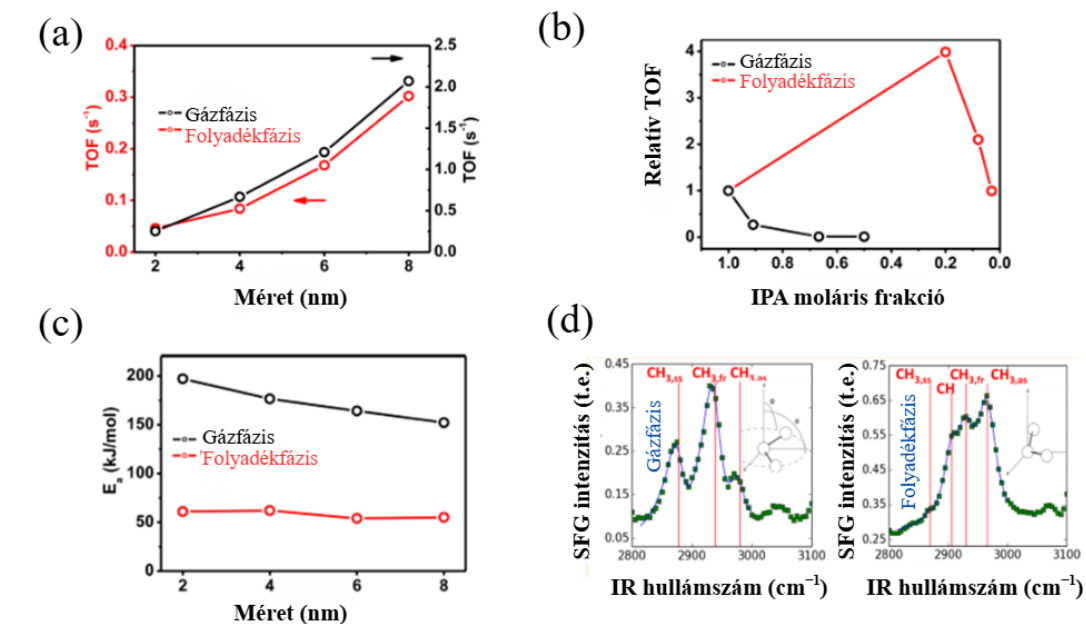
A későbbiekben vizsgáltuk metanol, etanol, 2-propanol és 2-butanol oxidációs reakcióit kontrollált méretű Pt nanorészecskéket alkalmazva, ahol a mérethatás megértése mellett célunk volt a gázfázisban és folyadékfázisban történő reakciók különbségeinek összehasonlítása is ^{48,54,56,58,68}.



14. ábra (a) 1, 2, 4, 6, nm Pt részecskék TEM felvételei; (b) Metanol oxidációban mutatott aktivitás és szelektivitás értékek; (c) Hozzá tartozó XPS és DRIFTS spektrumok

Elsőként 2, 4, 6, 8 nm átmérőjű platina nanorészecskéket 2-propanol acetonná történő oxidációjának tanulmányozására használtuk, mind a folyadék-, mind a gázfázisban 60 °C-on ⁵⁶. A katalitikus aktivitás mindkét fázisban növekedett a platina nanorészecskék méretének növekedésével. A reakció a szilárd/folyadék határfelületen 2 nagyságrenddel lassabb volt a szilárd/gáz határfelületen történő reakciók sebességéhez képest (15a ábra). A gázfázisban folyó reakciók aktiválási energiája a platina nanorészecske méretével csökkent, míg a folyadékfázisú reakciónál struktúrára kevésbé érzékenyek találtuk a kinetikát. A gázfázisban összességében nagyobb volt az aktiválási energia, a folyadék fázisú reakciókhoz képest (15b ábra). Azt is tapasztaltuk, hogy víz hozzáadása a folyadék fázisban lényegesen elősegíti az izopropanol oxidációját, azonban a gázfázisban gátolja azt (15c ábra).

A folyadékfázisban egyértelműen kialakuló diffúziós kontroll mellett, a kinetikai eredmények különböző mechanizmusokra utalnak a folyadékfázisú és a gázfázisú reakciók között. Ezek az eredmények jól korrelálnak a különböző szilárd/folyadék határfelületi izopropanol intermedierek orientációjával a szilárd/gáz határfelületen kialakult elrendezéshez képest, amint azt az SFG mérései (15d ábra) és DFT modellezési eredmények is alátámasztottak.



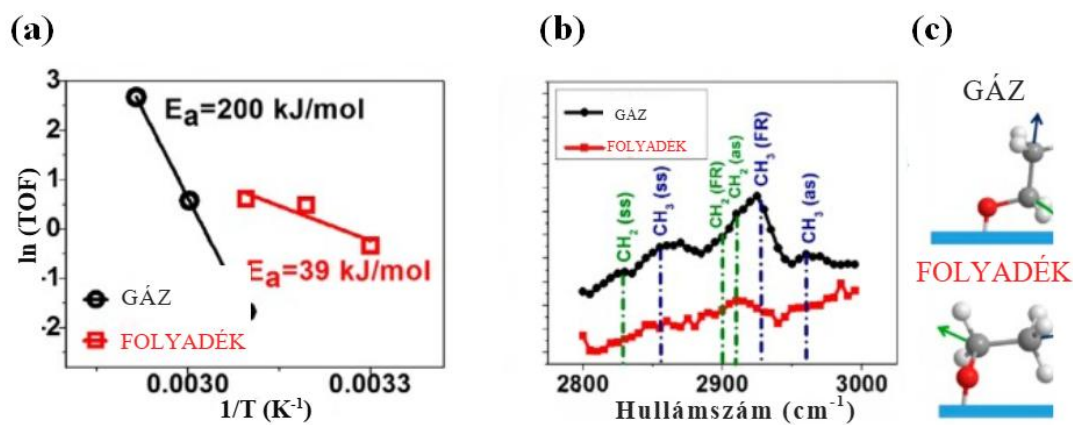
15. ábra Izopropanol oxidációja gáz és folyadék fázisban 2, 4, 6, 8 nm Pt nanorészecskéket alkalmazva katalizátorként; (a) Aktivitás értékek; (b) Aktiválási energia értékek; (c) Víz jelenlétének hatása az aktivitásra; (d) SFG spektrumok a gáz és folyadék fázisú reakciók során

Az SFG spektroszkópia segítségével a gázfázisú reakciókban három – a metilcsoporthoz tartozó - rezgési színekre jellemző jelet figyeltünk meg a 4 nm-es Pt nanorészecskék felületét vizsgálva. Ezek megfeleltek a szimmetrikus nyújtás ($\sim 2875 \text{ cm}^{-1}$), Fermi rezonancia mód ($\sim 2940 \text{ cm}^{-1}$), és aszimmetrikus nyújtás ($\sim 2970 \text{ cm}^{-1}$) jeleinek. Folyadékfázisban, megnövekedett intenzitású aszimmetrikus nyújtáshoz és csökkenő intenzitású szimmetrikus nyújtáshoz kapcsolódó jeleket detektáltunk. Ez jól jelzi az izopropanol intermedierek eltérő orientációját a szilárd/folyadék és szilárd/gáz határfelületekhez képest. Bár számos orientációs módozat modellezése ad hasonló SFG jeleket, a legvalószínűbb struktúra alapján a folyadék fázisban az izopropil-csoport intermedier a katalizátor felszínére viszonylag merőleges, álló helyzetben van, míg a gázfázisban a molekula orientációja nem követi ezt a lehetőséget, ott inkább a fekvő, felszínnel párhuzamos állapot valószínűsíthető (15d ábra).

Az ab initio számolások során a gázfázist egy ritkább ($0,94 \text{ molekula/nm}^2$), míg a folyadékfázist pedig egy sűrűbb ($3,75 \text{ molekula/nm}^2$) felületi koncentrációval modelleztük Pt(111) felszínt alkalmazva. Azt találtuk, hogy a stabilitás érdekében a

gázfázisban az intermedierek inkább a felszínre „feksznek”, míg a folyadékfázisban inkább „állnak”.

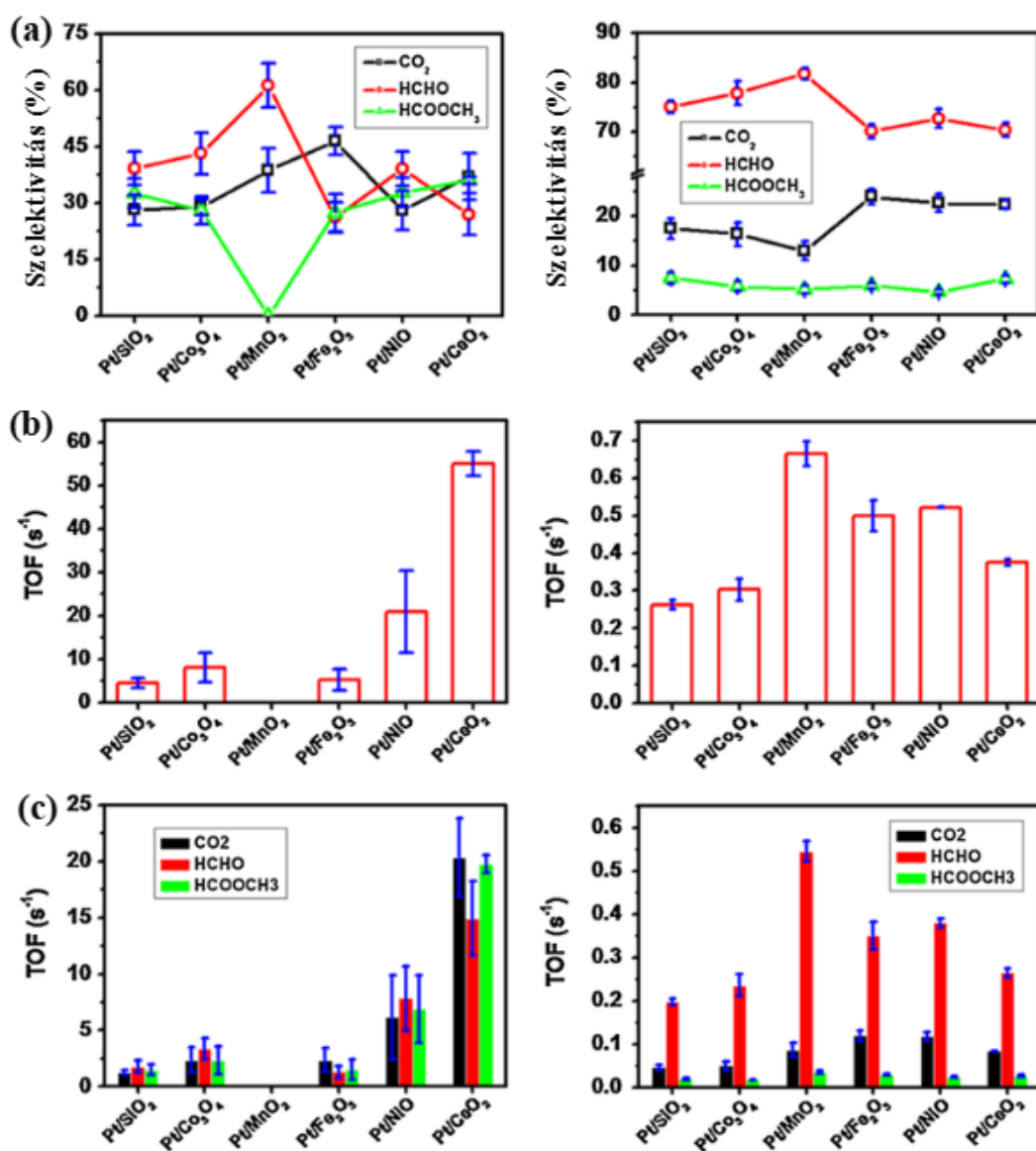
Hasonló eredményeket kaptunk, stabilan 2 főterméket (szén-dioxid és acetaldehid) adó, etanol oxidációs reakciók során is⁵⁸, kontrollált méretű (2, 4 és 6 nm) Pt nanorészecskéket alkalmazva. A reakció sebessége kb. 80-szor gyorsabb, míg az aktiválási energia kb. 5-ször magasabb a gáz/szilárd határfelületen folytatott reakciók során a folyadék/szilárd határfelületen történő reakciókhoz képest (16a ábra). A katalitikus aktivitás nagymértékben függ a Pt nanorészecskék méretétől, azonban a szelektivitás nem méretérzékeny ebben a mérettartományban. Az acetaldehid a fő termék mindkét közegben, miközben kétszer annyi szén-dioxid keletkezett a gázfázisban, mint a folyadékfázisban. A hozzáadott víz fokozta a reakciót a folyadékfázisban, azonban inhibitorként működött a gázfázisban. Minél több vízgőzt alkalmaztunk a gázfázisban, annál több szén-dioxid képződött, míg a víz koncentrációja nem befolyásolta a szelektivitást a folyadékfázisban. A szilárd–gáz és szilárd–folyadék határfelületeken végbemenő reakciókinetikai különbségek az etanol molekulák Pt felületen való eltérő molekuláris orientációjának tudhatók be, amit az SFG spektroszkópia igazolt (16b és 16c ábra).



16. ábra Etanol oxidációja gáz és folyadék fázisban 2, 4, 6 nm Pt nanorészecskéket alkalmazva katalizátorként; (a) Aktiválási energia értékek; (b) SFG spektrumok a gáz és folyadék fázisú reakciók során; (c) Szemléltető ábra az etoxi-csoport folyadék/szilárd és gáz/szilárd felszínen történő elhelyezkedésének különbségeit mutatva

Eközben a metanol oxidációs reakciókat is megvizsgáltuk a két különböző fázisban, 2, 4, 6, 8 nm átmérőjű Pt részecskéken, olyan körülmények között, ahol termékként már szén-dioxid, formaldehid és metil-formiát is lehetséges volt. Ebben az esetben vizsgáltuk a különböző fém-oxid hordozók jelentőségét is a katalitikus aktivitás tekintetében, úgy, hogy az idáig használt referencia, közel inert mezopórusos SiO_2 -alapú hordozó mellett, mezopórusos Co_3O_4 , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO and CeO_2 hordozókat is teszteltünk ⁴⁸. Megállapítottuk, hogy mindhárom termék összemérhető szelektivitással képződik a gázfázisban, míg a folyadékfázisban a formaldehid a domináns (17a ábra). Bár a méret aktivitásra gyakorolt hatása nem jelentős a gázfázisban, a folyadékfázisú reakciósebesség hatszorosára nő a 2–8 nm-es Pt mérettartományban.

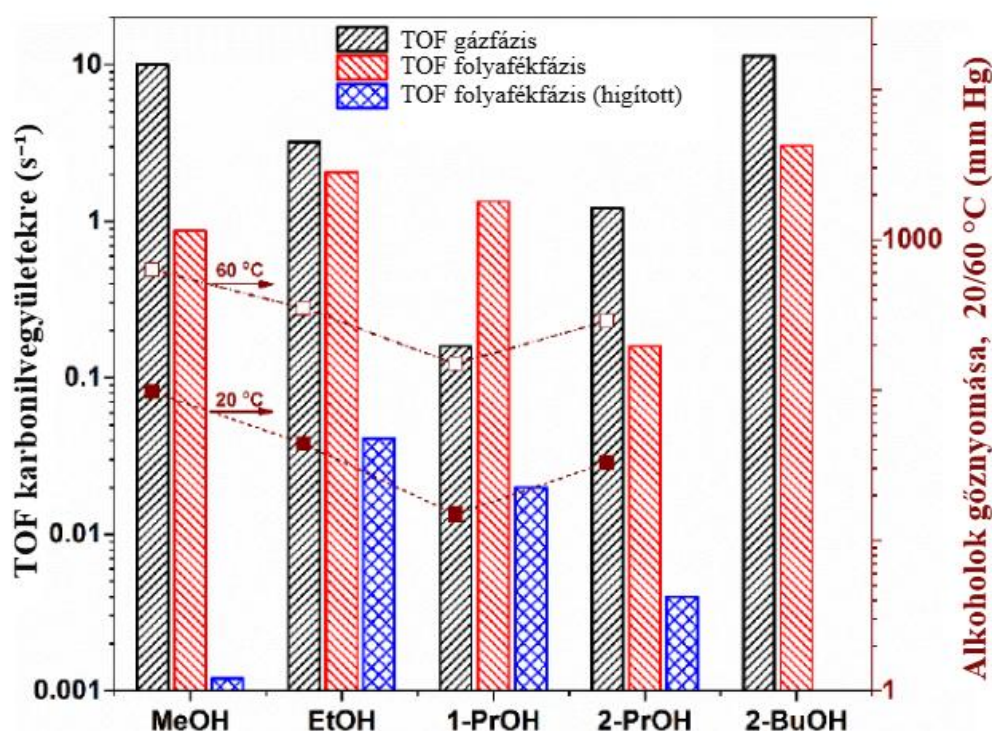
A gázfázisú reakciósebességeket drámai módon befolyásolják a platina nanorészecskék és az átmenetifém-oxid hordozók közötti erős kölcsönhatások (17b ábra). Míg a Pt/MnO_2 135-ször kevésbé aktív, addig a Pt/CeO_2 12-szer aktívabb a Pt/SiO_2 -hoz képest a gázfázisban. A folyadékfázisban azonban a hordozó hatása kevésbé jelentős: a legaktívabb katalizátor - a Pt/MnO_2 - 2,5-szeres aktivitás-növekedést mutat a Pt/SiO_2 -hoz viszonyítva. Eredményeink azt sugallják, hogy a platina nanorészecskék méretének és a fém-hordozó kölcsönhatásoknak a kinetikai hatásai teljesen eltérhetnek a szilárd/gáz és szilárd/folyadék határfelületeken, még ugyanazon kémiai reakció esetén is, azonban ennek mélyebb felderítésére nem került sor a tanulmányaink során.



17. ábra Metanol oxidációja gáz/szilárd és folyadék/szilárd határfelületeken különböző mezopórusos oxidokon hordozott Pt nanorészecskéken; (a) Szelektivitás értékek; (b) Aktivitási értékek; (c) Hozam értékek

A témával kapcsolatos munka végén még teszteltünk 1-propanol, ill. 1-butanol molekulákat is hasonló kontrollált méretű Pt nanorészecskéket tartalmazó rendszereken^{54,68}. Bár nem teljes, de elég átfogó képet kaptunk a folyadék/szilárd és gáz/szilárd határfelületeken lejátszódó metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol és 1-butanol oxidációs reakciói segítségével.

A gázfázisú alkoholok oxidáció reakciósebességei jó korrelációt mutatnak az alkoholok gőznyomásával (18. ábra). A magasabb gőznyomású alkoholok, mint a metanol, etanol, és 2-propanol, sokkal dinamikusabbak a gázfázisban, így könnyebben elérik a katalizátor felületét, reagálnak köztes termék/termékeket képezve, majd a termékek hatékonyabban távoznak a katalizátor felületéről. Ezzel szemben az alacsonyabb gőznyomású alkoholok, például az 1-propanol, kevésbé dinamikus molekulákat adnak a gázfázisban, amelyek felszínre történő diffúziója lassabb, ill. a felületi adszorpciós stabilitásuk nagyobb, ami alacsonyabb reakciósebességet eredményez a gázfázisú oxidáció során.

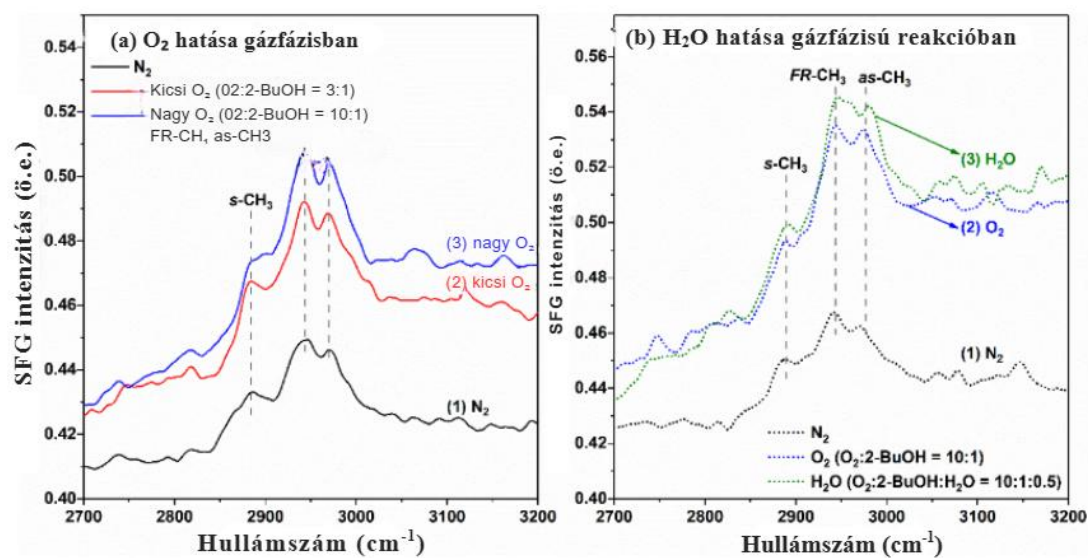


18. ábra Különböző alkoholok oxidációs reakcióinak aktivitása és azok gőznyomás értékei

Összeségében, az alkoholok gázfázisú katalitikus oxidációja lényegesen magasabb reakció sebességet mutatott, mint a folyadékfázisban, hasonló reaktáns felületi sűrűség mellett, melynek egyéb oka is van a diffúzió-sebességbeli különbségek mellett. A nagyobb Pt nanorészecskék mind a gáz-, mind a folyadékfázisú reakciók során aktívabbnak bizonyultak. Általánosságban a folyadékfázisú reakciók hasonló vagy magasabb szelektivitást mutattak a karbonil-vegyületek irányába. Itt a teljes széndioxidba forduló oxidáció elmaradt a gázfázishoz képest.

Érdekes módon a folyadékfázisú alkoholok oxidációja esetében lényegesen alacsonyabb látszólagos aktiválási energiát figyeltünk meg, mint a gázfázisban. A legtöbb esetben a jelenlévő H_2O elősegítette a folyadékfázisú alkoholorxidációt (különösen az 1-pronaol és 2-propanol esetében), míg a gázfázisban inhibitor hatása volt. Ugyanakkor a 2-butanol oxidációjára a H_2O hatása éppen ellenkező volt a többi vizsgált alkoholhoz képest, amit a hosszabb szénláncú alkoholok hidrofil/hidrofób változása magyarázhat.

