



Felületmódosítás hatása a $Cd_xZn_{1-x}S$ fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő hatékonyságára

Páll Bence, Fodor Lajos

Pannon Egyetem, Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport
E-mail: pallbence2001@gmail.com



Bevezetés

A kőolajban és a földgázban jelentős mennyiségben előforduló H_2S egy mérgező gáz, amely főként a kőolaj finomításakor keletkezik. Ipari feldolgozása az ún. Claus-eljárással történik, ahol kén és víz keletkezik. Ezzel szemben a H_2S heterogén fotokatalitikus bontása, víz helyett, energiatermelésre alkalmas H_2 -t eredményez. Az erre hatékony katalizátorok főként CdS-ot is tartalmazó fémszulfidok. A napenergiával egy olyan zöld és korlátlan energiaforrást alkalmaznánk, amely kellőképpen tudná biztosítani a jövő energiaszükségletét. Munkám során különböző összetételű CdS/ZnS katalizátorok segítségével történő H_2S -bontást tanulmányoztam, és a keletkezett H_2 fejlődési sebességét, ill. mennyiségét vizsgáltam.

A heterogén fotokatalízis elve

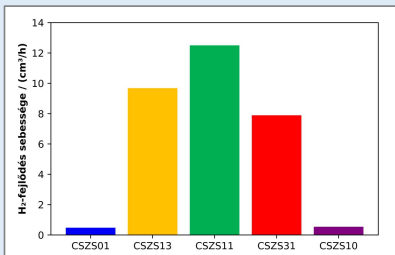
Ha egy félvezető szemcsét a tiltottsáv-szélességnél nagyobb energiájú fotonokkal gerjesztünk, akkor elektron-lyuk pár jöhet létre (a). A CB-ra került elektron már képes redukálni a vizet (b), míg a VB-on maradt lyuk (elektron hiány) pedig oxidálhat egy elektrondonor molekulát, mint például a szulfidiont (c). A kénkiválás megakadályozása miatt minden esetben szulfitfelesleget alkalmaztam (d).

Katalizátor + $h\nu \rightarrow e_{CB}^- + h_{VB}^+$ (a)
 $2e_{CB}^- + 2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (b)
 $2h_{VB}^+ + S^{2-} \rightarrow S$ (c)
 $S + SO_3^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-}$ (d)

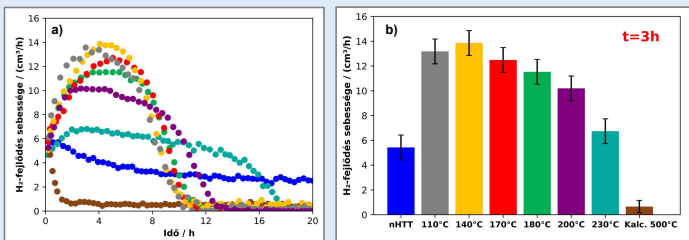
Fotokémiai kísérletek

A kísérleteknél használt mérőberendezés tartalmazott egy henger alakú reaktort, amelyben a katalizátort és az áldozati reagenst helyeztem el. A reaktorban fejlődött H_2 -t egy puffertartályba vezettem, amelyből a gáz által kiszorított víz egy táramfélegyen elhelyezett szedőedénybe távozott. A kiszorított folyadék tömegét egy számítógépes program segítségével percenként mérni tudtam. A bevilágítást 2 db 7W 6000K Optonica LED-del végeztem el az alábbi ábrán látható elrendezés szerint.

Eredmények

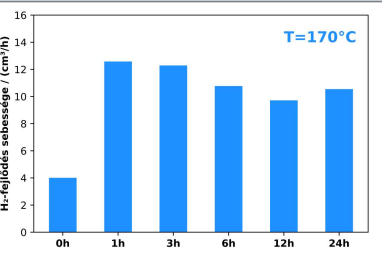


1. Ábra A különböző összetételű $Cd_xZn_{1-x}S$ katalizátorok fotokatalitikus hidrogénfejlesztési sebességeik.



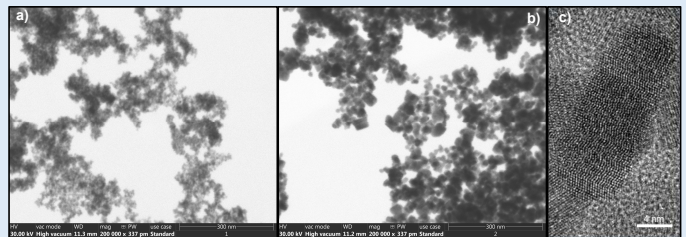
2. Ábra A különböző hőmérsékleteken kezelt katalizátorok (a) H_2 -ik időbeli változása és (b) ezek maximális hatékonyságuk környezetében vett 120 perces átlagait.