Az SFG spektrumok elemzése jelentős molekuláris orientációváltozást mutatott ki a gáz/szilárd és folyadék/szilárd határfelületek között. A DFT számításai megerősítették, hogy az alkoholmolekulák a gázfázisban főként „fekvő” helyzetben, míg a folyadékfázisban „álló” helyzetben helyezkedtek el a Pt felületén, ahogy azt sejtettük a metanol és etanol molekulákkal végzett kísérletek során. Ez alapvetően eltérő reakciókinetikát és mechanizmust eredményezett az alkoholok oxidációjánál a különböző fázisok esetében. Az SFG spektrumok elemzése azt is kimutatta, hogy az O_2 jelenléte a Pt felületén rendezettebb felületi intermedierek kialakulását, ill. nagyobb sűrűségben történő alkoholmolekula megkötődését eredményezhette a gázfázisú 2-butanol oxidációja során (19a ábra). Ezzel szemben a H_2O nem mutatott egyértelmű hatást a 2-butanol felületi molekuláira, ami jól magyarázza, miért nem volt jelentős hatása a H_2O -nak a reakció sebességekre a gázfázisú reakcióban (19b ábra).



19. ábra Gázfázisú 2-butanol SFG-spektrumai; (a) különböző oxigén–alkohol arányok mellett; (b) vízgőz jelenlétében

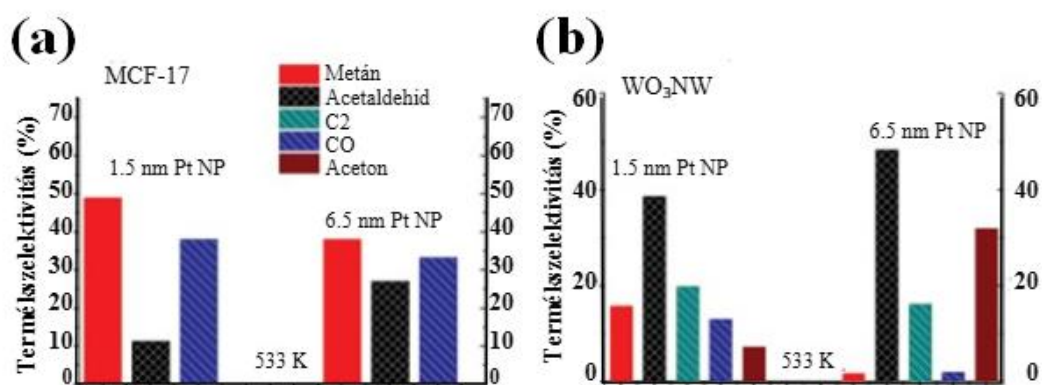
5.2 Egyéb reakciók kontrollált méretű Pt nanorészecskéken

Ebben a fejezetben taglalom azokat a kutatási eredményeket, amelyek során a Pt nanorészecskék hatását vizsgáltuk egyéb reakciókban, főként kooperációban más kutatócsoportokkal, ahol a különböző szolgálatokba állított Pt nanorészecskék mérethatását vizsgáltuk. Ezekben az esetekben a közel „inert” szilika alapú hordozóktól jobban elrugaszkodva más hordozók által keltett határfelületi hatásokat is vizsgáltunk.

Egy időben érdekesnek találtuk az etanol termokatalitikus bontását (száraz és gőzreformálását), ahol a célunk volt a nagy H_2 kitermelés. Ezzel a módszerrel a napenergiából és szén-dioxidból készült biológiai eredetű alkoholokból lehet hidrogént, mint energiaforrást ^{81,82}, ill. egyéb esetekben hasznos intermediereket (acetaldehid, CO, CH_4) is előállítani. Bár azóta már számos kutatás beszélt arról, hogy a bioetanol átalakítás nélkül az egyik leghasznosabb energiahordozóként ⁸³, így ezeket a kísérleteket nem folytattuk tovább, hanem a szén-dioxid átalakításokra fordítottunk több erőforrást.

Érdekes eredményeket kaptunk, amikor 1,5 és 6,5 nm méretű szabályozott Pt nanorészecskéket WO_3 nanoszálakra (WO_3NW) és mezostruktúrált celluláris hab (MCF-17) szilícium-oxid felületére rögzítettük. A WO_3NW és MCF-17 hordozott nanorészecskék esetében az 1,5 nm-es Pt nanorészecskék aktívabbak voltak az etanol bontási reakcióban 533 K hőmérsékleten ¹¹. A 6,5 nm-es Pt/ WO_3NW katalizátor körülbelül hatszor nagyobb aktivitást mutatott, mint az MCF-17 hordozón lévő 6,5 nm-es Pt nanorészecskék (6a és 6b ábra).

Míg az MCF-17 hordozott katalizátorok hidrogént, metánt, szén-monoxidot és acetaldehidet termeltek, addig a wolfrám-oxid hordozott Pt nanorészecskék nagy mennyiségű acetont és etént gyártottak, valamint magas acetaldehid-szelektivitást mutattak a H_2 , CH_4 és CO mellett. A hidrogénképződés jelentősebb volt 1,5 nm méretű Pt nanorészecskék esetében (6a és 6b ábra). A fémes nanorészecskék, a savas helyek és a hordozók oxidatív centrumai fontos szerepet játszanak az etanolbontás során keletkező termékek kialakulásában.



20. ábra 1,5 nm és 6,5 nm méretű Pt nanorészecskék aktivitása etanol bomlási reakciókban (a) MCF-17 és (b) wolfrám-oxid nanoszál hordozókon

Egy másik esetben különböző platina-gallium (Pt-Ga) nanoötvözeteket gyártottunk és MCF-17 hordozón képzett katalizátorokat teszteltük etanol gőzreformálásában ⁶⁰. A platinát különböző tömegszázalékban helyettesítettük galliummal, így létrehozva a következő katalizátorokat: Pt/MCF-17, Pt99.9Ga0.1/MCF-17, Pt99Ga1/MCF-17 és Pt90Ga10/MCF-17. Ezek a katalizátorok számos termék képzése mellett (acetaldehid (CH₃CHO), dietil-éter (DEE), etilén (C₂H₄), szén-monoxid (CO), szén-dioxid (CO₂), metán (CH₄) és etán (C₂H₆)), igen aktívak voltak hidrogén termelésben.

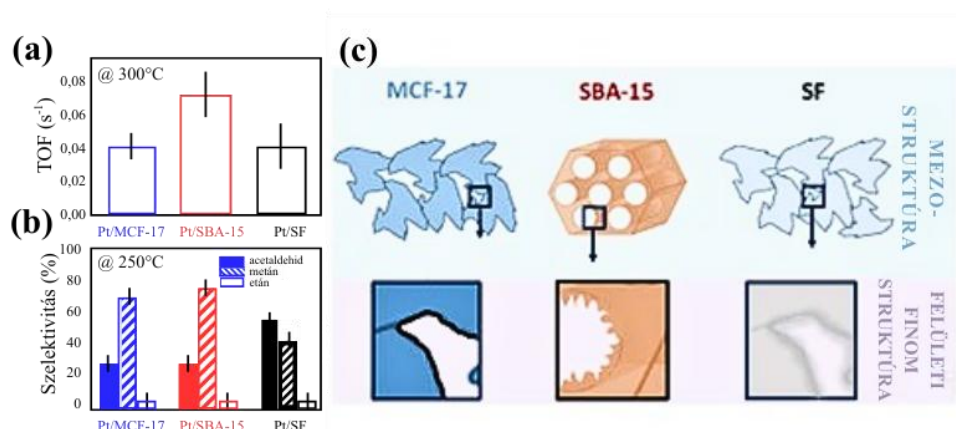
A Pt90Ga10/MCF-17 katalizátor esetében ~ 68 %-os konverzió mellett, a hidrogénképződési sebesség 3047 nmol·g⁻¹·s⁻¹-nak bizonyult, ami 9,8-szor aktívabb, a galliummentes Pt/MCF-17 katalizátor aktivitásához képest. A DRIFTS, NH₃-TPD és XPS vizsgálatok alapján megállapítottuk, hogy a gallium erős kölcsönhatást alakított ki a platínával, mely elektronhiányos állapotot idézett elő, ami fokozott hidrogénezési és savas tulajdonságokat eredményezett, így jelentősen növelte a H₂ hozamot.

Ahogy arról az irodalmi bevezetőben is írok, nagy szerepe van a hordozónak, a hordozó által kialakított határfelületnek a reakciók kimenetelére. A legtöbb esetben, amikor elsőnek a Pt mérethatását vizsgáljuk, akkor az apró részecskéket nagy fajlagos felületű szilika-alapú hordozóra visszük fel (SBA-15, MCF-17, KIT-6). Számos kutatás számol be a szilika-alapú hordozók inertségéről ^{14,84}. Emellett ismert az is, hogy a

felületi hidroxil-csoportok sűrűségének fontos szerepe lehet a fém-hordozó kapcsolat erősségének hangolásában ¹⁵.

Az etanol bomlási kutatások idejében merült fel a kérdés, hogy a szilika tényleg inert-e és milyen hatással lehet a reakcióra. Ennek érdekében három hasonló szerkezetű, zeolit-típusú, mezoporózus szilícium-dioxid (MCF-17, SBA-15 és szilika hab (SF)) összehasonlítására fókuszáltunk. Az MCF-17 a mezoszerkezetű celluláris hab (MCF) család tagja, amely háromdimenziós (3D) szerkezettel és nagy (>20 nm), robusztus mezopórusokkal rendelkezik. Az SBA-15 egyenletes, hatszögletesen rendezett pórusokkal bír, szűk méreteloszlással, míg az SF egy rendezetlen szerkezetű mezoporózus szilícium-dioxid ⁶³.

Ebben az esetben 6,6 nm átmérőjű Pt-nanorészecskéket rögzítettünk a fentebb említett szilícium-dioxid hordozókon (SBA-15, MCF-17, SF), majd ezeket etanol bontási reakciókban teszteltük 300 °C alatti hőmérsékleten. A Pt/SBA-15 esetében a reakció ~2-szer gyorsabb volt ($0,073 \text{ molekula} \cdot \text{aktív hely}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), mint a Pt/MCF-17 ($0,042 \text{ molekula} \cdot \text{aktív hely}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) és Pt/SF ($0,040 \text{ molekula} \cdot \text{aktív hely}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) esetében (21a ábra). A Pt/SF katalizátor esetében az acetaldehidre való szelektivitás körülbelül kétszerese volt a Pt/MCF-17 és Pt/SBA-15 katalizátorokéhoz képest. A Pt/MCF-17 és Pt/SBA-15 esetében a metán/acetaldehid arány körülbelül négyszerese volt a Pt/SF katalizátornál tapasztaltakhoz képest. Az etilén szelektivitás ~1,5-szer magasabb volt Pt/SBA-15 esetén, mint a Pt/MCF-17 és Pt/SF esetén (21b ábra). A kisszögű röntgenszórásos (SAXS) vizsgálatok jelentős különbségeket mutattak ki a különböző szilícium-dioxid hordozók felületi tulajdonságaiban, amelyek hozzájárulhattak az etanol bontási reakciók aktivitásában és szelektivitásában tapasztalt eltérésekhez. Az MCF-17 éles, stabil felszínre engedett következtetni. Az SBA-15 rendelkezett a leginkább rendezetlen mezoszerkezettel, míg az SF finom szerkezetű felületi struktúrával és elmosódott fázishatárral volt értelmezhető, amelyek az eltérő aktivitást és a változó szelektivitást eredményezhették (21c ábra).



21. ábra 6,6 nm átmérőjű Pt nanorészecskék különböző szilícium-dioxid (MCF-17, SBA-15 és SF) hordozókon különböző (a) aktivitást és (b) szelektivitást mutatnak etanol bomlási reakciókban; (c) SAXS vizsgálatok eredményei által rekonstruált felületi mezo- és finomstruktúra ábrázolások

Egy másik energiatermelő folyamat során fotoelektrokémiai vízbontási reakcióban termeltünk H_2 gázt Pt nanorészecskéket alkalmazva. A fotoelektrokémiai hidrogénfejlesztés ígéretes lehetőséget kínál a napenergia kémiai kötések formájában történő tárolására. Ebben a munkában párhuzamos optimalizálást végeztünk a félvezető fényelnyelő (NiO) és a ko-katalizátor (Pt) morfológiai jellemzőit tekintve. A nanopórusos NiO filmeket elektrokémiai anodizálással állítottuk elő, amit 2-12 nm méretű Pt nanorészecskékkal hangoltunk ⁶⁷.

Nagyfokú fotóáram növekedését mutattuk ki a nanorészecskék méretének és mennyiségének hangolásával. Tömegspecifikus fajlagos aktivitás szempontjából a legkisebb nanorészecskék (2,0 és 4,8 nm) teljesítettek a legjobban. Azonban, miután kiküszöböltük a nyilvánvaló geometriai hatásokat (amelyek a Pt részecskeméret-változásából, az elektrokémiai aktív felület méretéből erednek), a közepes méretű részecskék (4,8 és 7,2 nm) bizonyultak optimálisnak. Az optimalizált körülmények mellett, a nanostrukturált Pt/NiO kompozit esetében a fotóáram — és ezzel együtt a H_2 -fejlődés sebessége — 20-szorosára nőtt a viszonyítási alapnak számító eredeti NiO filmhez képest.

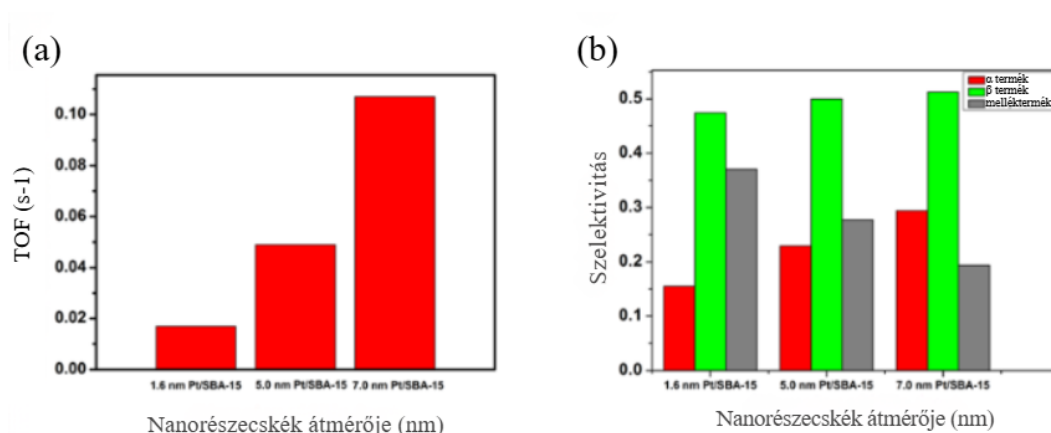
Ezen kutatások kiegészítéseként vizsgáltuk a Pt/NiO katalizátorok látható fénnel történő gerjesztése során tapasztalt fotoelektromos tulajdonságokat ⁵⁷. A közel szobahőmérsékleten mért fotoelektromos válasz háromszorosára nőtt, miután a mezopórusos NiO felszínére 1 wt%-os mennyiségben, 1,6 nm méretű Pt nanorészecskéket rögzítettünk. Több méretben rögzítettünk Pt nanorészecskéket, ahol a kisebb Pt nanorészecskék adták a legnagyobb fotoelektromos választ. Kimutattuk, hogy a környező atmoszféra is jelentős hatással van a fotoelektromos viselkedésre. Oxigén dús közegben 32%-kal alacsonyabb fotoelektromos választ észleltünk Argon atmoszférában végzett kísérletekhez képest. A tapasztaltakért a Pt nanorészecskék elektronikus és kémiai érzékenyítését is okoljuk. A Pt elektron

nyelőként való működése új sávstruktúrát alakított ki a fotokatalizátorban. Emellett, a nemesfém kölcsönhatásba lép a környezetből adszorbeált oxigénnel és argonnal.

Egy másik esetben sikerült hatásos hidrogén-szenzort készítenünk, ahol $1,5 \pm 0,4$ nm, $6,2 \pm 0,8$ nm, $3,7 \pm 0,5$ nm és $8,3 \pm 1,3$ nm méretű Pt nanorészecskéket helyeztünk el wolfrám-oxid nanoszálakon ⁶². Vizsgáltuk az így kapott rezisztív H₂-szensorok választ és érzékenységet. Az eredmények azt mutatják, hogy a nagyobb méretű Pt nanorészecskék aktívabbak a H₂-érzékelésben, mint a kisebbek, és arra utalnak, hogy az érzékelési mechanizmus összetettebb annál, mintsem, hogy pusztán a katalizátor felszíni atomjainak számát vegyük figyelembe.

A folyadékfázisban zajló szerves kémiai reakciók világában is sikeresen alkalmaztuk a hangolt méretű Pt nanorészecskéket. A 7,0 nm átmérőjű, SBA-15 felszínére rögzített Pt nanorészecskék aktivitása a hidroszililezési reakcióban (TOF = $0,107$ molekula·aktív hely⁻¹·s⁻¹) körülbelül kétszerese volt az 5,0 nm-es Pt/SBA-15 (TOF = $0,049$ molekula·aktív hely⁻¹·s⁻¹) katalizátoréhoz képest, és körülbelül tízszerese az 1,6 nm-es Pt/SBA-15 (TOF = $0,017$ molekula·aktív hely⁻¹·s⁻¹) katalizátor aktivitásának (22a ábra). A szelektivitást tekintve a nagyobb nanorészecskék több vinilszilán-típusú terméket (α - és β -(E)-termékeket) és kevesebb mellékterméket eredményeztek (főként ditrietilszilán, trietil(1-feniletill)szilán és trietil(fenetyl)szilán, amelyek valószínűleg a vinilszilán termékek redukciójából származnak). Ugyanakkor a β -(E)-trietil(sztirill)szilánra mutatott szelektivitás magasabb volt az 1,6 nm-es Pt/SBA-15 katalizátor esetében, mint az 5,0 és 7,0 nm-es Pt/SBA-15 katalizátoroknál (22b ábra),

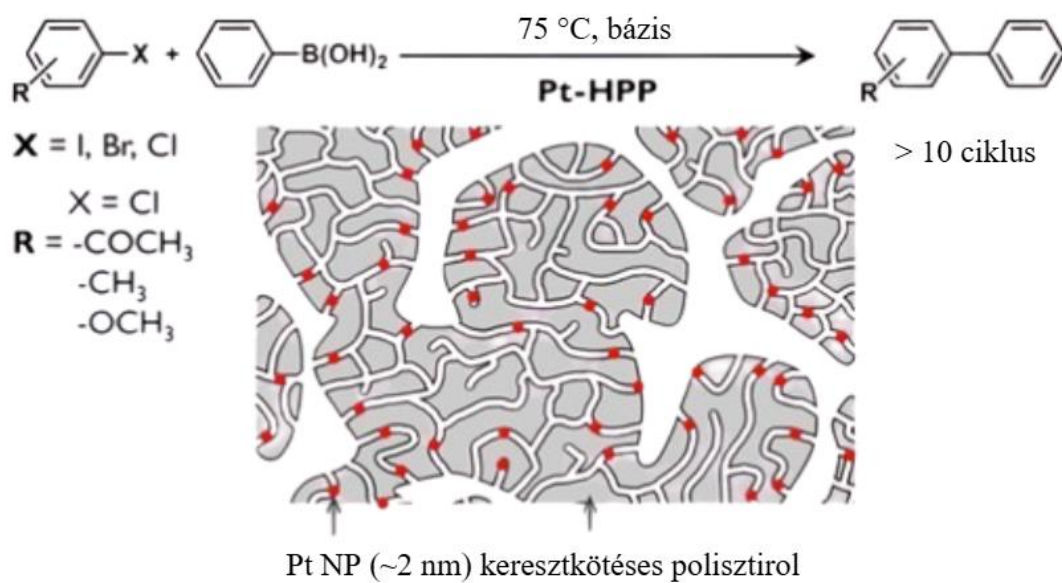
ami a Pt nanorészecskék méretkülönbségeinek, valamint a Pt/SiO₂ határfelületek minőségi és mennyiségi eltéréseinek kedvező hatásával magyarázható ⁴⁹.



22. ábra Különböző méretű Pt nanorészecskék (a) aktivitása és (b) szelektivitása folyadék fázisú hidroszililezési reakciókban

2 nm átmérőjű Pt nanorészecskéket sikerült hangoltan rögzíteni hierarchikusan tervezett porósus polimer (HPP) pórusaiban ⁸⁵. A 3D szerkezetű, mikropórusokat (~1 nm) és mezopórusokat hangoltan tartalmazó hordozós katalizátorokat folyadékfázisú Suzuki–Miyaura keresztkapcsolási reakciókban teszteltük. A ligandumokkal stabilizált nanorészecskéket a polimerbe töltöttük, majd plazmakezeléssel aktiváltuk a felületet a hordozó roncsolása nélkül.

A HPP hangolt, kettős porozitása kulcsfontosságúnak bizonyult. A blokk kopolimerrel templált mezopórusok megkönnyítették a reaktánsok hozzáférését a mikropórusokban stabilan rögzített Pt nanorészecskék aktív helyeihez. Az alapvetően bázikus hidrolízisre hajlamos szervesetlen, mezopórusos szilícium-dioxid hordozókkal szemben a Pt-HPP rendszer minden halogenid kilépőcsoport esetében nagyobb aktivitást mutatott, még zöld oldószereket alkalmazva is a kiváló újrahasznosíthatóság mellett. A Pt-HPP az egyik legaktívabb, aril-klorid szubsztrátumok átalakítását végző heterogén katalizátorok közé került a szakirodalomban ismert Pt és Pd alapú példákkal összevetve.



23. ábra Hierarchikus Pórusos Polimeren rögzített 2 nm Pt nanorészecske alapú katalizátor sematikus ábrája és az általa kiválóan aktivált reakciók bruttó egyenlete

5.3 Szén-dioxid aktiválási reakciók vizsgálata

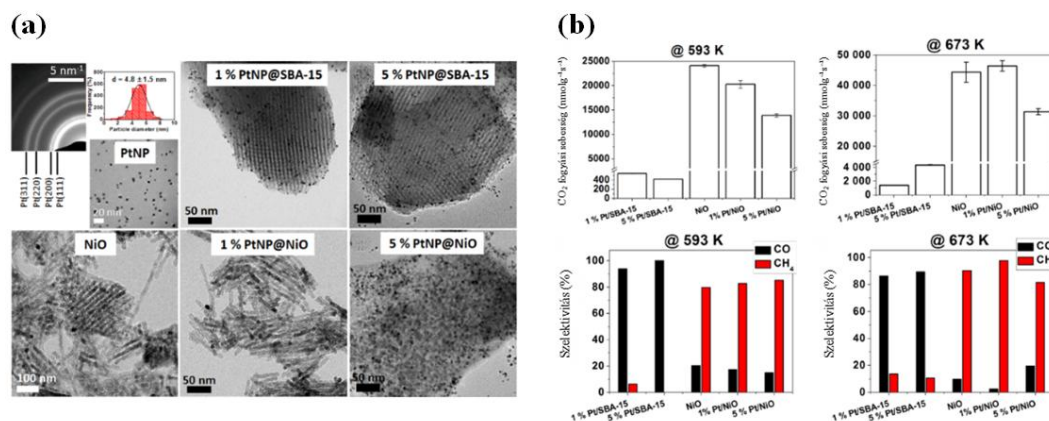
5.3.1. Szén-dioxid metanálási reakciók hangolása 3D mezopórusos oxidokon hordozott nemesfém nanorészecskékkel

A szén-dioxid hasznosítás egyik lehetséges formája a PtG, avagy a „*villanyenergia gázzá konvertálása*” technológia lehet. Ezen technika segítségével a felesleges elektromos áram hidrogén fejlesztésén keresztül metánná alakítható, ahonnan annak égetésével később az energia felszabadítható ⁸⁶. Ez egy kedvező technikának bizonyulhat akár hazai viszonylatban is, ahol egyéb lehetőségek hiányában (pl. akkumulátoros- és vízenergia-tárolás) ez egy jó módszernek tűnik. A szén-dioxid atmoszférikus átalakítása során domináns exoterm Sabatier reakció és endoterm RWGS reakció versengése ⁸⁷ miatt nagy aktivitással és metán szelektivitással futtatni a reakciót kihívás, amire vállalkoztunk ezen kutatások során segítségül hívva a nanotechnológiás és modern hordozós katalizátor tervezési fejlesztéseket is. A legtöbb esetben a katalizátor tervezés és azok szén-dioxid aktiválási reakciókban való tesztje mellett az ex situ és in situ technikák segítségével (főként NAP-XPS, DRIFTS) a mechanizmus és katalizátor atomi szintű megértését is sikeresen elvégeztük.

Ebben a fejezetben taglalom a kontrollált méretű Pt nanorészecskéken és a főként replika-típusú, „hard” templát módszerrel előállított 3D mezopórusos fém-oxidokon alapuló új határfelületek kialakításával hangolt CO₂ aktiválási reakciókat. Az alábbi Pt/NiO rendszer esetében írok részletesebben az atomi szintű felderítésről, mely módszert a további kísérletek és eredményekhez is használtam, melyekről részletesen az adott kísérletet taglaló publikáció ad információt.

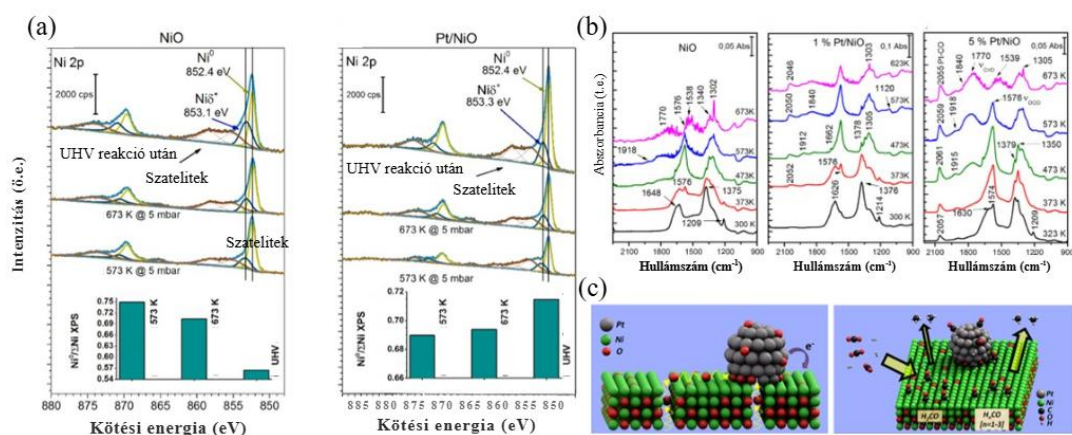
A mezopórusos nikkel-oxid és annak nemesfémekkel adott kombinációja ígéretesnek bizonyult a szén-dioxid metanálási reakciókban ^{53,64}. Az egyik esetben 4,8 nm átmérőjű Pt nanorészecskéket rögzítettünk 1 w%, ill. 5 w% koncentrációban mezopórusos nikkel-oxid hordozók felületére (24a ábra). A Pt/NiO mintákat összehasonlítottuk a tiszta NiO-al és a Pt/SBA-15 katalizátorokkal a CO₂ hidrogénezési reakciójában, ahol szén-monoxid, metán (és etán) képződött 473–673 K hőmérséklet-tartományban. Az 1 % Pt/NiO minták, rendre, kb. 20-szoros és 1,5-szeres aktivitást mutattak 493 K-en a Pt/SBA-15, illetve a NiO katalizátorokhoz képest. Ugyanakkor a

Pt-mentes NiO hordozó aktivitása 120 %-a volt a Pt/NiO katalizátorénak 673 K-en, azaz hatékonyabbnak bizonyult magasabb hőmérsékleten. A metán szelektivitása 1% Pt/SBA-15 katalizátor esetén 13 % volt, míg NiO és 1% Pt/NiO esetében - rendre – 90 %, illetve 98 % volt 673 K hőmérsékleten. Összeségében elmondható, hogy az 1 %-ban Pt-t tartalmazó katalizátor eredményezte a legnagyobb aktivitást és metán-szelektivitást 673 K-en.



24. ábra (a) 4,8 nm átmérőjű Pt nanorészecskék, mezopórusos NiO, 1 w% és 5 w% Pt/NiO katalizátorok tipikus TEM felvételei; (b) Katalizátorok aktivitása és szelektivitása szén-dioxid metanálási reakciókban

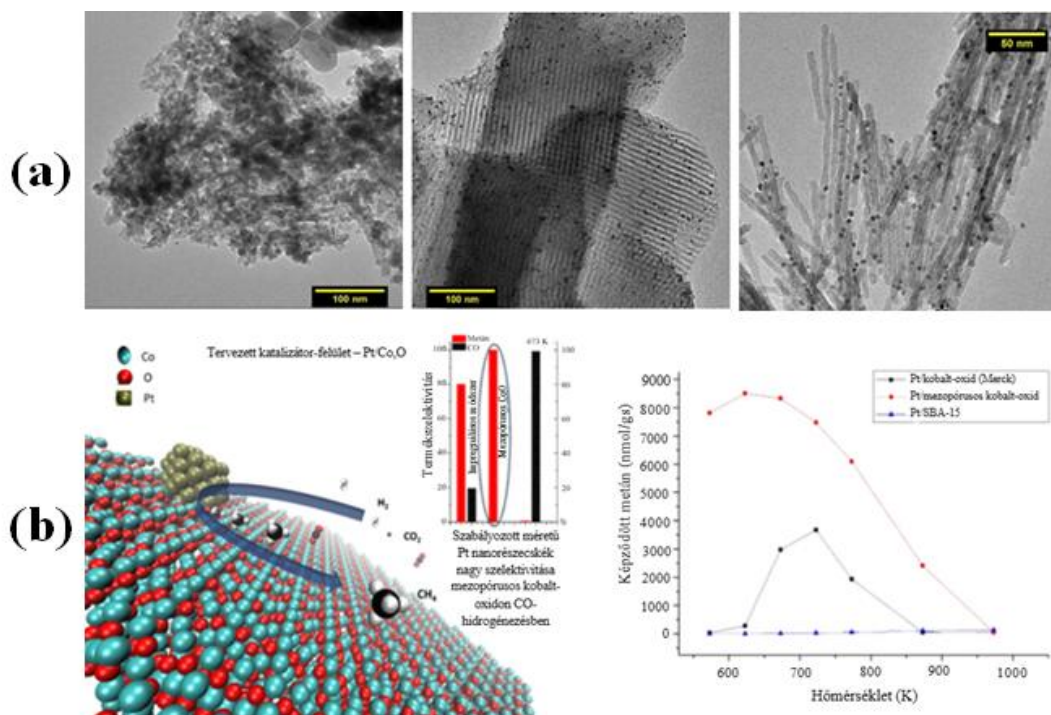
A reakció eredményeit NAP-XPS (5 mbar reakció nyomáson) és DRIFTS (atmoszférikus reakció körülmények között) technikákkal is vizsgáltuk. Tiszta NiO esetén a reakciókörülmények alatt a hordozó felületét főként elemi nikkellel borította, és a Ni/NiO_x rendszer felelt a Pt-mentes katalizátor magas aktivitásáért. A Pt/NiO katalizátor esetében a platina elősegítette a NiO_x redukcióját fémes Ni irányába (25a ábra). Az 1 % Pt/NiO katalizátorok esetén a korlátozott mennyiségű platina jelenléte optimális mértékű oxidált Pt frakciót eredményezett 673 K-en, mely során Pt/PtO_x/Ni/NiO_x kevert fázis alakult ki. Az ezek között kialakult határfelületek tehetők felelőssé a magas aktivitásért és metán szelektivitásért. Tiszta NiO esetén kis mennyiségben formaldehid és hidrogénnel perturbált CO (H_nCO, n = 1, 2) jelent meg reakció körülmények között. Viszont 1 % Pt/NiO katalizátorok esetén formaldehid nem volt kimutatható, ellenben jelentős mennyiségű H_nCO (n = 2–3) volt jelen a felületen, amely valószínűleg a magas aktivitásért és metán szelektivitásért felelős (25b ábra).



25. ábra (a) NAP-XPS és (b) DRIFTS eredmények a NiO és 1 w% Pt/NiO katalizátor esetében reakció körülmények között

Pt/kobalt-oxid határfelületeket is terveztünk és vizsgáltunk. Az egyik esetben kontrollált méretű, 5 nm átmérőjű Pt nanorészecskéket rögzítettünk 3D mezopórusos kobalt-oxid hordozó felületére 1 w%-ban, és ezeket CO₂ hidrogénezési reakciókban teszteltük és hasonlítottuk össze az eredményeket kereskedelmi forgalomban kapható, nedves közegű impregnálással készült kobalt-oxid hordozós Pt nanorészecskékkal, valamint 1 w% Pt/SBA-15 katalizátorokkal ⁴⁶.

A kísérletek eredményei alapján a speciálisan tervezett, mezopórusos kobalt-oxid hordozóra épített Pt katalizátor messze felülmúlta a többi referencia katalizátor teljesítményét. Ez a rendszer nemcsak a legmagasabb aktivitást mutatta a CO₂ hidrogénezési reakciók során, hanem a metán képződésére is a legnagyobb szelektivitást adta. Különösen figyelemre méltó, hogy ez a katalizátor már viszonylag alacsony, 573 K hőmérsékleten is jelentős aktivitást mutatott, míg a többi vizsgált katalizátor esetében nagy munkavégzéshez legalább 673 K vagy annál magasabb hőmérsékletre volt szükség. Ez az eredmény azt jelzi, hogy a fejlett szerkezetű, mezopórusos kobalt-oxid alapú katalizátorok ígéretes alternatívát jelenthetnek a hagyományos rendszerekkel szemben a szén-dioxid hasznosítására irányuló folyamatokban.

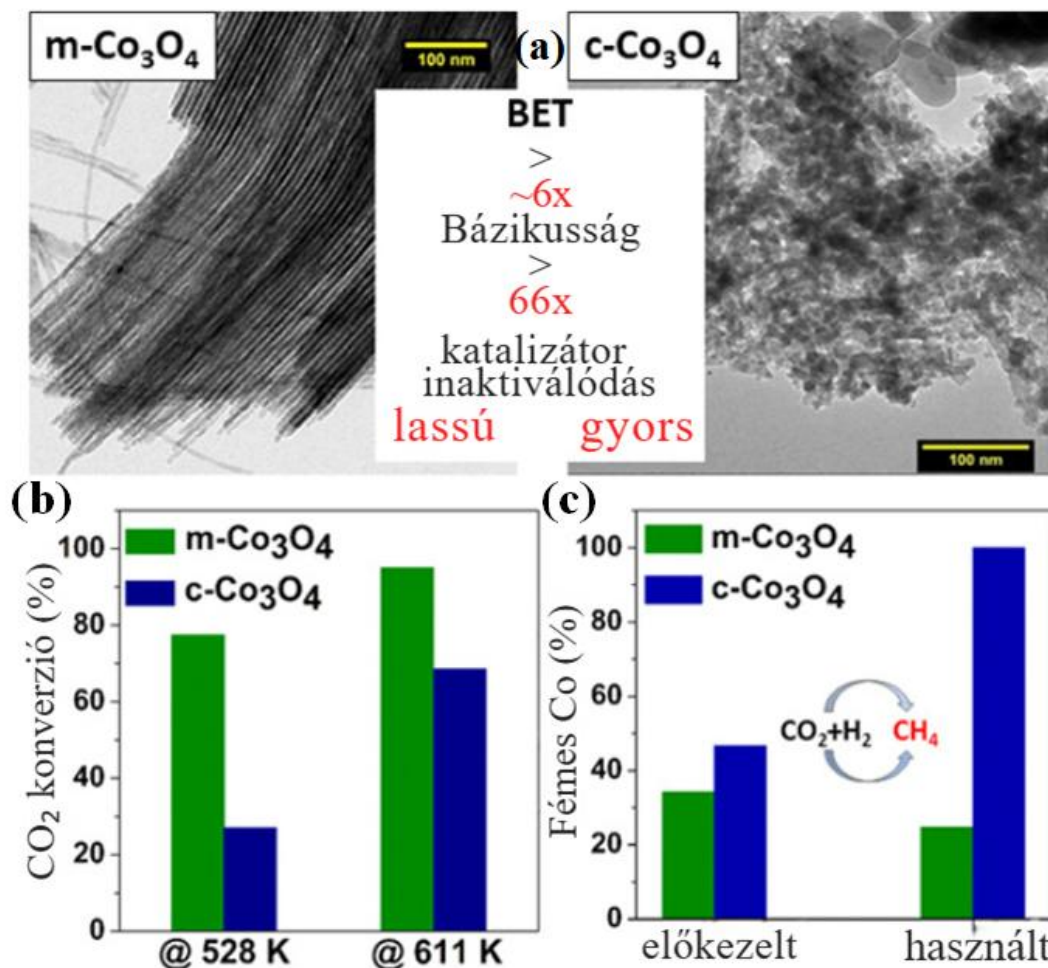


26. ábra (a) Nedvesközegű impregnálással készült 1 w% Pt/CoO_x, 1% 5 nm átmérőjű Pt/SBA-15 és 1 w% Pt/mezopórusos CoO_x katalizátor TEM képei; (b) Metán szelektivitási és képződési adatok

A Pt/CoO_x rendszert mélyebben is megvizsgáltuk, ahol először a tiszta CoO_x és annak mezopórusos jellegének reakcióra gyakorolt hatását vizsgáltuk ⁷⁸, majd később a Pt/CoO_x rendszer atomi szintű megértésén dolgoztunk ⁴⁷.

Először összehasonlítottuk a szintetikus előállított mezopórusos m-Co₃O₄-ot (BET felület: 95 m²/g) és a kereskedelmi forgalomban kapható c-Co₃O₄-ot (BET felület: 15 m²/g, Merck) (27a ábra) a CO₂ metanálási reakcióban különböző redukációs előkezelési hőmérsékletek alkalmazásával (273–673 K). Az m-Co₃O₄ nagyobb aktivitást (CO₂ konverzió 95%) és folyamatos üzem alatti stabilitást mutatott, mint a c-Co₃O₄ (CO₂ konverzió 63%) (27b ábra). Ez elsősorban a morfológiájából eredő ~66-szor nagyobb felületi bázicitásnak tudható be. A DRIFTS mérések különbségeket mutattak a detektált felszíni intermedierekben: formiát képződést figyeltünk meg az m-Co₃O₄ felületén, amely hozzájárult a teljes metánképződéshez. Azt is kimutattuk, hogy a CO₂ metanálási reakcióban mind a tömbi, mind a felszíni tulajdonságok – úgymint morfológia, kobalt különböző oxidációs állapotai (27c ábra), sav-bázis tulajdonságok és

a hibahelyek jelenléte – közvetlen hatással vannak a katalitikus teljesítményre és a reakciómechanizmusra.

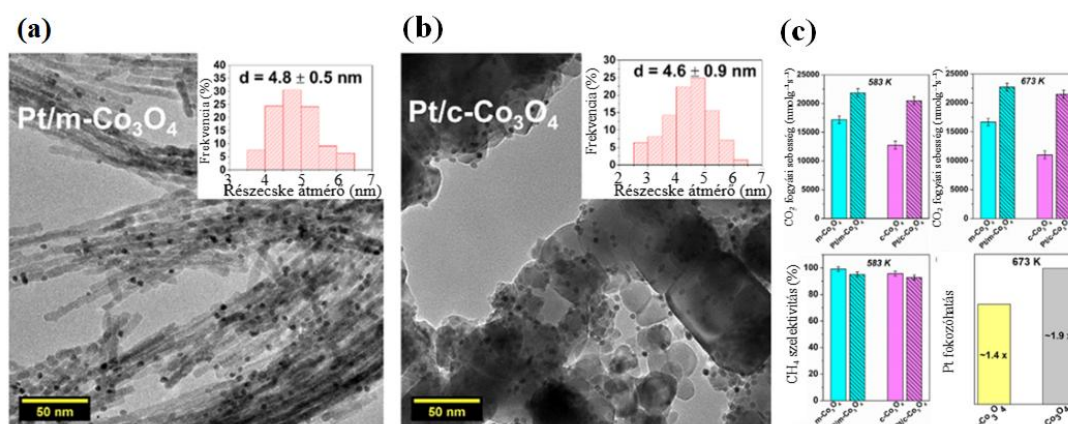


27. ábra (a) $m\text{-Co}_3\text{O}_4$ és $c\text{-Co}_3\text{O}_4$ katalizátorok tipikus TEM felvételei; (b) 528 K és 611 K hőmérsékleten vett szén-dioxid hidrogénezésben mutatott aktivitás értékek; (c) Tipikus XPS vizsgálatokon alapuló kobalt oxidációs állapotok bemutatása

A Pt/kobalt-oxid közötti felületi kölcsönhatás megértése, valamint annak hatása a katalitikus teljesítményre is a munka része volt, ahol a kontrollált méretű, 5 nm átmérőjű Pt nanorészecskék rögzítése a $m\text{-Co}_3\text{O}_4$ -ra ($\text{Pt}/m\text{-Co}_3\text{O}_4$) és a $c\text{-Co}_3\text{O}_4$ -ra ($\text{Pt}/c\text{-Co}_3\text{O}_4$) (28a ábra) egyaránt javította mindkét katalizátor aktivitását, rendre ~1,4-szeresére, illetve ~1,9-szeresére 673 K hőmérsékleten (28b ábra). Hasonló tendencia volt megfigyelhető a felületi bázicitás növekedésében is. A tiszta kobalt alapú

katalizátorok esetében bemutatott, a morfológiából adódó felületi bázicitás kulcsszerepe itt is igazolódott.

A HR-TEM(-EDX), EXAFS, CO₂-TPD és CO kemiszorpciós mérések alapján megállapítottuk, hogy az előkezelés során Co–Pt ötvözetű részecskék képződnek, melyeket részben Co_xO_y réteg fed. Feltételezhető, hogy ez a szerkezeti átalakulás új bázikus centrumokat hoz létre, melyek fajlagos mennyisége jelentősen nagyobb a Pt/c-Co₃O₄ esetén. Ez magyarázza a Pt/c-Co₃O₄ katalizátor nagyobb aktivitásnövekedését a CO₂ metanálási reakcióban.



28. ábra (a) Pt/m-Co₃O₄ és (b) c-Co₃O₄ katalizátorok TEM felvételei; (c) szén-dioxid hidrogénezési reakciókban mutatott aktivitás és szelektivitás értékek

A tiszta CoO_x katalizátorok esetében a reakció során teljes redukció is kimutatható volt, addig a Pt/c-Co₃O₄ esetében a felületen CoO jelen volt. Ez az oxidáció feltehetően a részben Co_xO_y réteggel borított Co–Pt ötvözet részecskék környezetében megy végbe. A Pt/m-Co₃O₄ esetében a felszínen a kobalt-oxid dominált, kisebb arányban volt jelen a fémes kobalt. Így a részben Co_xO_y réteggel borított Co–Pt ötvözet részecskék „oldott” állapotban vannak jelen a CoO-ban. A Pt/m-Co₃O₄ katalizátoron formiát intermedierek is képződtek, amelyek a szén-dioxid és a gyenge bázikus helyek közötti kölcsönhatásból származnak. A Pt beépítésével megjelenő – és a BET felületre normalizált – hidroxilcsoportok mennyisége alapján megállapítható, hogy a Pt/c-Co₃O₄ felületén több aktív centrum található. Ez megmagyarázza, hogy miért nagyobb a platina katalitikus aktivitásra gyakorolt fokozó hatása ebben az esetben.