A kísérletek során azt tapasztaltam, hogy a hőkezelés növeli az aktivitást, ami összhangban van a kutatócsoport korábbi eredményeivel [1.]. Emiatt céлом volt az ideális idő-hőmérséklet paraméter meghatározása is az 1:1 összetételű katalizátornál. A hőkezelés során a szemcseméret növekedésével, ill. a kristályszerkezet átalakulásával kell számolnunk. Az ábrákról az látható, hogy mindkét esetben kezdeti növekedés után a kompozit aktivitása csökken. Ennek az lehet az oka, hogy a hőkezelés kezdetén megindulnak a szfalerit-wurtzit átalakulások, ami rácshibák kialakulása révén növelik a hatékonyságot. Viszont a további hőkezelés a szemcseméret növekedését eredményezi, ami következtében lecsökken a fajlagos felület, csökkentve az aktivitást.



3. Ábra A különböző ideig hőkezelt katalizátorok v_{H_2} értékei.

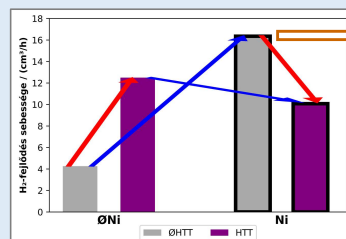
A szemcseméret növekedés látványosan mutatkozik az STEM felvételeken is (4. ábra). A 24 órás hőkezelés hatására a szemcsék átlagos átmérője 2-3-szorosára nőtt a 3 óráig hőkezelthez képest. A HRTEM felvételen (c) egyértelműen megfigyelhetők a váltakozó szfalerit-wurtzit rétegek (ikresedés), amelyek nagymértékben növelik a hatékonyságot.



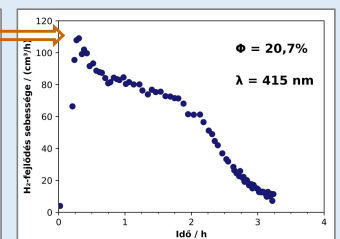
4. Ábra A $Cd_{0.28}Zn_{0.72}S$ összetételű katalizátorok STEM képei 3 órá (a), illetve 24 órá (b) hőkezelés után. A (c) ábrán pedig az ikresedés bemutatott HRTEM felvétel látható [1.].

Korábban már leghatékonyabbnak bizonyult 1:1 összetételű katalizátor felületét Ni^{2+} -ionokkal módosítottam. Az 5. ábra jól mutatja, hogy a hőkezelt mintánál a Ni-módosítás ~20%-os hatékonyságcsökkenést okozott. Ugyanakkor a hasonló módosítás a nem hőkezelt (\emptyset HTT) katalizátornál kb. 4-szeres növekedést eredményezett a katalitikus aktivitásban, amely így még a legjobb módosítatlannal is kb. 25%-kal hatékonyabb lett. A Ni(II)-vegyület a segédkatalizátor szerepét tölti be, azaz elősegíti a CB elektronok csapódódását, ami a hatékonyság növekedéséhez vezet. A hőkezelt minta esetében az aktivitáscsökkenés oka az lehet, hogy a kezelés során a szemcseméret megnövekedett, ezáltal a felülete lecsökken, és a kisebb felület telítődhet a Ni(II) segédkatalizátorral, ami elzárja a fény útját a CdS-ZnS szemcséktől.

A leghatékonyabb nikkellel módosított kompozitnak mértem a kvantumhasznosítási tényezőjét 415 nm-es LED-el bevilágítva, ami 20,7%-nak adódott.



5. Ábra A $Cd_{0.28}Zn_{0.72}S$ összetételű, módosítatlan és módosított katalizátorainak v_{H_2} értékei. A piros nyílak a hőkezelés, a kék a Ni-módosítás hatását mutatják.



6. Ábra A 415 nm-es LED-el bevilágított katalizátor hidrogénfejlesztési sebességének kinetikai görbéje.

Összefoglalás és konklúzió

- Az összetétel vizsgálatánál egyértelműen kiderült az eredményekből, hogy ebben a rendszerben az 1:1 összetételű katalizátor a leghatékonyabb.
- Az előállítás körülményeinél megállapítottam, hogy a hőkezelés javítja a hatékonyságot, amelynek az optimális paraméterei 140–180 °C közötti tartomány, ill. az 1–3 óra közötti időtartam.
- A nikkellel történő módosítás, nem hőkezelt minta esetén eredményes volt → kvantumhasznosítási tényező (Φ) = 20,7%
- A katalizátorok többszöri bevilágítást követően is megőrzik fotostabilitásukat.

Köszönetnyilvánítás

A munka megvalósítását az ÜNKP, az „Ipar a Veszprémi Mérnök-képzésért” és a „Peregrinatio I.” projektek támogatták.

Irodalomjegyzék

[1.] Mersel, M.A.; Fodor, L.; Pekker, P.; Jakab, M.; Makó, É.; Horváth, O. Effects of preparation conditions on the efficiency of visible-light-driven hydrogen generation based on $Cd_{0.28}Zn_{0.72}S$ photocatalysts. *Catalysts* **2021**, *11* doi:10.3390/catal11121534.