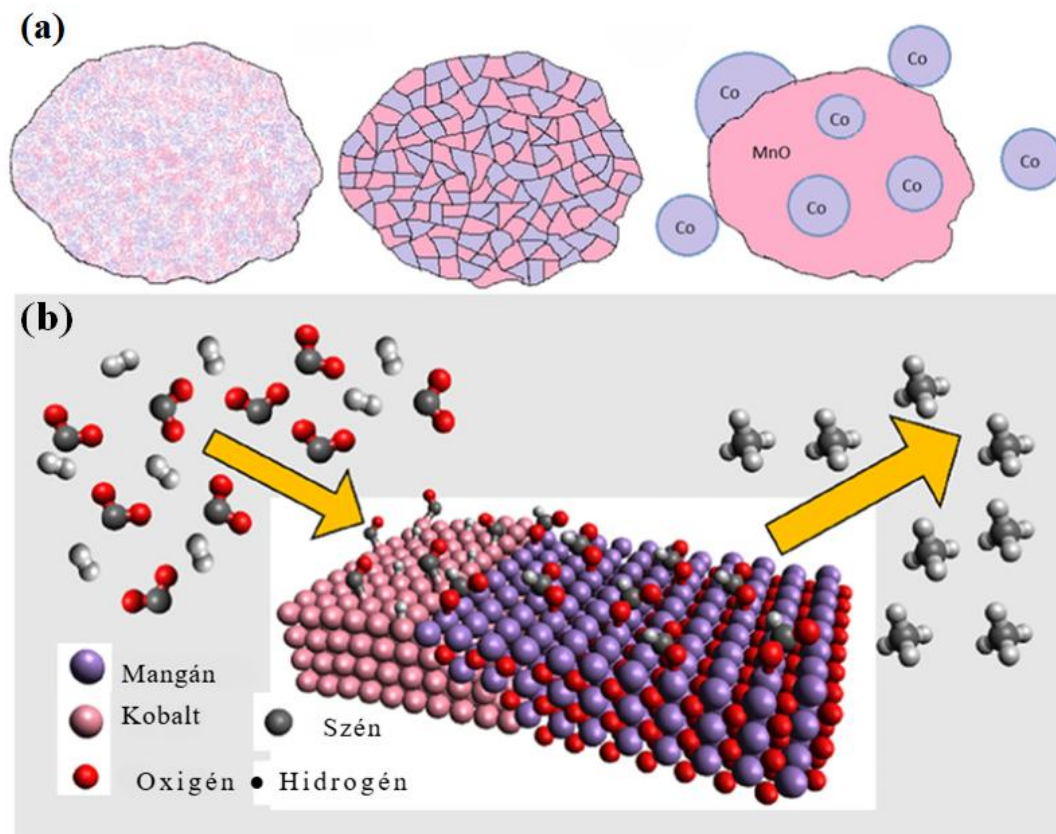
A későbbiekben nagyobb nyomásokon is végeztünk teszteket, ahol 2 nm-nél kisebb ruténium nanoklasztereket szintetizáltunk kolloid módszerrel ⁵⁹. Hordozóként mezopórusos CeO₂-ra és MCF-17 használtunk. A katalizátorokat nagy-nyomású CO₂ hidrogénezési reakciókban teszteltük alacsony hőmérséklettartományban (220–340 °C). A Ru nanorészecskék - ~1 tömeg% koncentráció mellett – kiemelkedő metán szelektivitást (~99%) és kiváló stabilitást mutattak. A Ru/CeO₂ katalizátor mutatta a legmagasabb CO₂ konverziót (~93%) az összes vizsgált minta közül. HRTEM vizsgálatok alapján a fém klaszterek egyenletesen diszpergáltak, stabil <2 nm átmérővel rendelkeztek a katalitikus tesztek után is. Emellett in situ NAP-XPS mérések kimutatták, hogy a CeO₂ hordozó Ce³⁺/Ce⁴⁺ arányának dinamikus változása hozzájárulhat a magas aktivitáshoz és szelektivitáshoz.

5.3.2. Metanálási reakciók optimalizálása prekatalizátorok hangolt gyártásán keresztül

Ebben a fejezetben taglaljuk a réteges kettős hidroxidokon (LDH-k), ill. egyéb módon előállított katalizátor prekursorokon keresztül történő atmoszférikus nyomáson történő katalitikus folyamatokat. Bár tudjuk, a katalizátor munka közben mindig más, mint nyugalmi állapotban, így minden katalizátor prekatalizátornak tekinthető, itt ebben az esetben az eredeti szerkezet jelentős változáson megy keresztül az előkezelés és/vagy katalitikus folyamatok kezdeti szakasza során.

Az egyik, LDH-kat használó kísérleteink során számos, különböző koncentrációban mangánt, vasat és nikkelt tartalmazó kobaltit spinell és reverz spinell szerkezet került tesztelésre annak érdekében, hogy megtaláljuk a legjobb teljesítményt nyújtó katalizátort⁸⁸. A legjobb katalizátor egy MnCo_2O_4 -alapú spinell szerkezetből alakult ki egy oxidatív-reduktív előkezelési folyamat során, közvetlenül a katalitikus tesztek előtt (29a ábra). Az újrahasználatos MnCo_2O_4 -alapú szerkezet kiemelkedő aktivitást és metán szelektivitást mutat még magas hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson is a CO_2 hidrogénezése során. Annak ellenére, hogy a metán termodinamikailag nem a legkedvezőbb termék, mégis rendre ~80%-os és ~50%-os szelektivitással képződött 673 K-en és 823 K-en.

Az ex situ XRD, TPR, HRTEM-ED, HAADF-EDX, valamint in situ NAP-XPS és DRIFTS vizsgálatok kimutatták, hogy ez a váratlan eredmény egy egyedi nanoszerkezetű Co/MnO katalizátor jelenlétéhez köthető, amely az aktiválási előkezelés után $\text{Mn}_{3,3}\text{Co}_{2,0}\text{O}_{4,7}$ összetételű felülettel rendelkezett. A metán magas hőmérsékleten történő képződésének elsődleges oka, hogy ebben a felületi katalizátorfázisban a CO_2 redukciója egy a Co/Mn²⁺ határfelületen elhelyezkedő hidas formiát köztes fázison keresztül megy végbe (29b ábra).

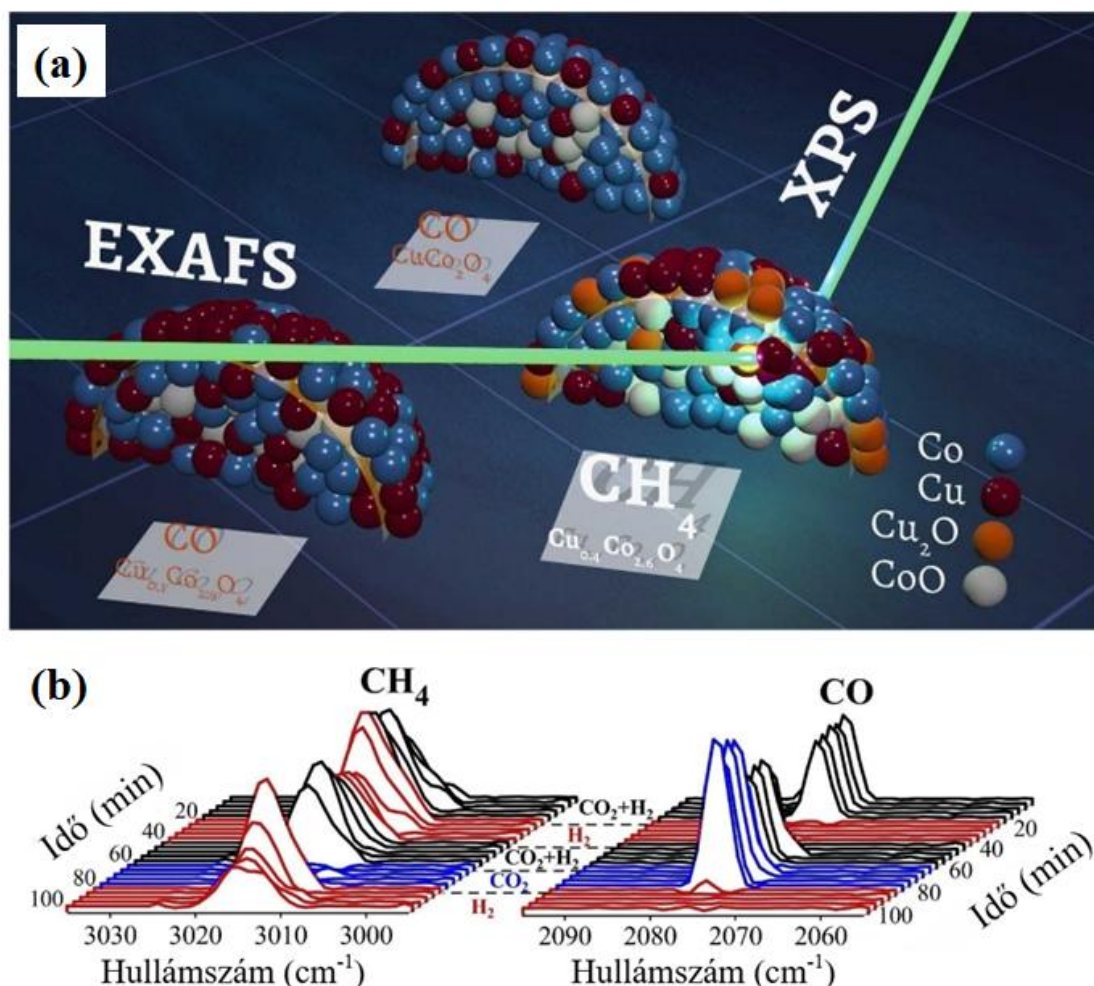


29. ábra (a) $MnCo_2O_4$ -alapú spinell szerkezetből alakuló katalizátor az előkezelést és a reakcióban töltött steady-state állapot betöltését követően; (b) A NAP-XPS és DRIFTS eredményeken alapuló, atomi szintű, felszíni folyamatok sematikus illusztrációja

Egy másik tanulmány során CoCu, speciális határfelületekkel rendelkező kétfémes rendszert szintetizáltuk és alkalmaztuk sikeresen CO₂ metanálási reakcióban⁷¹. A kétfémes rendszerek felületi összetételének finomhangolásához szisztematikusan változtattuk a Cu:Co arányt a prekatalizátor spinell szerkezetekben. A Cu_{0,4}Co_{2,6}O₄ származék - amely stabilizálja a Cu₂O intermediereket - mutatta a legjobb teljesítményt, magas aktivitással (12 800 nmol·g⁻¹·s⁻¹) és kiemelkedő, 65-85%-os metán szelektivitással széles hőmérséklettartományban (250-425 °C).

Az XRD, NAP-XPS, EXAFS és TEM-EDX vizsgálatokkal végzett részletes szerkezet-aktivitás-szelektivitás elemzés kimutatta, hogy a Co, CoO és Cu megfelelő eloszlásban történő együttes jelenléte a felületen biztosítani tudja a magas metán szelektivitást (30a ábra). A metanálási mechanizmus tanulmányozása során kimutattuk,

hogy az aktív szén felületi vagy felszín alatti hidrogénezése kulcslépést jelent a metánképződésben. Ezt a kobalt-katalizált részreakciót eddig elsősorban a Fischer–Tropsch szintézisekben javasolták, most azonban a CO₂ metanálás kontextusában is bebizonyosodott.



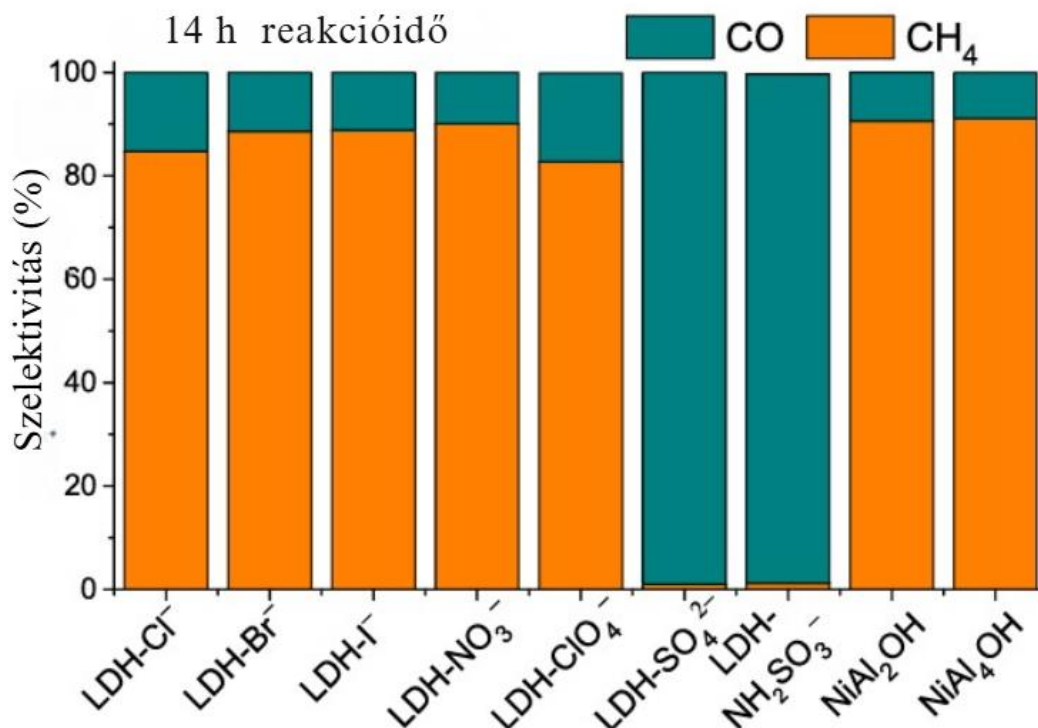
30. ábra (a) *in situ* EXAFS, XPS vizsgálatok alapján készült sematikus ábra, amely mutatja a katalizátor atomi szintű szerkezetét reakció körülmények között; (b) áramlás-változtatásos DRIFTS kísérletek spektrumai

DRIFTS vizsgálatok során, a metán (3016 cm^{-1}) és a CO (2076 cm^{-1}) ujjlenyomat-szerű rezgési sávjai alapján megfigyeltük, hogy a CO₂ áramlás leállítását követően (H₂ áram mellett) a CO csúcs eltűnik, míg a metán csúcs megmarad. Ez arra utal, hogy az aktivált szén metánná alakulhat a Co vagy Co/Cu felületeken. A CO₂+H₂

keverék visszaállításakor, mindkét sáv újra megjelent, azonban H_2 hiányában kizárólag a CO csúcs maradt meg – ami azt jelzi, hogy a katalizátor nem képes a disszociált hidrogént megkötni vagy tárolni a felületén (30b ábra).

Az LDH rendszerek egyik csodálatos tulajdonsága, hogy a rétegek közötti teret tudjuk hangolni ^{89–91}. Ezen alapulva a rétegek közötti ionok cseréjével hangolt prekatalizátorokat készítettünk és hőbontást követően teszteltük azok katalitikus aktivitását. Az egyik esetben $NiAl_4$ -LDH réteges kettős hidroxidokat klorid, bromid, jodid, perklorát, nitrát, szulfát és szulfamát anionok interlamelláris beépítésével készítették gibbszit-alapú rendszerek mechanokémiai átalakításával ⁷³ az SZTE Molekuláris és Analitikai Kémiai Tanszék dolgozói. Kontroll mintaként nikkel-alumínium hidroxidokat szintetizáltunk az ismert lecsapásos módszerrel, 1:2 és 1:4 moláris Ni:Al arány mellett.

Az interlamelláris anionok hőstabilitásától függően, azok részleges vagy teljes eltávolítása jelentős eltéréseket eredményezett az LDH átalakulásában, így a Ni(II) redukálhatóságában és a keletkező fém-oxidok fajlagos felületének nagyságában is. Emellett egyértelmű korrelációt találtunk az átalakulás, a szelektivitás, valamint a kiindulási interlamelláris anionok természetétől függő, kalcinált LDH-kban jelenlévő bázikus és savas helyek mennyisége és erőssége között. A nitrát- és perklorát-ionok beépülése elősegítette gyenge bázikus helyek kialakulását, míg a szulfát- és szulfamát-ionok nagy számú erős savas és bázikus hely kialakulását eredményezték. A NAP-XPS mérések kimutatták az anionok hatását a kialakuló katalitikus határfelületek kémiai összetételére. A DRIFTS elemzések különböző CO_2 -hidrogénezési útvonalakra utaltak: formiát (LDH- NO_3 , -Br, -I), karboxilát (LDH-Cl, - ClO_4) köztes termékeken, valamint CO_2 disszociáción (LDH- SO_4 , - NH_2SO_3) keresztül (31. ábra).



31. ábra A különböző anionnal interkalált LDH alapú katalizátorok metán szelektivitása szén-dioxid hidrogénezési reakcióban

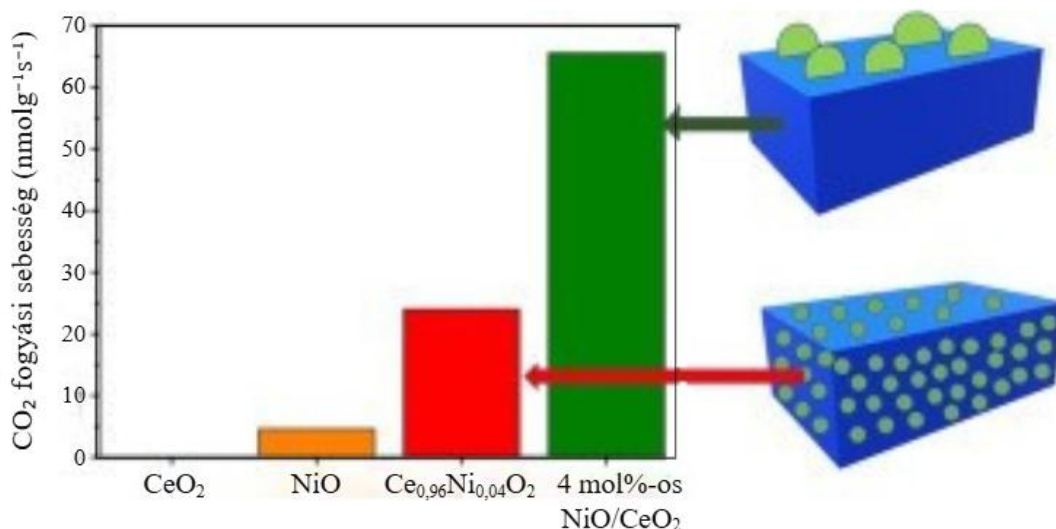
Egy másik kísérletben, a NiAl₄-LDH-k szintézisének B₄O₇²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, HPO₃²⁻, H₂PO₂⁻ és NO₃⁻ rétegek közötti anionokat tartalmazó LDH változatokat teszteltünk. A katalizátorok közül a legmagasabb aktivitást és a legnagyobb metán szelektivitást a nitrát tartalmú katalizátor prekursor mutatta, viszont a H₂PO₄⁻ - ion beépítésével kapott katalizátor segítségével nagy mennyiségű szén-monoxid képződött.

Az egyik időszakban azt próbáltuk felderíteni, hogy szilárd oldatokban vagy éppen a határfelületekkel rendelkező két és több fémes rendszereket lehet jobban aktiválni, reakcióba vinni. Kíváncsiak voltunk arra, hogy hogyan reagálnak a rendszerek, amikor az atomi eloszlás a tömbi fázisban is megjelenik, nem csak a felszínen. Az első kísérletek során NiO-al módosított ZnAl₂O₄- és ZnO-al módosított NiAl₂O₄ spinellt, valamint tiszta Al₂O₃-, ZnAl₂O₄- és NiAl₂O₄-fázisokat tanulmányoztunk CO₂ hidrogénezési reakciókban. A NiAl₂O₄, NiO/ZnAl₂O₄ és ZnO/NiAl₂O₄ katalizátorok kiemelkedő aktivitást és metán szelektivitást mutattak még magas hőmérsékleten is, a szakirodalomban korábban közölt hasonló spinellekkel összevetve

⁷⁹. A NiO/ZnAl₂O₄ katalizátor 19 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ CO₂-átalakítási sebességgel dolgozott 600 °C-on, valamint rendre ~85%-os és ~50%-os metán szelektivitást mutatott 450 °C-on és 600 °C-on. A metán jelentős képződése és szelektivitása a reakciókörülmények között jelenlévő fémes Ni és Ni/NiO/ZnAl₂O₄ határfelület jelenlétének tulajdonítható, amit az XRD eredmények is alátámasztottak.

Egy másik kísérlet során is az derült ki, hogy az előre tervezett és hangolt határfelület készítése hoz jobb eredményt. A Ni-dúsított CeO₂-alapú katalizátorokat vizsgáltuk annak érdekében, hogy feltárjuk a fémes Ni⁰ és a Ni⁰-NiO-CeO₂ határfelületek jelentőségét és szerepét ⁷⁷. Kétféle anyagot állítottunk elő: egy 4 mol%-os NiO/CeO₂ határfelülettel rendelkező nedves közegű impregnálással készült rendszert, amelyben a CeO₂ hordozóként szolgált a NiO-nanorészecskék számára, illetve egy Ce_{0,96}Ni_{0,04}O₂ kevert oxidot, melyet Ce- és Ni-ionok lecsapásos módszerével szintetizáltunk. Referenciaként tiszta NiO-t és CeO₂-t is vizsgáltunk. Az aktivitás és a szelektivitás erősen függött a fémes Ni-tartalomtól, amelyet a hidrogénes előkezelés hőmérsékletével lehetett szabályozni. Az impregnálással készült, jelentős fémes Ni-tartalmú katalizátor magas aktivitást és metán irányú szelektivitást mutatott (32. ábra).

A kevert oxid mind a Ni-, mind a Ce-összetevők esetében ellenállóbb volt a redukcióval szemben, ezért alacsony aktivitást és magas CO-szelektivitást mutatott. Az aktivitás és a metán-szelektivitás jelentősen növekedett a fémes komponens mennyiségének növelésével (a magasabb hőmérsékletű hidrogénes előkezelés alkalmazásával). In situ DRIFTS mérések alapján mindkét katalizátortípusban a bikarbonát és a formiát intermedierek kulcsszerepet játszanak a CO₂ hidrogénezés során. A redukált Ni-részecskék elősegítik a formiát metánná történő hidrogénezéséhez szükséges nagy mennyiségű hidrogén előállítását. Kiderült, hogy a fémes Ni nemcsak a formiátból történő metánképződést katalizálja, hanem a bikarbonát–formiát átalakulást is. A katalizátorok magas teljesítményének legfontosabb tényezője a Ni–NiO–CeO határfelületen kialakult Ni/NiO arány volt.



32. ábra 4 mol%-os NiO/CeO₂, Ce_{0,96}Ni_{0,04}O₂, NiO és CeO₂ katalizátorok szén-dioxid aktivitását bemutató ábra

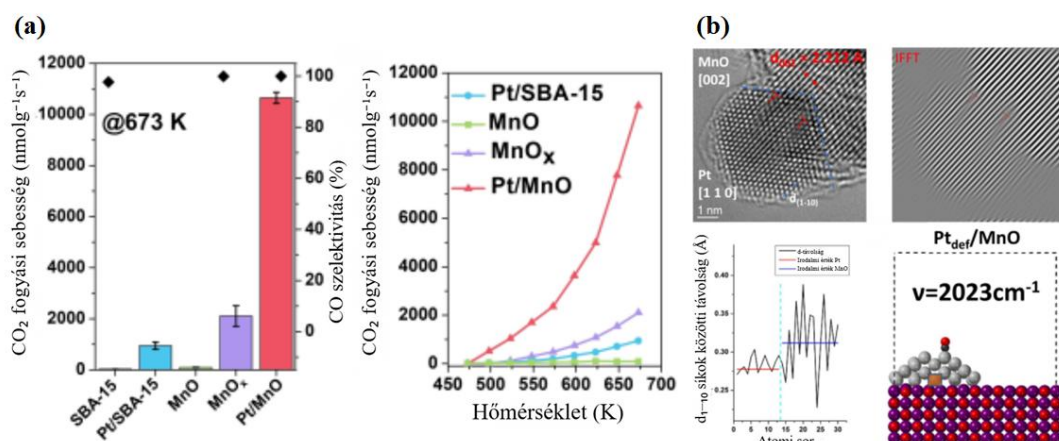
A metanálási reakciókat taglaló fejezet végén szeretném megemlíteni az egyik vizsgálatunkat, ahol Ni-Al tartalmú rendszereknél vizsgáltuk a foszfor adagolás hatását⁸⁰. Itt 5 w% NiO-(x)P-Al₂O₃ katalizátorsorozatot állítottunk elő szol-gél módszerrel különböző foszfortartalmakat ($x = 0, 5, 15$ és 20 w%) alkalmazva. Jelentős promótáló hatást figyeltünk meg a foszfor esetében a NiO–Al₂O₃ katalizátor CO₂ hidrogénezés során mutatott teljesítményére. Valamennyi katalizátor a legnagyobb konverziót 600 °C-on érte el, rendre 61,54%, 62,89%, 63,88% és 66,13%-kal az 5 w% NiO–Al₂O₃, 5 w% NiO–5P– Al₂O₃, 5 tömeg% NiO–15P– Al₂O₃ és 5 w% NiO–20P– Al₂O₃ esetében. Az XPS-vizsgálatok alapján a használt katalizátorok felszínén aktív intermedierekként Ni/NiO/Ni₂P/Ni₅P₁₂/AlPO₄ vegyületeket azonosítottunk. A fém-foszfid képződési aránya viszonylag alacsony (~3–5%), és ez az atomi koncentráció a foszfáttartalom növekedésével csökken. Ugyanakkor a felszíni nikkelfelhalmozódás – feltehetően Ni₂P/Ni₅P₁₂ formában – valószínűsíthető, amit az emelkedett katalitikus aktivitás egyik fő okaként említünk meg.

5.3.3 Fordított víz-gáz reakciók eredményei

Ígéretes CCU technológia egyike, az RWGS+FT reakció részlépéseként használt CO₂ hidrogénezési folyamat CO termékek irányában a CO egyéb felhasználási lehetőségei mellett. Az RWGS reakciókat lehet futtatni magas hőmérsékleten nagy CO szelektivitással (8a ábra), de a folyamat iparilag még nem kiforrott⁹² és a termelt CO-CO₂ elegy hidrogénezése is tartogat kihívásokat. Ebben a fejezetben a nemesfémekkel ellátott és nemesfémmentes tervezett katalizátorokon alapuló RWGS folyamat javítási eredményeinkről fogok írni.

Sikerült kedvező szinergiát kialakítani az 5 nm-es Pt nanorészecskék és mezopórusos MnO között, ahol a tervezés egy olyan Pt/MnO katalizátort eredményezett, amely körülbelül tízszer nagyobb aktivitással rendelkezett, mint a referencia Pt/SBA-15 katalizátor (33a ábra), miközben >99%-os, stabil CO-szelektivitást mutatott⁶⁵. Az aktiválás során egy speciális ikerkristályos szerkezet jött létre a fémes Pt (110) és a MnO (002) lapokon keresztüli kapcsolódás során, ahol a síkok közötti 10-15 %-os távolságkülönbségek miatt hibás illeszkedésű szerkezet alakult ki, ami a puhább Pt nanorészecskékben történt soroltolódásos szerkezetet eredményezte (33b ábra). A kialakult élcsúszások a Pt-rács kitágulását okozták, ami a reakció során a Pt-CO kötés gyengüléséhez vezetett. Habár a MnO kedvezőtlen hatást is gyakorolt a Pt-ra azáltal, hogy csökkentette a hozzáférhető fémes aktív helyek számát, a lineárisan adszorbeált CO gyors deszorpciója döntően hozzájárult a Pt/MnO rendszer teljesítményéhez az RWGS reakcióban.

A DRIFTS adatok alapján kétféle CO adszorbeátumot észleltünk a platina felületén reakció körülmények között. Az alacsony frekvenciájú CO intermedierek (2024 cm⁻¹) azokhoz a Pt atomokhoz kötődnek, amelyek közel vannak az illesztetlen, perturbált Pt határfelületi sorhoz, míg a hibamentes Pt felszínen megkötött CO-t a megszokott hullámszámnál (2077 cm⁻¹) észleltük. A DFT szimulációt alkalmaztuk a rácshibák modellezésére, ahol olyan modellt vettünk alapul, amelyben a MnO felszínre rögzített Pt részecske esetében a határfelületen egy Pt atom hiány található (32b ábra). Ezzel a modellel utánoztuk az élcsúszási folyamatokat. A DFT eredmények szerint a Pt-hiány jelenléte 41 cm⁻¹-es csökkenést okoz a CO nyújtó frekvenciájában (2023 cm⁻¹), ezzel jól támasztja alá a DRIFTS kísérletek eredményét (2023–2024 cm⁻¹).

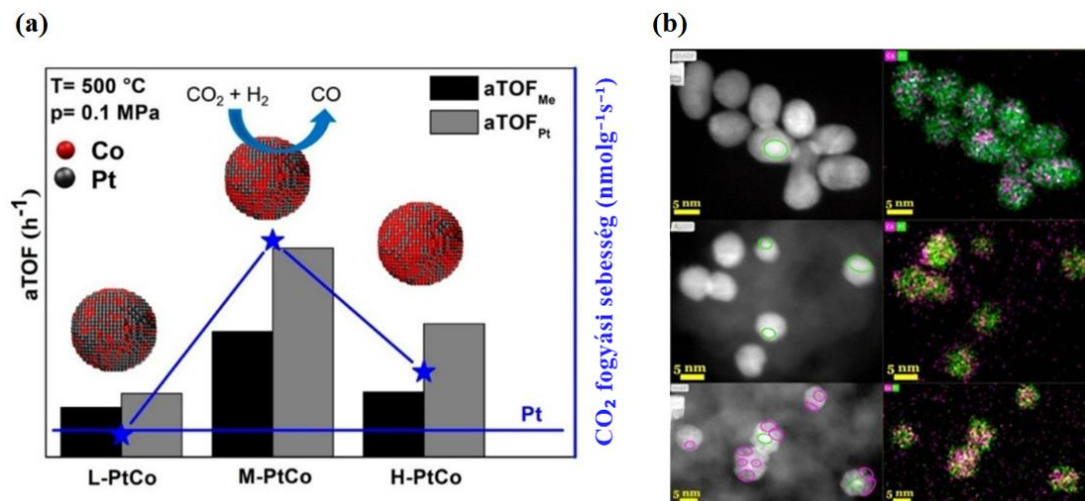


33. ábra (a) Tervezett Pt/MnO katalizátor RWGS reakcióban mutatott aktivitása SBA-15, Pt/SBA-15, MnO és MnO_x referencia anyagok aktivitásához képest; (b) Reakció körülmények között keletkező, Pt soresztolódásos hibahely rendszert bemutató TEM felvétel és ebből számolt rácsátlási adatok, ill. a DFT szimulációhoz alkalmazott modell szemléltetése

Egy másik esetben próbáltuk a jól működő Pt alapú katalizátorok árát csökkenteni a nanorészecskék hangolt, kobalttal történő hígításával ⁶⁶. A különböző Co tartalmú, 8 nm átmérőjű PtCo ötvözet nanorészecskéket állítottunk elő, amelyek Pt:Co arányai rendre 3,54; 1,51 és 0,96 voltak. Az MCF-17 hordozott katalizátorokat RWGS reakcióban (CO₂:H₂ = 1:4) vizsgáltuk atmoszférikus nyomáson, 200–700 °C hőmérséklet-tartományban.

Minden PtCo ötvözet alapú katalizátor túlteljesítette a tiszta Pt referencia katalizátort. Kiderült, hogy a Co kedvező hatásai a Pt:Co = 1,51 aránynál tetőznek (34a ábra). A Pt:Co = 1,51 arányú nanorészecskék 2,6-szor nagyobb aktivitást és 4%-kal magasabb CO-szelektivitást mutattak 500 °C-on a Pt katalizátorhoz képest. A további Co-tartalom növelése (0,96-os arány) már alacsonyabb aktivitást eredményezett, annak ellenére, hogy több Co atom állt rendelkezésre az elektronikus kölcsönhatáshoz. Ez a Pt elektronban gazdag aktív helyeinek hiányához vezetett. A CO képződése minden katalizátoron a formiát mechanizmuson keresztül ment végbe DRIFT eredmények alapján. HAADF-EDX vizsgálatok bizonyították, hogy az ötvözetek stabilak, nem

szinterelődtek és csak csekély felületi Co és Pt koncentráció változások jöttek létre a reakció során (34b ábra).



34. ábra (a) Különböző Co tartalmú PtCo ötvözet nanorészecskék aktivitása RWGS reakcióban; (b) Használt katalizátorok HAADF képei és EDX elem térképei mutatják a Co eloszlását a különböző ötvözetekben, ahol a lila és zöld karikák rendre a Co és Pt felszíni felhalmozódásokat mutatják

Érdekességgként mutatnám be a következő kísérletet, ahol sikeresen gyártottunk CO terméket fémmentes, könnyű atomokkal adalékolt szénalapú katalizátorok segítségével és sikerült bemutassuk, hogy a termikus kémia tud hasonlóan viselkedni, mint az elektrokémia. A nitrogénnel dúsított szénalapú (N-C) anyagok egyre népszerűbbek különféle elektrokémiai és katalitikus alkalmazásokban. Ezek az anyagok azonban szerkezeti és sztöchiometriai sokféleségük miatt még mindig vitatottak abból a szempontból, hogy pontosan mely funkciós csoportok járulnak hozzá az aktivitáshoz⁹³. A vizsgálat során olyan N-C katalizátorokat szintetizáltak az SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékén, amelyek szerkezeti morfológiája azonos volt (kb. 27 nm pórusméret). A kiindulási anyagok szisztematikus módosításával változtatták a felületen található nitrogéntartalmú funkciós csoportok mennyiségét és kémiai természetét. A katalizátorokat CO₂-redukciós (CO₂R) kísérletekben vizsgáltuk, mind elektrokémiai (EC), mind termikusan vezérelt (TC) körülmények között (CO₂ + H₂ reakció).

Minden esetben a fő termék a CO volt, míg a metán (CH₄) csak kisebb mennyiségben jelent meg. Fontos megfigyelés volt, hogy a CO₂R aktivitás a kémiai összetételtől függött, és az aktivitási trend hasonló volt az EC és TC környezetű reakciók esetében is. Az aktivitást különböző nitrogéntartalmú funkciós csoportok mennyiségével korreláltattuk, és különösen erős összefüggést találtunk a magas katalitikus aktivitás és a –NO_x típusú csoportok között.

5.3.4. Direkt CO₂ átalakítás C₅₊ üzemanyagokká

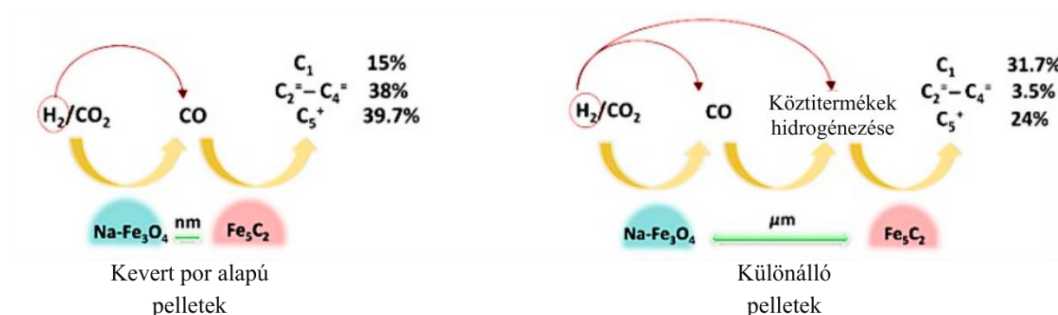
A munkám elmúlt és elkövetkező időszakának fókuszában a szén-dioxid emelt nyomáson történő direkt (és indirekt) hidrogénezése áll, ahol elsődleges célunk a nagyobb konverzió mellett a folyékony szén-hidrogén komponensek (C₅₊) gyártása és szelektivitásának hangolása figyelembe véve a gyártott üzemanyagok felhasználási szempontjából fontos paramétereket.

A szén-dioxid direkt hidrogénezése nem könnyű feladat, hiszen közel egy helyen és közel egyszerre kell az RWGS és FT polimerizációs (vagy/és metanol és dietil-éter gyártás és metanol-szénhidrogén átalakítás (MTH)) lépéseket lefuttatni. Ehhez a folyamathoz tandem katalizátorokat kell tervezni és használni. A C₅₊ termékek képződése a CO₂ átalakításából általában metanolon keresztül (MTH)⁹⁴ vagy a Fischer–Tropsch (FTS)^{95,96} mechanizmuson keresztül történik. Ezek a reakcióutak tudományos vitákat nyitnak meg számos kérdés megoldására, például, hogy mely katalizátorok a legalkalmasabbak az egyes reakcióutakhoz, hogyan szabályozható a termékszelektivitás, valamint milyen tényezők befolyásolják a katalitikus teljesítményt. Munkánk során célul tűztük ki a reakcióutak és így tervezett katalizátorok felderítését, a fontosabb paraméterek megtalálását és azok hangolását.

A Fischer-Tropsch folyamatból ismert Fe-alapú katalizátorok ígéretes jelöltekként jelentek meg a CO₂ hidrogénezésében is. A FeO_x alapú prekatalizátorokból a reakció során képződött FeC_x vegyületek (főként a Fe₅C₂) ismertek a CO₂ hidrogénezés polimerizációs lépésének aktív fázisaként^{96,97}. Ezért elengedhetetlen megérteni az aktív fázisok termékeloszlásra gyakorolt szerepét. Ennek megfelelően az egyik munkánk során a Fe₅C₂-t külön szintetizáltuk, majd fizikailag kevertük nátriummal promótált Fe₃O₄-dal. Vizsgáltuk az oxid/karbid arány, az aktív fázisok térbeli közelségének és a redukciós kezelés hatásait⁷⁵.

Az eredmények azt mutatják, hogy a karbid megfelelő arányú hozzáadása az oxidhoz jelentősen növeli a CO₂ konverziót az oxidfázis kontrollált redukciója és a CO₂ fokozott adszorpciója révén. Továbbá a Na-Fe₃O₄ és Fe₅C₂ közötti kisebb távolság (kevert porból préselt pellet formájában) magasabb szelektivitást eredményez C₂–C₄ olefinek és C₅₊ szénhidrogének irányában, miközben kevesebb CH₄ képződik (35. ábra). Továbbá, a redukált katalizátor (R-Na-Fe₃O₄/Fe₅C₂ (70:30 tömeg arányban)) grafitos

rétegei növelik a C_2 – C_4 olefinek (40%) és a C_{5+} szénhidrogének (35%) szelektivitását ~ 40%-os CO_2 konverzió mellett. Ezzel szemben a nem redukált katalizátorban (NR- $Na-Fe_3O_4/Fe_5C_2$ (70:30 tömeg arányban)) jelen lévő amorf szén jelenléte inkább a C_2 – C_4 paraffinok és CH_4 képződésének kedvez. Ezért az olyan befolyásoló tényezők, mint az oxid/karbid arány, a térbeli távolság és a redukciós kezelés együttes hangolása lehetőséget kínál egy hatékony CO_2 hidrogénezési katalizátor kialakítására értékes szénhidrogének előállítása céljából.

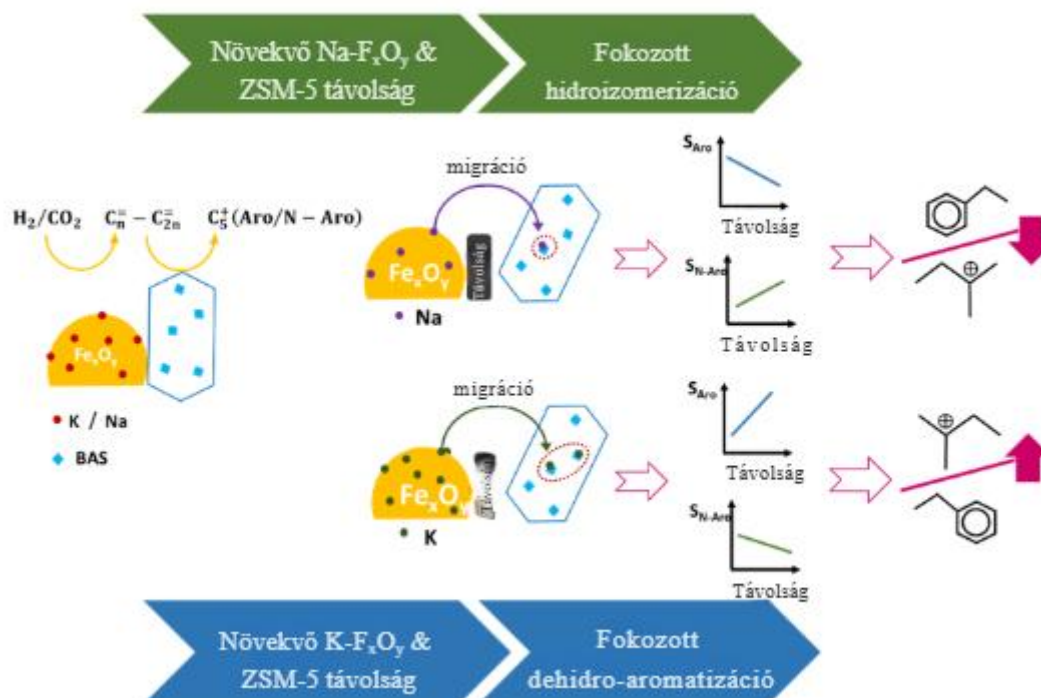


35. ábra A $Na-Fe_3O_4$ és Fe_5C_2 ko-katalizátorok térbeli távolságának mechanizmusra és szelektivitásra gyakorolt hatásának szemléltetése

Sok időt fordítottunk arra, hogy megértsük, és kiszűrjük a legfőbb paramétereket, amik hangolásával a legnagyobb konverzió mellett a legnagyobb C_{5+} hozam érhető el. Ebben az összefüggésben a Fe-alapú oxidok zeolitokkal történő integrálása ígéretes módszernek bizonyult az értékes C_{5+} szénhidrogének előállítására. Az elkészült áttekintő publikációban a promóterek, a zeolitok topológiája és savassága, valamint a szintézismódszerek kritikus szerepét, az aktív helyek közelségét vizsgáltuk a termékeloszlás optimalizálásában ⁹⁸. Megállapítást nyert, hogy a katalizátor integrációjának módja – és így az Fe-alapú oxidok bázikus helyei és a zeolitok savas helyei közötti kölcsönhatás – jelentős hatással van a katalitikus teljesítményre. Továbbá az aktív helyek közelsége különböző katalizátor-szintézismódszerekkel és mezopórusos hordozókon való diszpergálással szabályozható. Emellett a formatestbe öntött katalizátorok térbeli bezártsági hatást biztosíthatnak, miközben irányítják a reakciók sorrendjét, ami kulcsfontosságú tényező a tandemkatalízisben. Továbbá az alkálifém promóterek (Na, K) megválasztásának kiemelt fontosságát is taglaljuk, mivel ezek eltérő elektronegativitásuk és ionrádiuszuk miatt befolyásolják a szén-dioxid redukciós aktivitást és a termelt szénhidrogének eloszlását. Míg a nátrium diffundál a vas-oxid

tömbi fázisába, addig a kálium főként a felszínen marad, növeli az elektronsűrűséget és elősegíti a vas-karbid képződését. A több, mint 400 témába vágó dolgozatból leszűrt fontosabb észrevételek közül néhány további a következő volt.

Nyilvánvaló, hogy az alkálifémmel promótált vas-oxid és a zeolit közötti távolság növelésével gátolható az alkálifémek vándorlása az oxidból a zeolitba (36. ábra). Ennek megfelelően csökkenhet a hidrogénezést gátló hatás (dehidro-aromatizáció), valamint a hidrogénezési (hidro-izomerizációs) hatása azokra a szénhidrogénekre, amelyek főként a zeolit felületén képződnek. Ugyanakkor ez a csökkenés eltérő mértékű a promóter természetétől függően: a K valószínűleg nagyobb mértékben képes csökkenteni a Brønsted-savas helyek (BAS) számát, mint a Na. Ezért a Na-al promotált vas-oxid esetén, amikor nő a távolság a Fe-oxid és a zeolit között, a nehéz szénhidrogének nagyobb arányban esnek át hidrogénezési reakciókon, mint aromatizáción. Ez az elrendezés az aromás/nem-aromás (Aro/N-Aro) arány csökkenéséhez vezet. Ezzel szemben a K-mal promotált katalizátor esetén a távolság növekedésével a hidrogénezés nehezebbé válik; ennek következtében csökken a hidro-izomerizáció, míg több aromatizációs reakció megy végbe, ami az Aro/N-Aro arány növekedését eredményezi. Ennek megfelelően, ha a kívánt termék nem-aromás szénhidrogén, a Na-al promotált Fe-oxid és a zeolit közötti távolságot növelni kell. Ezzel szemben a K-al promotált esetben szorosabb közelség szükséges.



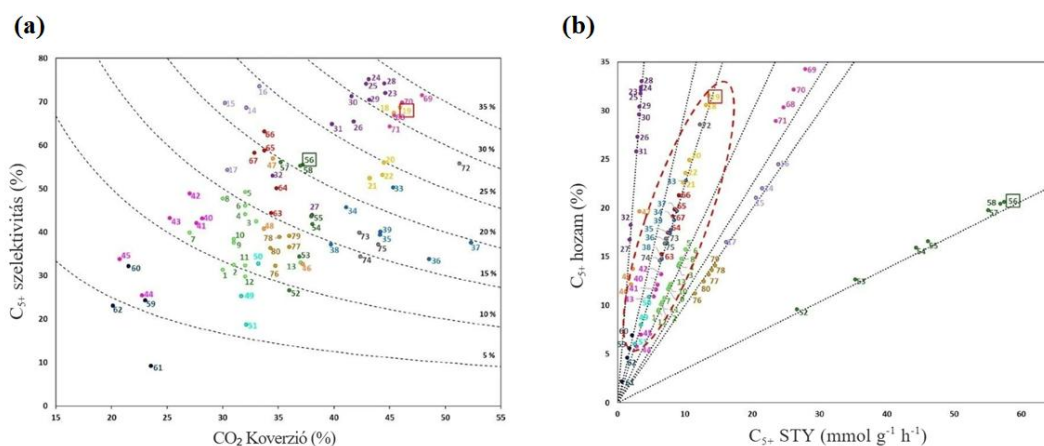
36. ábra A vas-oxid és a zeolit közötti távolság növekedésével járó hatás - Na és K promóterek alkalmazása mellett - az aromás és nem aromás termékek arányára (Aro/N-Aro)

Egy másik kontextusban 80 db katalizátor minta hozamát és konverzióját hasonlítottuk össze és tudunk következtetni a jövőben tesztelendő, fejlesztendő katalizátorok tekintetében (37. ábra). A különböző promótereket, zeolitokat és bázikus helyeket tartalmazó katalizátorok teljesítményadatait – különböző GHSV-értékek mellett – összegyűjtöttük, majd ábrázoltuk a C₅⁺ szelektivitást a CO₂-konverzió (37a ábra), valamint a C₅⁺ hozamot a C₅⁺ STY (37b ábra) függvényében. A BAS módosítása (zeolitkezelés, eltérő zeolit-topológia) elsősorban a C₅⁺ szelektivitást befolyásolja (minták 1–13 és 18–21), míg a promóterek mennyiségének változtatása jellemzően a CO₂ konverzióra van hatással (minták 34–39).

A katalizátorok hatékonyságának egyik alapvető jellemzője a téridőhozam (STY), amely az egységnyi katalizátortömegre jutó termékképződést írja le adott idő alatt, és egy paraméterben foglalja össze a konverziót, a szelektivitást és a GHSV-t. Mivel az STY arányos a konverzió - szelektivitás - GHSV szorzattal, jól használható

különböző katalizátorok és reakciókörülmények összehasonlítására, valamint méretnövelési és ipari tervezési szempontok értékelésére.

A 37a ábra szerint több minta (15, 66, 56, 21, 33) hasonló C_{5+} teljesítményt és hozamot mutat (kb. 21–22%), míg az STY kiszámítása (kb. 57,5 mmol C_{5+} g_{cat}⁻¹·h⁻¹) (38b ábra) azt mutatja, hogy az 56-os minta lényegesen jobb, ami magas GHSV-értéken (26 000 ml·g_{cat}⁻¹·h⁻¹) történő vizsgálatának köszönhető. A szakirodalomban a legtöbb vizsgálat GHSV = 4000–6000 ml·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ tartományban történt (37b ábra pontozott ovális rész), így a C_{5+} STY is általában korlátozott (pl. 19-es minta).

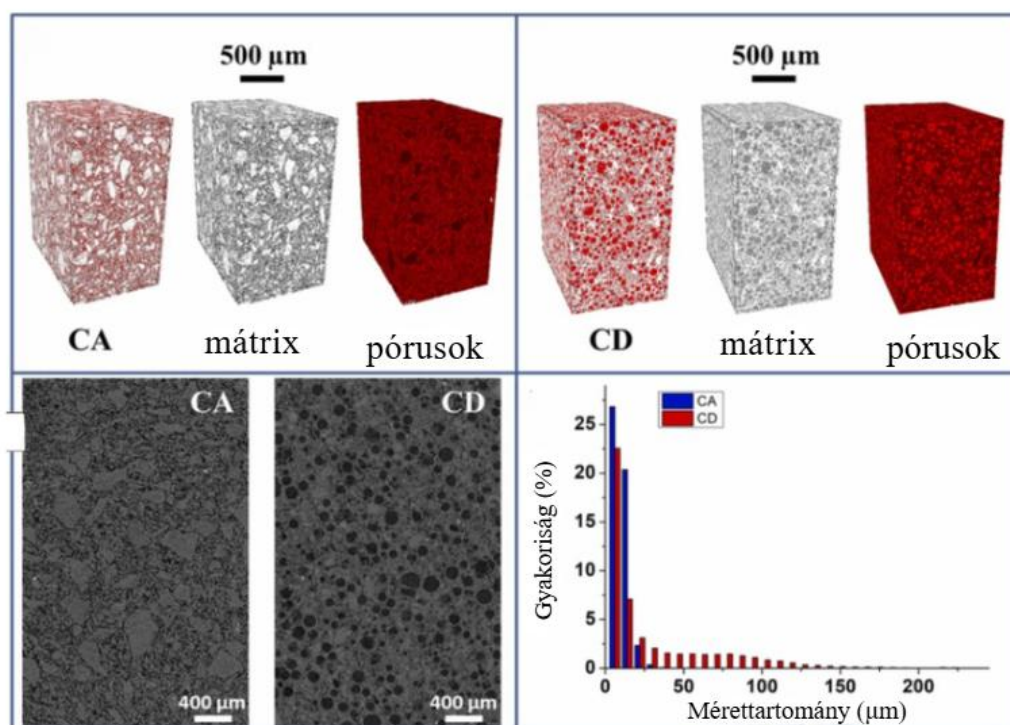


37. ábra A közelmúltban alkalmazott katalizátorok CO_2 -hidrogénezési teljesítménye:

(a) C_{5+} szelektivitás a CO_2 -konverzió függvényében (szaggatott vonal a C_{5+} hozamot jelöli), és (b) C_{5+} hozam a C_{5+} STY érték függvényében

Egy másik kísérletben a Na-FeO_x alapú katalizátorok ipari alkalmazásában érdekes kerámia keverékek hatását vizsgáltuk. A könnyű, nagy szilárdságú és kiváló hősokk-állóságú kordierit-mullit kerámiákat sikeresen szintetizáltuk szilárd fázisú módszerrel, üreges kerámia mikrogömbök felhasználásával⁹⁹. Alapos fizikai-kémiai és mechanikai jellemzés után egy gazdaságos kordierit anyagot (CA) kaptunk, amelynek alacsony térfogatsűrűsége (1,4 g/cm³), jelentős nyílt porozitása (44,8 %), megfelelő hajlítószilárdsága (20,2 MPa), valamint hőtágulási együtthatója (2,3×10⁻⁶ °C⁻¹) volt, szemben a tömör, mikrogömböket nem tartalmazó változattal (CD), amelynek térfogatsűrűsége 2,0 g/cm³-nek, porozitása 25,8 %-nak, hajlítószilárdsága 23,7 MPa-nak és hőtágulási együtthatója 2,5×10⁻⁶ °C⁻¹-nek bizonyult (38. ábra). Na-FeO_x

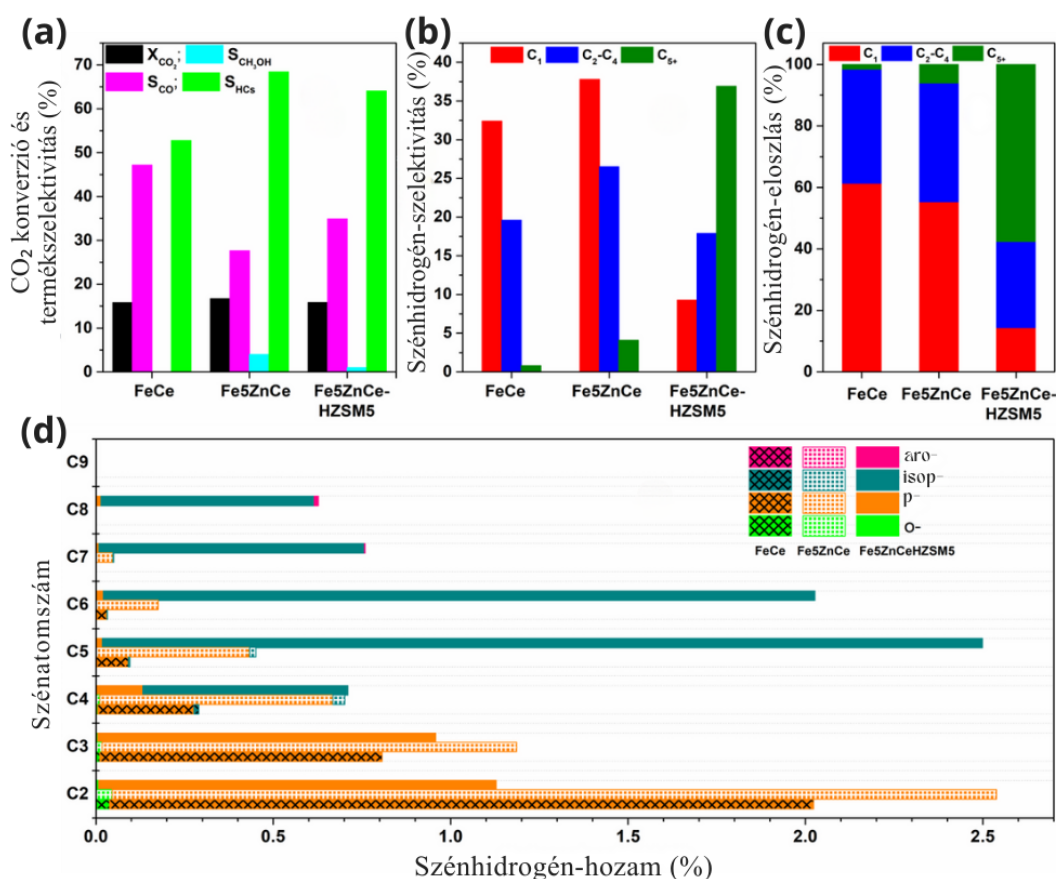
katalizátorhordozóként a gazdaságos kordierit ugyanolyan stabilitást és aktivitást mutatott a direkt CO₂ hidrogénezésében, mint a tömör kordierit-alapú katalizátorok. Ezzel egy könnyű, de mechanikailag stabil ipari körülmények közötti reaktorokban használható katalizátorhordozót sikerült előállítanunk.



38. ábra A tradicionális (CD) és „kikönnyített” (CA) kordierit-alapú kerámia hordozók CT vizsgálatainak felvételei, ill. porozitás eloszlás görbéi

A szén-dioxid hidrogénezés művészete során az egyik fontos lépés a megfelelő tandem katalizátor kifejlesztése folyamán, a C-C kapcsolási oligomerizáció folyamatának az FT vagy az MTH úton történő hangolása. A legtöbb kísérletünk során az FT utat vizsgáltuk, de az egyik kísérlet során sikerült az MTH utat bevonva nagyon magas izomer-szelektivitást produkálni¹⁰⁰. Az izoparaffinok magas oktánszámuk miatt sokkal keresettebb és értékesebb benzinkomponensek, mint az n-paraffinok vagy olefinek. Itt egy rendkívül szelektív, ZnFeCe-oxid/H-ZSM-5 kettősfunkciós kompozit katalizátort állítottunk elő, amely közvetlenül képes C₅–C₉ izoparaffinokat előállítani CO₂ hidrogénezés útján.

A ZnFeCe-oxid alapú katalizátor Zn-tartalmának optimalizálása, a H-ZSM-5 sav-centrumjainak hangolása a különböző Si/Al arány változtatásával, valamint az aktív helyek közelsége kulcsszerepet játszanak a szelektivitás irányításában (39a-c ábra). Ezt *in-situ* DRIFTS kísérletek is alátámasztják, amelyek kimutatták, hogy a Zn-tartalom megváltoztatja a reakció irányát (FT jellegről MTH jellegre), amely a magas szelektivitásért felelős. Annak ellenére, hogy a CO₂ konverzió viszonylag alacsony (~15%), a ZnFeCe-oxid/H-ZSM-5 katalizátor granulált keverék konfigurációban 53%-os szénhidrogén-szelektivitást mutatott 340 °C hőmérsékleten és 50 bar nyomáson. A keletkezett szénhidrogének 57%-a C₅–C₉ benzintartományba esik, és ezek több mint 99%-a izoalkán (39d ábra) elhanyagolható aromás tartalommal, így ígéretes jelölt a jövőbeni közvetlen benzin-előállítási eljárásokhoz.

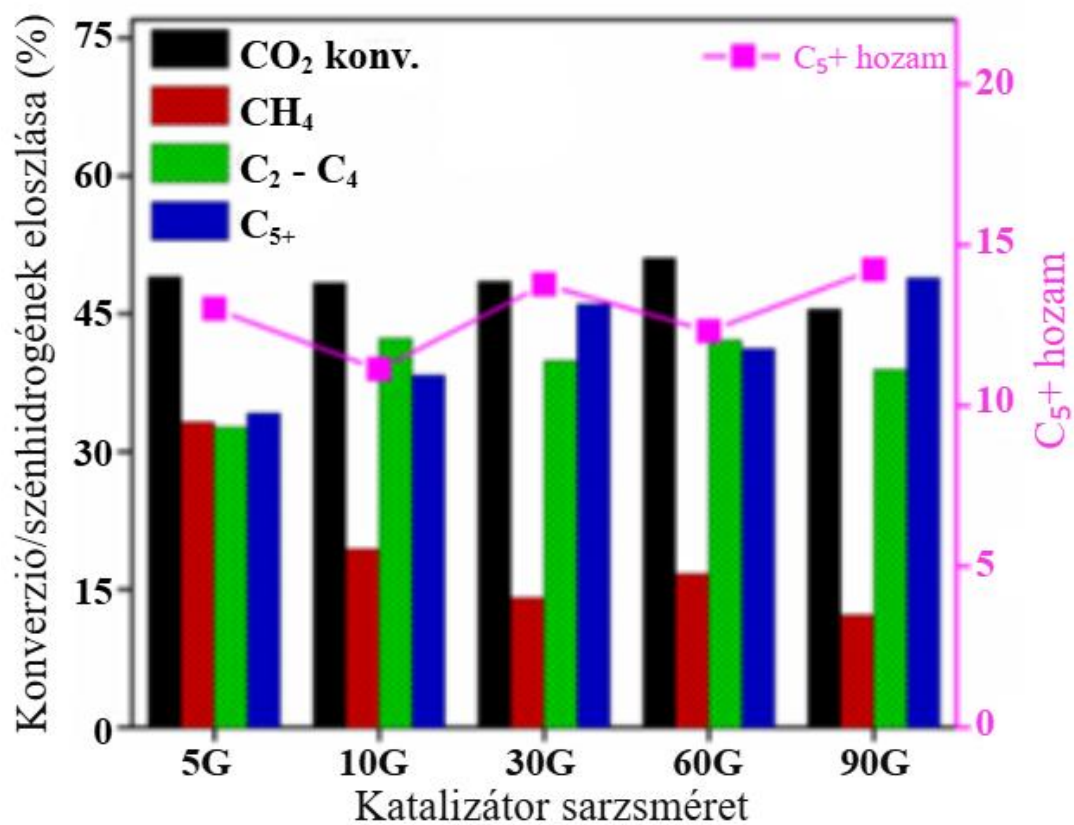


39.ábra (a-c) Különböző katalizátorösszetételek katalitikus teljesítménye;
(d) Szénhidrogén-eloszlás granulált keverék integráció és a H-ZSM5 (R-80) Si/Al arányának függvényében

Egyik kiemelt részfeladat volt, hogy a laboratóriumi körülmények között kiváló teljesítményt mutató szén-dioxid hidrogénező katalizátorrendszert nagyobb mennyiségben is reprodukálható módon elő tudjuk állítani, miközben megőrizzük annak kedvező katalitikus tulajdonságait. Ennek megfelelően a jól működő Na–FeO_x katalizátor szintézisét sikeresen felskáláztuk az eredetileg alkalmazott 1 g-os sarzsmennyiségekről egészen 90 g-os sarzsméretekig, az aktivitási és szelektivitási paraméterek lényeges romlása nélkül (40. ábra).

A felskálázási kísérletek során részletesen vizsgáltuk azokat a tényezőket, amelyek potenciálisan befolyásolhatják a katalizátor végleges szerkezetét és teljesítményét. Eredményeink alapján megállapítható, hogy a katalitikus aktivitás alakulásában kisebb mértékben szerepet játszik a Na promóter adagolásának homogenitása, valamint a kalcinálási lépés paraméterezése. Ugyanakkor meghatározó tényezőnek bizonyult a felskálázásból adódó koncentrációnövekedés, amely közvetetten a katalizátorszemcsék méretének és morfológiájának megváltozásához vezetett.

A katalizátorszemcse méretének megváltozása hatással van az aktív fázisok eloszlására, a fajlagos felületre, valamint az aktív helyek hozzáférhetőségére, amelyek együttesen határozzák meg a katalitikus viselkedést. Ezek az eredmények rávilágítanak arra, hogy a laboratóriumi szinten optimalizált katalizátorszintézis ipari léptékhez való közelítése során nem csupán az összetétel, hanem a fizikai-kémiai szerkezet reprodukálhatósága is kritikus szempont. A bemutatott felskálázási eredmények fontos lépést jelentenek a Na–FeO_x alapú katalizátorrendszer ipari alkalmazhatóságának megalapozásában, valamint a szén-dioxid alapú üzemanyag- és vegyianyag-előállítás gyakorlati megvalósítása felé.



40. ábra Na-FeO_x katalizátor felskálázott gyártása során keletkezett katalizátorok aktivitása és szelektivitása CO_2 hidrogénezési reakció során

6. Összefoglalás

Az értekezésben az elmúlt több mint egy évtized kutatási tevékenységének eredményeit foglaltam össze, amelynek középpontjában tervezett heterogén (nano)katalizátorok fejlesztése, valamint ezek atomi szintű működésének és szerkezet-tulajdonság összefüggéseinek megértése állt. Kutatási célom olyan katalitikus rendszerek létrehozása volt, amelyek kézzelfogható módon járulnak hozzá a környezeti fenntarthatóság megvalósításához, különösen a szén-dioxid átalakításával és az energiatárolással kapcsolatos technológiák területén.

Munkám során nanoméretű – elsősorban platina-, kobalt-, nikkellalapú, valamint ezek ötvözeiből álló – katalizátorokat és célzottan hangolt prekatalizátorokat állítottam elő. A részecskék méretét, morfológiáját és szerkezetét kontrollált módon szabályoztam, majd megfelelő hordozókkal kombinálva alkalmaztam őket annak érdekében, hogy optimalizáljam a katalitikus aktivitást és szelektivitást. Több esetben sikerült olyan katalizátorrendszereket kialakítani, amelyek teljesítménye meghaladta a hagyományosan elterjedt gyártási módszerekkel előállított referenciaanyagokét.

Kiemelt hangsúlyt fektettem a katalizátorok komplex szerkezet- és felületjellemzésére, egyaránt alkalmazva ex situ és in situ anyagtudományi módszereket. A katalitikus folyamatok atomi és molekuláris szintű megértése érdekében többek között NAP-XPS, DRIFTS, SFG, in situ XRD és Raman spektroszkópiai technikákat használtam. Ezek lehetővé tették a katalizátorok dinamikus szerkezeti átalakulásainak, az aktív fázisok kialakulásának és a reakciók közte intermedierek megjelenésének valós idejű, reakciókörülmények melletti vizsgálatát. A megszerzett ismeretek nemcsak az alapvető reakciómechanizmusok feltárását szolgálták, hanem hozzájárultak a katalizátortervezés racionalizálásához és egyszerűsítéséhez is.

Kísérleti munkám fókuszában sok esetben a szén-dioxid hidrogénezési reakciói álltak, beleértve a CO₂ metanálását, a fordított víz-gáz eltolódási reakciót (RWGS), valamint a szintetikus üzemanyagok előállításához vezető C₅₊ szénhidrogén-képződési folyamatokat. Emellett részletesen tanulmányoztam különböző alkoholok – például metanol, etanol és izopropanol – bomlási és oxidációs reakcióit, mind gáz-, mind folyadékfázisban. Vizsgálataim egyértelműen igazolták, hogy a katalizátorrészecskék

mérete, valamint a hordozó és az aktív fázis közötti kölcsönhatás meghatározó szerepet játszik a reakciók aktivitásában és szelektivitásában, és hogy ezek a hatások megfelelő szintézis és üzemeltetési feltételek mellett célzottan „megszelídíthetők”.

Átfogó törekvésem az volt, hogy az anyagtudomány és a nanotechnológia eszköztárát felhasználva olyan katalitikus rendszereket fejlesszek, amelyek hatékony válaszokat adhatnak a klímaváltozás és az energiaátmenet kihívásaira, a mélyreható tudományos megértéstől egészen az ipari hasznosíthatóságig terjedő szemlélettel. Jelenlegi és jövőbeli kutatásaim középpontjában továbbra is a szén-dioxid hasznosítására épülő (CCU) technológiák fejlesztése áll, változatlan szakmai lendülettel és ipari relevanciára törekedve.

7. Az eredmények gyakorlati hasznosítási lehetőségei

Kutatásaim során külön figyelmet szenteltem az alapkutatási eredmények ipari alkalmazásának lehetőségeire és azok megvalósítására is elindulva az atomi szintű világból a mérnöki megvalósítások irányába. Az elmúlt időszakban nagyon fontosnak tartottam, hogy a tudást eljuttassuk ipari, gazdasági megvalósításig és erre sok időt szenteltünk. Ennek részeként több projektet is vezettem, melyek során többek között mobil, szintetikus üzemanyagokat előállító egységeket fejlesztettünk ki. A laboratóriumi szintű kutatásokat, katalizátorokat sikeresen skáláztuk fel félüzemi méretre, ezzel elősegítve a CCU technológiák gyakorlati alkalmazását.

Az SZTE Energetikai Innovációs Tesztállomásán működő termokatalitikus konténer szakmai vezetőjeként egy öt reaktorból álló, integrált demonstrációs rendszert terveztünk és építettünk fel (41. ábra). A rendszer célja a szén-dioxid alapú e-üzemanyagok és/vagy e-wax típusú termékek előállításának demonstrálása félüzemi léptékben. A kialakított technológia éves szinten mintegy 1–2 tonna mennyiségű cseppfolyós termék gyártására alkalmas, amely már ipari partnerek érdeklődési relevanciával bíró volumennek tekinthető. Az állomás jelenleg TRL-5 fejlettségi szinten működik, és közvetlenül az értekezésben bemutatott tudásalapú módszertanokra, reakcióutakra és saját fejlesztésű katalizátorrendszerekre épül.

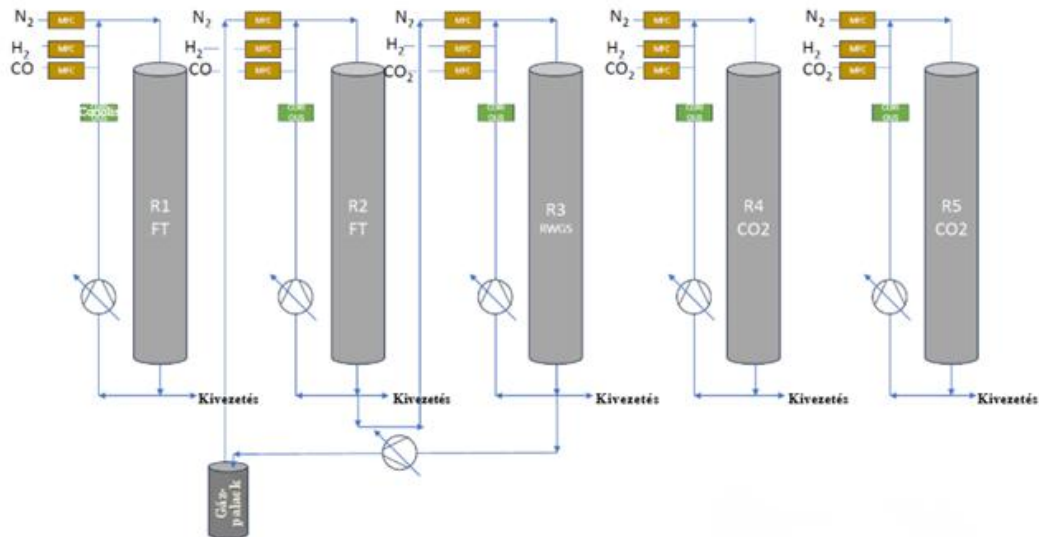
A demonstrációs platform lehetőséget biztosít mind a direkt CO₂ konverziós utak, mind pedig az RWGS + COFT reakcióutak megvalósítására és részletes vizsgálatára. Ennek köszönhetően összehasonlítható módon tanulmányozhatók az egyes technológiai utak hatásfoka, szelektivitása, stabilitása és hosszútávú üzemeltethetősége. A rendszer nem csupán kísérleti célokat szolgál, hanem jelenleg is folyamatos üzemben működik, és valós körülmények között zajlik az e-üzemanyag előállítás, amely fontos visszacsatolást nyújt a katalizátorfejlesztési és reaktortervezési munkákhoz.

Bár az alábbi fejlesztés nem kapcsolódik közvetlenül a doktori értekezésemhez ipari relevanciája miatt megemlítem. A fejlesztéseinknek köszönhetően füstgáztisztító berendezéseket gyártottuk, és megoldást találtunk a háztartási tüzelőberendezések károsanyag-kibocsátásának csökkentésére. Az ún. Zöld Téglá (www.zoldteгла.hu) működése hasonló a gépjárművek katalizátoraihoz: a fa- vagy vegyestüzelés során

keletkező szennyező anyagokat – mint a szén-monoxid, korom vagy nitrogén-oxidok – ártalmatlan vegyületekké alakítja át. A berendezés használatával akár 50%-kal is csökkenhet a szén-monoxid kibocsátás, miközben a fűtőhatékonyság 3–5%-kal növelhető. A termék beépítése egyszerű, szakember segítsége nélkül is elvégezhető, és kompatibilis a legtöbb fa-, vegyes-, gáz- és olajtüzelésű rendszerrel. A Zöld Téglá már több elismerésben is részesült, többek között elnyerte az SZTE Innovációs Díját és a Dél-Alföldi Innovációs Díjat is. Az egyetemi tudást céges keret között hasznosítjuk, ahol jelenleg is jelentős a piaci érdeklődés a termék iránt.

Ezek mellett kiemelendő a 2024-ben SZTE Innovációs Díjjal elismert fejlesztésünk is, amelynek keretében használt műanyag flakonokból sikerült 3D nyomtatáshoz alkalmas alapanyagot, azaz nyomtatószálat előállítani. A fejlesztés célja a műanyag hulladék magasabb hozzáadott értékű újrahasznosítása volt, különös tekintettel a körforgásos gazdaság elveinek gyakorlati megvalósítására. Az eljárás során a begyűjtött és előkezelt műanyag hulladékot mechanikai és termikus feldolgozási lépéseken keresztül alakítottuk homogén, stabil minőségű filamentté, amely ipari és oktatási célú 3D nyomtatási alkalmazásokra egyaránt alkalmas.

Az így létrehozott technológiai tudás és gyártási know-how jelenleg külső vállalati partner bevonásával kerül hasznosításra, amely a kifejlesztett alapanyagot felhasználva különböző nyomtatott termékek fejlesztésén és piaci bevezetésén dolgozik. A projekt jól példázza az egyetemi kutatás-fejlesztési tevékenység és az ipari alkalmazás közötti hatékony együttműködést, valamint azt, hogy a fenntarthatósági szempontokat előtérbe helyező innovációk miként képesek kézzelfogható gazdasági és társadalmi hasznosulást elérni.



41. ábra Az SZTE Energetikai Innovációs Tesztállomásán található TRL-5 szintű, 1-2 tonna/év gyártási kapacitású 5 reaktoros szén-dioxid átalakító rendszer sematikus és 3D ábrája, ill. a felskálázott FeO_x -alapú katalizátor iparilag alkalmazható formatestjei és kutatócsoportunk egy része a termelt szintetikus nyersolajjal

8. Irodalomjegyzék

1. Chen, S., Perathoner, S., Ampelli, C. & Centi, G. Electrochemical Dinitrogen Activation: To Find a Sustainable Way to Produce Ammonia. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **178**, 31–46 (2019).
2. Khan, I., Saeed, K. & Khan, I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry* **12**, 908–931 (2019).
3. Lou, Y. *et al.* Metal-support interaction for heterogeneous catalysis: from nanoparticles to single atoms. *Mater. Today Nano* **12**, 100093 (2020).
4. Schauermaun, S. & Freund, H. J. Model Approach in Heterogeneous Catalysis: Kinetics and Thermodynamics of Surface Reactions. *Acc. Chem. Res.* **48**, 2775–2782 (2015).
5. Valden, M., Lai, X. & Goodman, D. W. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science (1979)*. **281**, 1647–1650 (1998).
6. Kliewer, C. J. *et al.* Furan Hydrogenation over Pt (111) and Pt (100) Single-Crystal Surfaces and Pt Nanoparticles from 1 to 7 nm : A Kinetic and Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Study. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 13088–13095 (2010).
7. McCrea, K. R. & Somorjai, G. A. SFG-surface vibrational spectroscopy studies of structure sensitivity and insensitivity in catalytic reactions: Cyclohexene dehydrogenation and ethylene hydrogenation on Pt (1 1 1) and Pt (1 0 0) crystal surfaces. *J. Mol. Catal. A Chem.* **163**, 43–53 (2000).
8. Spencer, N. D., Schoonmaker, R. C. & Somorjai, G. A. Structure sensitivity in the iron single-crystal catalysed synthesis of ammonia. *Nature* **294**, 643–644 (1981).
9. Qian, J., An, Q., Fortunelli, A., Nielsen, R. J. & Goddard, W. A. Reaction Mechanism and Kinetics for Ammonia Synthesis on the Fe(111) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6288–6297 (2018).
10. Sapi, A. *et al.* Metallic Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Letters* **151**, 2153–2175 (2021).
11. Szabo, M. *et al.* Outstanding Activity and Selectivity of Controlled Size Pt Nanoparticles Over WO₃ Nanowires in Ethanol Decomposition Reaction. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 478–483 (2019).
12. Schneider, S., Surrey, A., Pohl, D., Schultz, L. & Rellinghaus, B. Atomic surface diffusion on Pt nanoparticles quantified by high-resolution transmission electron microscopy. *Micron* **63**, 52–56 (2014).
13. Yamada, Y. *et al.* Nanocrystal bilayer for tandem catalysis. *Nat. Chem.* **3**, 372–376 (2011).
14. An, K. *et al.* Enhanced CO oxidation rates at the interface of mesoporous oxides and Pt nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16689–16696 (2013).

15. Ewing, C. S., Vesper, G., McCarthy, J. J., Johnson, J. K. & Lambrecht, D. S. Effect of Support Preparation and Nanoparticle Size on Catalyst-Support Interactions between Pt and Amorphous Silica. *Journal of Physical Chemistry C* **119**, 19934–19940 (2015).
16. Salmerón, M., Gale, R. J. & Somorjai, G. A. A modulated molecular beam study of the mechanism of the H₂–D₂ exchange reaction on Pt(111) and Pt(332) crystal surfaces. *J. Chem. Phys.* **70**, 2807–2818 (1979).
17. Somorjai, G. A. The evolution of surface chemistry. A personal view of building the future on past and present accomplishments. *Journal of Physical Chemistry B* **106**, 9201–9213 (2002).
18. Amann, P. *et al.* A high-pressure x-ray photoelectron spectroscopy instrument for studies of industrially relevant catalytic reactions at pressures of several bars. *Review of Scientific Instruments* **90**, (2019).
19. Yamamoto, S. *et al.* In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides at ambient conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 184025 (2008).
20. Tao, F. *et al.* Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles. *Science* (1979). **322**, 932 (2008).
21. Zheng, F. *et al.* In situ study of oxidation states and structure of 4 nm CoPt bimetallic nanoparticles during CO oxidation using X-ray spectroscopies in comparison with reaction turnover frequency. *Catal. Today* **182**, 54–59 (2012).
22. Li, J. *et al.* Effect of alkalis on iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Alkali-FeO_x interaction, reduction, and catalytic performance. *Appl. Catal. A Gen.* **528**, 131–141 (2016).
23. Wang, H. F. Sum frequency generation vibrational spectroscopy (SFG-VS) for complex molecular surfaces and interfaces: Spectral lineshape measurement and analysis plus some controversial issues. *Prog. Surf. Sci.* **91**, 155–182 (2016).
24. Sapi, A. *et al.* Recovery of Pt surfaces for ethylene hydrogenation-based active site determination. *Catal. Letters* **144**, 1151–1158 (2014).
25. Cremer, P., Stanners, C., Niemantsverdriet, J. W., Shen, Y. R. & Somorjai, G. The conversion of di-σ bonded ethylene to ethylidyne on Pt(111) monitored with sum frequency generation: evidence for an ethylidene (or ethyl) intermediate. *Surf. Sci.* **328**, 111–118 (1995).
26. Krier, J. M. *et al.* Sum frequency generation vibrational spectroscopy of 1,3-butadiene hydrogenation on 4 nm Pt@SiO₂, Pd@SiO₂, and Rh@SiO₂ core-shell catalysts. *Nano Lett.* **15**, 39–44 (2015).
27. Sapi, A. *et al.* Comparing the Catalytic Oxidation of Ethanol at the Solid – Gas and Solid – Liquid Interfaces over Size-Controlled Pt Nanoparticles: Striking Differences in Kinetics and Mechanism. *Nano Lett.* **14**, 6727–6730 (2014).
28. Sapi, A. *et al.* In Situ DRIFTS and NAP-XPS Exploration of the Complexity of CO₂ Hydrogenation over Size-Controlled Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous NiO. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, 5553–5565 (2018).

29. Longo, A. *et al.* Oxygen vacancy clusters in bulk cerium oxide and the impact of gold atoms. *Cell Rep. Phys. Sci.* **4**, 101699 (2023).
30. Bevacqua, E., Schleussner, C.-F. & Zscheischler, J. A year above 1.5 °C signals that Earth is most probably within the 20-year period that will reach the Paris Agreement limit. *Nature Climate Change* **2025** 1–4 (2025) doi:10.1038/s41558-025-02246-9.
31. Wang, Y., Winter, L. R., Chen, J. G. & Yan, B. CO₂hydrogenation over heterogeneous catalysts at atmospheric pressure: From electronic properties to product selectivity. *Green Chemistry* **23**, 249–267 (2021).
32. Kamkeng, A. D. N., Wang, M., Hu, J., Du, W. & Qian, F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal* **409**, 128138 (2021).
33. Stankovic, T., Hovi, J. & Skodvin, T. The Paris Agreement’s inherent tension between ambition and compliance. *Humanities and Social Sciences Communications* **2023** 10:1 **10**, 1–6 (2023).
34. Garcia-Garcia, G., Fernandez, M. C., Armstrong, K., Woolass, S. & Styring, P. Analytical Review of Life-Cycle Environmental Impacts of Carbon Capture and Utilization Technologies. *ChemSusChem* **14**, 995–1015 (2021).
35. Jacquemin, M., Beuls, A. & Ruiz, P. Catalytic production of methane from CO₂ and H₂ at low temperature: Insight on the reaction mechanism. *Catal. Today* **157**, 462–466 (2010).
36. Mebrahtu, C. *et al.* CO₂ Methanation: Principles and Challenges. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **178**, 85–103 (2019).
37. Odenweller, A. & Ueckerdt, F. The green hydrogen ambition and implementation gap. *Nature Energy* **2025** 10:1 **10**, 110–123 (2025).
38. Ueckerdt, F. *et al.* Potential and risks of hydrogen-based e-fuels in climate change mitigation. *Nat. Clim. Change* **11**, 384–393 (2021).
39. Wolfram, P., Kyle, P., Fuhrman, J., O’Rourke, P. & McJeon, H. The hydrogen economy can reduce costs of climate change mitigation by up to 22%. *One Earth* **7**, 885–895 (2024).
40. González-Castaño, M., Dorneanu, B. & Arellano-García, H. The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *React. Chem. Eng.* **6**, 954–976 (2021).
41. Jia, C., Gao, J., Dai, Y., Zhang, J. & Yang, Y. The thermodynamics analysis and experimental validation for complicated systems in CO₂ hydrogenation process. *Journal of Energy Chemistry* **25**, 1027–1037 (2016).
42. Chen, X. *et al.* Recent Advances in Supported Metal Catalysts and Oxide Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction. *Front. Chem.* **8**, 562481 (2020).
43. András, S. Nanorészecske-szén nanocső nanokompozitok előállítása, jellemzése és katalitikus tulajdonságainak vizsgálata. (Szegedi Tudományegyetem, Szeged, Hungary, 2012). doi:10.14232/PHD.1369.

44. Quinson, J. & Jensen, K. M. Ø. From platinum atoms in molecules to colloidal nanoparticles: A review on reduction, nucleation and growth mechanisms. *Adv. Colloid Interface Sci.* **286**, 102300 (2020).
45. Dong, H., Chen, Y. C. & Feldmann, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. *Green Chemistry* **17**, 4107–4132 (2015).
46. Sápi, A. *et al.* Designed Pt Promoted 3D Mesoporous Co₃O₄ Catalyst in CO₂ Hydrogenation. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 436–441 (2018).
47. Efremova, A. *et al.* Nature of the Pt-Cobalt-Oxide surface interaction and its role in the CO₂ Methanation. *Appl. Surf. Sci.* **571**, 0–10 (2022).
48. Wang, H., An, K., Sapi, A., Liu, F. & Somorjai, G. A. A. Effects of nanoparticle size and metal/support interactions in pt-catalyzed methanol oxidation reactions in gas and liquid phases. *Catal. Letters* **144**, 1930–1938 (2014).
49. Dobó, D. *et al.* Tuning the activity and selectivity of phenylacetylene hydrosilylation with triethylsilane in the liquid phase over size controlled Pt nanoparticles. *Catalysts* **8**, (2018).
50. Sápi, A. *et al.* Synergetic of pt nanoparticles and h-zsm-5 zeolites for efficient CO₂ activation: Role of interfacial sites in high activity. *Front. Mater.* **6**, (2019).
51. Sápi, A. *et al.* Determination of the platinum concentration of a Pt/silica nanocomposite decorated with ultra small Pt nanoparticles using single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 996–1003 (2017).
52. Sápi, A. *et al.* In Situ DRIFTS and NAP-XPS Exploration of the Complexity of CO₂ Hydrogenation over Size-Controlled Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous NiO. *Journal of Physical Chemistry C* **122**, (2018).
53. Sápi, A. *et al.* Noble-metal-free and Pt nanoparticles-loaded , mesoporous oxides as efficient catalysts for CO₂ hydrogenation and dry reforming with methane. *Journal of CO₂ Utilization* **32**, 106–118 (2019).
54. Liu, F. *et al.* Molecular Orientations Change Reaction Kinetics and Mechanism: A Review on Catalytic Alcohol Oxidation in Gas Phase and Liquid Phase on Size-Controlled Pt Nanoparticles. *Catalysts* **8**, 1–16 (2018).
55. Wang, H. *et al.* Influence of size-induced oxidation state of platinum nanoparticles on selectivity and activity in catalytic methanol oxidation in the Gas phase. *Nano Lett.* **13**, 2976–2979 (2013).
56. Wang, H. *et al.* Dramatically different kinetics and mechanism at solid/liquid and solid/gas interfaces for catalytic isopropanol oxidation over size-controlled platinum nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10515–10520 (2014).
57. Gómez-Pérez, J. *et al.* Photoelectrical response of mesoporous nickel oxide decorated with size controlled platinum nanoparticles under argon and oxygen gas. *Catal. Today* **284**, 37–43 (2017).

58. Sapi, A. *et al.* Comparing the catalytic oxidation of ethanol at the solid-gas and solid-liquid interfaces over size-controlled Pt nanoparticles: Striking differences in kinetics and mechanism. *Nano Lett.* **14**, 6727–6730 (2014).
59. Malik, A. S. *et al.* 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**, 124994 (2022).
60. Yadav, M. *et al.* Concentrated Platinum-Gallium Nanoalloy for Hydrogen Production from the Catalytic Steam Reforming of Ethanol. *ChemCatChem* **15**, (2023).
61. Spi, A. *et al.* Synergetic of Pt Nanoparticles and H-ZSM-5 zeolites for efficient CO₂ activation: role of interfacial sites in high activity. *Front. Mater.* **6**, 1–12 (2019).
62. Mohl, M. *et al.* Size-Dependent H₂ Sensing Over Supported Pt Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19**, 459–464 (2018).
63. Spi, A. *et al.* Silica Based Catalyst Supports Are Inert, Aren't They? – Striking Differences in Ethanol Decomposition Reaction Originated from Meso- & Surface Fine Structure Evidenced by Small Angle X-ray Scattering. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 5130–5136 (2017).
64. Spi, A. *et al.* Size controlled Pt over mesoporous NiO nanocomposite catalysts: thermal catalysis vs. photocatalysis. *Journal of Porous Materials* **28**, 605–615 (2021).
65. Szenti, I. *et al.* Pt/MnO Interface Induced Defects for High Reverse Water Gas Shift Activity. *Angewandte Chemie International Edition* **202317343**, (2023).
66. Szamosvlgyi, . *et al.* Optimized Pt-Co Alloy Nanoparticles for Reverse Water-Gas Shift Activation of CO₂. *ACS Appl. Nano Mater.* **7**, 9968–9977 (2024).
67. Spi, A. *et al.* Photoelectrochemistry by Design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Performance. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 12148–12158 (2017).
68. Tatsumi, H. *et al.* Alcohol Oxidation at Platinum-Gas and Platinum-Liquid Interfaces: The Effect of Platinum Nanoparticle Size, Water Coadsorption, and Alcohol Concentration. *Journal of Physical Chemistry C* **121**, 7365–7371 (2017).
69. Yadav, M. *et al.* Noble metal nanoparticles and nanodiamond modified strontium titanate photocatalysts for room temperature CO production from direct hydrogenation of CO₂. *Journal of CO₂ Utilization* **78**, (2023).
70. Yadav, M. *et al.* Noble metals-deposited TiO₂ photocatalysts for photoreduction of CO₂: Exploration of surface chemistry and a reflection on the importance of wavelength dependence. *Appl. Catal. A Gen.* **668**, 119434 (2023).
71. Varga, G. *et al.* Decisive role of Cu/Co interfaces in copper cobaltite derivatives for high performance CO₂ methanation catalyst. *Journal of CO₂ Utilization* **75**, (2023).

72. Szabados, M. *et al.* M(Li)Al₄ type layered double hydroxides—preparation using mechanochemical route, structural characterization and catalytic application. *Materials* **14**, 4880 (2021).
73. Szabados, M. *et al.* Facile preparation of nickel-poor layered double hydroxides from mechanochemically pretreated gibbsite with a variety of interlamellar anions and their use as catalyst precursors for CO₂ hydrogenation. *Mater. Res. Bull.* **157**, 112010 (2023).
74. Szabados, M. *et al.* Directed thermocatalytic CO₂ reduction over NiAl₄ layered double hydroxide precursors – activity and selectivity control using different interlayer anions. *Journal of CO₂ Utilization* **75**, (2023).
75. Najari, S. *et al.* Synergistic enhancement of CO₂ hydrogenation to C₅+ hydrocarbons using mixed Fe₅C₂ and Na-Fe₃O₄ catalysts: Effects of oxide/carbide ratio, proximity, and reduction. *Chemical Engineering Journal* **485**, 149787 (2024).
76. Rajkumar, T. *et al.* Surface Engineering of CeO₂ Catalysts: Differences Between Solid Solution Based and Interfacially Designed Ce_{1-x}M_xO₂ and MO/CeO₂ (M = Zn, Mn) in CO₂ Hydrogenation Reaction. *Catal. Letters* **151**, 3477–3491 (2021).
77. Szamosvölgyi, Á. *et al.* Interfacial Ni active sites strike solid solutional counterpart in CO₂ hydrogenation. *Environ. Technol. Innov.* **27**, 102747 (2022).
78. Efremova, A. *et al.* Complexity of a Co₃O₄ System under Ambient-Pressure CO₂ Methanation: Influence of Bulk and Surface Properties on the Catalytic Performance. *Journal of Physical Chemistry C* **125**, 7130–7141 (2021).
79. Rajkumar, T. *et al.* Ni–Zn–Al-Based Oxide/Spinel Nanostructures for High Performance, Methane-Selective CO₂ Hydrogenation Reactions. *Catal. Letters* **150**, 1527–1536 (2020).
80. Rajkumar, T. *et al.* Phosphorus-loaded alumina supported nickel catalysts for CO₂ hydrogenation: Ni₂P/Ni₅P₁₂ drives activity. *Molecular Catalysis* **494**, 1–7 (2020).
81. Anil, S., Indraj, S., Singh, R., Appari, S. & Roy, B. A review on ethanol steam reforming for hydrogen production over Ni/Al₂O₃ and Ni/CeO₂ based catalyst powders. *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 8177–8213 (2022).
82. Chen, W. H. *et al.* A critical and systematic review of sustainable hydrogen production from ethanol/bioethanol: Steam reforming, partial oxidation, and autothermal reforming. *Fuel* **333**, 126526 (2023).
83. Diederichs, G. W., Ali Mandegari, M., Farzad, S. & Görgens, J. F. Techno-economic comparison of biojet fuel production from lignocellulose, vegetable oil and sugar cane juice. *Bioresour. Technol.* **216**, 331–339 (2016).
84. Kennedy, G., Baker, L. R. & Somorjai, G. A. Selective Amplification of C=O Bond Hydrogenation on Pt/TiO₂: Catalytic Reaction and Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy Studies of Crotonaldehyde Hydrogenation. *Angewandte Chemie* **53**, 3405–3408 (2014).

85. Kim, S. *et al.* Nesting Well-Defined Pt Nanoparticles within a Hierarchically Porous Polymer as a Heterogeneous Suzuki-Miyaura Catalyst. *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 4070–4076 (2021).
86. Litheko, A., Oboirien, B. & Patel, B. Life cycle assessment of Power-to-Gas (PtG) technology – Evaluation of system configurations of renewable hydrogen and methane production. *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **60**, 103527 (2023).
87. Abdel-Mageed, A. M. & Wohlrab, S. Review of CO₂ Reduction on Supported Metals (Alloys) and Single-Atom Catalysts (SACs) for the Use of Green Hydrogen in Power-to-Gas Concepts. *Catalysts* **12**, 16 (2021).
88. Varga, G. *et al.* Ambient pressure CO₂ hydrogenation over a cobalt/manganese-oxide nanostructured interface: A combined in situ and ex situ study. *J. Catal.* **386**, 70–80 (2020).
89. Kameliya, J. *et al.* Layered Double Hydroxide Materials: A Review on Their Preparation, Characterization, and Applications. *Inorganics (Basel)*. **11**, 121 (2023).
90. Altalhi, A. A., Mohamed, E. A. & Negm, N. A. Recent advances in layered double hydroxide (LDH)-based materials: fabrication, modification strategies, characterization, promising environmental catalytic applications, and prospective aspects. *Energy Advances* **3**, 2136–2151 (2024).
91. Wang, X. *et al.* First-Principles Study on Interlayer Spacing and Structure Stability of NiAl-Layered Double Hydroxides. *ACS Omega* **7**, 39169–39180 (2022).
92. Bown, R. M., Joyce, M., Zhang, Q., Reina, T. R. & Duyar, M. S. Identifying Commercial Opportunities for the Reverse Water Gas Shift Reaction. *Energy Technology* **9**, 2100554 (2021).
93. Hursán, D. *et al.* CO₂ Conversion on N-Doped Carbon Catalysts via Thermo- and Electrocatalysis: Role of C-NO_xMoieties. *ACS Catal.* **12**, 10127–10140 (2022).
94. Ye, R. P. *et al.* CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature Communications* **2019 10:1** **10**, 1–15 (2019).
95. Wei, J. *et al.* Directly converting CO₂ into a gasoline fuel. *Nat. Commun.* **8**, 15174 (2017).
96. Saeidi, S. *et al.* Mechanisms and kinetics of CO₂ hydrogenation to value-added products: A detailed review on current status and future trends. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **80**, 1292–1311 (2017).
97. Tang, L. *et al.* Selective synthesis of the core-shell structured catalyst χ -Fe₅C₂ surrounded by nanosized Fe₃O₄ for the conversion of syngas to liquid fuels†. *Catal. Sci. Technol.* **12**, 1978–1985 (2022).
98. Najari, S., Saeidi, S., Sápi, A., Kónya, Z. & Somorjai, G. A. Unveiling the Power of Proximity of Prevalent Fe-Based Tandem Catalysts in CO₂ Hydrogenation via Modified Fischer–Tropsch: Crucial Relations toward Industrialization. *Chem. Rev.* **125**, 10179–10247 (2025).

99. Boldizsár, T. *et al.* Environmental-friendly economical cordierite-mullite-based ceramics for kiln furniture production and supports for CO₂ hydrogenation towards C₅+ fuels. *J. Eur. Ceram. Soc.* **43**, 5596–5605 (2023).
100. Malik, A. S. *et al.* Direct isomeric gasoline production via CO₂ hydrogenation over FeZnCeO₂/H-ZSM5 composite catalyst. *Fuel* **413**, 138187 (2026).

9. Köszönetnyilvánítás

Rengeteg embernek tartozok köszönettel azért, hogy ez a munka létrejöhetett. Nagyon nehéz mindenkit nevével megszólítani és tényleg a teljesség igénye nélkül szeretnék néhány nevet megemlíteni.

Egyrészt, mindig gondolok szeretettel Szemánné Barkóczi Judit Tanárnőre, aki a középiskolában a nehezebb időszakjaimban is mellettem állt és a kémia pályájára állított. Örök hálám illeti Prof. Dr. Kónya Zoltánt, aki vegyész szakos hallgatói időszakom óta segít és támogat minden tekintetben. Prof. Dr. Kukovecz Ákost hasonló tisztelet illeti meg mind támogatóként és kollégaként. Továbbá hálával emlékezek Prof. Dr. Halász Jánosra, Prof. Dr. Kiricsi Imrére, Prof. Dr. Hannus Istvánra, Prof. Dr. Pálinkó Istvánra és Asbóth Csabára. Minden SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék és SZTE Kémiai Intézet dolgozót nagy tisztelet illeti. Illetve hálával tartozom a UC Berkeley és a LBNL, CA, USA munkatársaimnak, legfőképp ottani témavezetőmnek Prof. Somorjai Gábornak és nem melleleg az Oului Egyetemről Prof. Kordás Krisztiánnak.

Ezúton szeretném megköszönni mindazon > 100 doktorandusz hallgatóim, diplomázó és szakdolgozó hallgatóim, valamint posztdoktori kutatóim és munkatársaim munkáját, akik a szegedi kutatócsoportjaink tagjaiként lelkesedésükkel, szorgalmukkal és szakmai hozzájárulásukkal jelentős szerepet játszottak a dolgozatban bemutatott eredmények elérésében. Külön köszönet illeti mindazokat a hazai és nemzetközi kollégákat is, akikkel az elmúlt évek során gyümölcsöző és inspiráló szakmai együttműködést alakíthattam ki.

Mély hálával tartozom feleségemnek, Áginak, aki tudományos pályafutásom során végig mellettem állt, és olyan biztos családi háttérrel teremtett, amely nélkülözhetetlen volt a nehézségek leküzdéséhez. Külön köszönetet mondok ikreimnek, Marcinak, Barninak és Panninak – nélkülük nem lennék az, aki vagyok. Bízom benne, hogy idővel majd büszkén tekintenek erre a munkára, és megértik, mennyi erőfeszítés rejlik az elért tudományos eredményekben, milyen élvezetes is az út és könnyedén felülmúlják ezt. Végül, de nem utolsósorban szeretném kifejezni mély köszönetemet szüleimnek és testvéremnek is, akik feltétel nélküli szeretetükkel és határtalan támogatásukkal mindig erőt adtak a folytatáshoz.

10. Értekezés alapjául szolgáló közlemények

1. Malik A, Singha R, Bali H, Efremova A, Szamosvölgyi Á, Sági A, Kukovecz Á, Kónya Z „Direct isomeric gasoline production via CO₂ hydrogenation over FeZnCeO₂/H-ZSM5 composite catalyst” *FUEL*, vol. 413, pp. 138187, 2026.
2. S. Najari, S. Saeidi, A. Sapi, Z. Konya, and G. A. Somorjai “Unveiling the Power of Proximity of Prevalent Fe-Based Tandem Catalysts in CO₂ Hydrogenation via Modified Fischer–Tropsch: Crucial Relations toward Industrialization,” *CHEMICAL REVIEWS*, vol. 125, no. 1, pp. 10179–10247, 2025.
3. Á. Szamosvölgyi, Á. Pitó, A. Efremova, K. Baán, B. Kutus, M. Suresh, A. Sági, I. Szenti, J. Kiss, T. Kolonits, Z. Fogarassy, B. Pécz, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Optimized Pt–Co Alloy Nanoparticles for Reverse Water–Gas Shift Activation of CO₂,” *ACS APPLIED NANO MATERIALS*, vol. 7, no. 9, pp. 9968–9977, 2024.
4. S. Najari, S. Saeidi, A. Sági, Á. Szamosvölgyi, Á. Papp, A. Efremova, H. Bali, and Z. Kónya, “Synergistic enhancement of CO₂ hydrogenation to C₅₊ hydrocarbons using mixed Fe₅C₂ and Na-Fe₃O₄ catalysts: Effects of oxide/carbide ratio, proximity, and reduction,” *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, vol. 485, 2024.
5. I. Szenti, A. Efremova, J. Kiss, A. Sági, L. Óvári, G. Halasi, U. Haselmann, Z. Zhang, J. Morales-Vidal, K. Baán, Á. Kukovecz, N. López, and Z. Kónya, “Pt/MnO Interface Induced Defects for High Reverse Water Gas Shift Activity,” *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, vol. 63, no. 8, 2024.
6. T. Boldizsár, H. Bali, I. Szenti, I. Sebők-Papp, Z. Bán, S. Herczeg, G. Barna, A. Sági, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Environmental-Friendly Economical Cordierite-Mullite-based Ceramics for Kiln Furniture Production and Supports for CO₂ Hydrogenation towards C₅₊ fuels,” *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY*, vol. 43, no. 13, pp. 5596–5605, 2023.
7. G. Varga, I. Szenti, J. Kiss, K. Baán, G. Halasi, L. Óvári, Á. Szamosvölgyi, R. Mucsi, E. Dodony, Z. Fogarassy, B. Pécz, L. Olivi, A. Sági, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Decisive role of Cu/Co interfaces in copper cobaltite derivatives for high performance CO₂ methanation catalyst,” *JOURNAL OF CO₂ UTILIZATION*, vol. 75, 2023.

8. M. Yadav, I. Szenti, M. Ábel, Á. Szamosvölgyi, K. B. Ábrahámné, J. Kiss, Z. Pap, A. Sápi, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Concentrated Platinum-Gallium Nanoalloy for Hydrogen Production from the Catalytic Steam Reforming of Ethanol,” *CHEMCATCHEM*, vol. 15, no. 1, 2023.
9. A. S. Malik, H. Bali, F. Czirok, Á. Szamosvölgyi, G. Halasi, A. Efremova, B. Šmíd, A. Sápi, Á. Kukovecz, and 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*, vol. 326, 2022.
10. Á. Szamosvölgyi, T. Rajkumar, A. Sápi, I. Szenti, M. Ábel, J. F. Gómez-Pérez, K. Baán, Z. Fogarassy, E. Dodony, B. Pécz, S. Garg, J. Kiss, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Interfacial Ni active sites strike solid solutional counterpart in CO₂ hydrogenation,” *ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY & INNOVATION*, vol. 27, 2022.
11. A. Efremova, I. Szenti, J. Kiss, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, K. Baán, L. Olivi, G. Varga, Z. Fogarassy, B. Pécz, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Nature of the Pt-Cobalt-Oxide surface interaction and its role in the CO₂ Methanation,” *APPLIED SURFACE SCIENCE*, vol. 571, 2022.
12. T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, J. Kiss, I. Szenti, K. Baán, J. F. Gómez-Pérez, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Surface Engineering of CeO₂ Catalysts: Differences Between Solid Solution Based and Interfacially Designed Ce_{1-x}M_xO₂ and MO/CeO₂ (M = Zn, Mn) in CO₂ Hydrogenation Reaction,” *CATALYSIS LETTERS*, vol. 151, pp. 3477–3491, 2021.
13. S. Kim, G. Varga, M. Seo, A. Sápi, V. Rácz, J. F. Gómez-Pérez, D. Sebők, J. Lee, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Nesting Well-Defined Pt Nanoparticles within a Hierarchically Porous Polymer as a Heterogeneous Suzuki–Miyaura Catalyst,” *ACS APPLIED NANO MATERIALS*, vol. 4, no. 4, pp. 4070–4076, 2021.
14. A. Sápi, S. Mutyala, S. Garg, M. Yadav, J. F. Gómez-Pérez, F. Czirok, Z. Sándor, K. Hernadi, F. Farkas, S. Kovačič, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Size controlled Pt over mesoporous NiO nanocomposite catalysts: thermal catalysis vs. photocatalysis,” *JOURNAL OF POROUS MATERIALS*, vol. 28, no. 2, pp. 605–615, 2021.

15. A. Efremova, T. Rajkumar, Á. Szamosvölgyi, A. Sápi, K. Baán, I. Szent, J. Gómez-Pérez, G. Varga, J. Kiss, G. Halasi, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Complexity of a Co_3O_4 System under Ambient-Pressure CO_2 Methanation: Influence of Bulk and Surface Properties on the Catalytic Performance,” *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, vol. 125, no. 13, pp. 7130–7141, 2021.
16. T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, G. Halasi, J. Kiss, J. F. Gómez-Pérez, H. Bali, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Phosphorus-loaded alumina supported nickel catalysts for CO_2 hydrogenation: $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Ni}_5\text{P}_{12}$ drives activity,” *MOLECULAR CATALYSIS*, vol. 494, 2020.
17. G. Varga, A. Sápi, T. Varga, K. Baán, I. Szent, G. Halasi, R. Mucsi, L. Óvári, J. Kiss, Z. Fogarassy, B. Pécz, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Ambient pressure CO_2 hydrogenation over a cobalt/manganese-oxide nanostructured interface: A combined in situ and ex situ study,” *JOURNAL OF CATALYSIS*, vol. 386, pp. 70–80, 2020.
18. T. Rajkumar, A. Sápi, M. Ábel, F. Farkas, J. F. Gómez-Pérez, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Ni–Zn–Al-Based Oxide/Spinel Nanostructures for High Performance, Methane-Selective CO_2 Hydrogenation Reactions,” *CATALYSIS LETTERS*, vol. 150, no. 6, pp. 1527–1536, 2020.
19. A. Sápi, T. Rajkumar, M. Ábel, A. Efremova, A. Grósz, A. Gyuris, K. B. Ábrahámné, I. Szent, J. Kiss, T. Varga, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Noble-metal-free and Pt nanoparticles-loaded, mesoporous oxides as efficient catalysts for CO_2 hydrogenation and dry reforming with methane,” *JOURNAL OF CO_2 UTILIZATION*, vol. 32, pp. 106–118, 2019.
20. A. Sápi, U. Kashaboina, K. B. Ábrahámné, J. F. Gómez-Pérez, I. Szent, G. Halasi, J. Kiss, B. Nagy, T. Varga, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Synergetic of Pt Nanoparticles and H-ZSM-5 Zeolites for Efficient CO_2 Activation,” *FRONTIERS IN MATERIALS*, vol. 6, 2019.
21. M. Szabó, G. Halasi, A. Sápi, K. L. Juhász, J. Kiss, Á. Kukovecz, and Z. Kónya, “Outstanding activity and selectivity of controlled size Pt nanoparticles over WO_3 nanowires in ethanol decomposition reaction,” *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, vol. 19, no. 1, pp. 478–483, 2019.

22. A. Spi, G. Halasi, A. Grosz, J. Kiss, A. Keri, G. Ballai, G. Galbacs, . Kukovecz, and Z. Konya, “Designed Pt promoted 3D mesoporous Co₃O₄ catalyst in CO₂ hydrogenation,” *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, vol. 19, no. 1, pp. 436–441, 2019.
23. M. Mohl, A. Dombovari, M. Szabo, T. Jarvinen, O. Pitkanen, A. Spi, K. Juhasz, A. Keri, G. Galbacs, . Kukovecz, Z. Konya, and K. Kordas, “Size-dependent H₂ sensing over supported Pt nanoparticles,” *JOURNAL OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY*, vol. 19, no. 1, pp. 459–464, 2019.
24. F. Liu, H. Wang, A. Sapi, H. Tatsumi, D. Zhrebetskyy, H.-L. Han, L. Carl, and G. Somorjai, “Molecular orientations change reaction kinetics and mechanism: A review on catalytic alcohol oxidation in gas phase and liquid phase on size-controlled Pt nanoparticles,” *CATALYSTS*, vol. 8, no. 6, 2018.
25. A. Spi, G. Halasi, J. Kiss, D. G. Dobo, K. L. Juhasz, V. J. Kolcsar, Z. Ferencz, G. Vari, V. Matolin, A. Erdohelyi, A. Kukovecz, and Z. Konya, “In Situ DRIFTS and NAP-XPS Exploration of the Complexity of CO₂ Hydrogenation over Size-Controlled Pt Nanoparticles Supported on Mesoporous NiO,” *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, vol. 122, no. 10, pp. 5553–5565, 2018.
26. D. G. Dobo, D. Sipos, A. Spi, G. London, L. K. Juhasz, . Kukovecz, and Z. Konya, “Tuning the Activity and Selectivity of Phenylacetylene Hydrosilylation with Triethylsilane in the Liquid Phase over Size Controlled Pt Nanoparticles,” *CATALYSTS*, vol. 8, no. 1, 2018.
27. A. Spi, A. Varga, G. F. Samu, D. Dobo, K. L. Juhasz, B. Takacs, E. Varga, . Kukovecz, Z. Konya, and C. Janaky, “Photoelectrochemistry by Design: Tailoring the Nanoscale Structure of Pt/NiO Composites Leads to Enhanced Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Performance,” *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, vol. 121, no. 22, pp. 12148–12158, 2017.
28. J. Gomez-Perez, D. G. Dobo, K. L. Juhasz, A. Spi, H. Haspel, . Kukovecz, and Z. Konya, “Photoelectrical response of mesoporous nickel oxide decorated with size controlled platinum nanoparticles under argon and oxygen gas,” *CATALYSIS TODAY*, vol. 284, pp. 37–43, 2017.

29. H. Tatsumi, F. Liu, H. Han, L. Carl, A. Sapi, and G. Somorjai, "Alcohol Oxidation at Platinum-Gas and Platinum-Liquid Interfaces: The Effect of Platinum Nanoparticle Size, Water Coadsorption, and Alcohol Concentration," *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, vol. 121, no. 13, pp. 7365–7371, 2017.
30. A. Sápi, D. G. Dobó, D. Sebok, G. Halasi, K. L. Juhász, A. Szamosvölgyi, P. Pusztai, E. Varga, I. Kálomista, G. Galbács, A. Kukovecz, and Z. Kónya, "Silica-Based Catalyst Supports Are Inert, Are They Not?," *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, vol. 121, no. 9, pp. 5130–5136, 2017.
31. A. Sápi, F. Liu, X. Cai, C. M Thompson, H. Wang, K. An, J. M Krier, and G. A. Somorjai, "Comparing the Catalytic Oxidation of Ethanol at the Solid–Gas and Solid–Liquid Interfaces over Size-Controlled Pt Nanoparticles: Striking Differences in Kinetics and Mechanism," *NANO LETTERS*, vol. 14, no. 11, pp. 6727–6730, 2014.
32. H. Wang, K. An, A. Sapi, F. Liu, and G. Somorjai, "Effects of Nanoparticle Size and Metal/Support Interactions in Pt-Catalyzed Methanol Oxidation Reactions in Gas and Liquid Phases," *CATALYSIS LETTERS*, vol. 144, no. 11, pp. 1930–1938, 2014.
33. H. Wang, A. Sapi, C. M. Thompson, F. Liu, D. Zhrebetskyy, J. M. Krier, L. M. Carl, X. Cai, L.-W. Wang, and G. A. Somorjai, "Dramatically Different Kinetics and Mechanism at Solid/Liquid and Solid/Gas Interfaces for Catalytic Isopropanol Oxidation over Size-Controlled Platinum Nanoparticles," *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, vol. 136, no. 29, pp. 10515–10520, 2014.
34. H. Wang, Y. Wang, Z. Zhu, A. Sapi, K. An, G. Kennedy, W. D. Michalak, and G. A. Somorjai, "Influence of Size-Induced Oxidation State of Platinum Nanoparticles on Selectivity and Activity in Catalytic Methanol Oxidation in the Gas Phase," *NANO LETTERS*, vol. 13, no. 8, pp. 2976–2979, 2013.