



Pannon Egyetem
Tudományos Diákköri Konferencia



**Ni(II)-ionokkal módosított $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ fotokatalizátorok
előállítása $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ termikus bontásával**

Készítette: Orosz Nándor

Témavezető: Dr. Fodor Lajos

Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Környezeti és Szervetlen
Fotokémia Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024. december 14.

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	1
2	Irodalmi összefoglaló	2
2.1	Hidrogén ipari előállításának lehetőségei	2
2.2	Fotokatalízis.....	2
2.3	Alkalmazott fotokatalizátorok	5
2.4	Szulfidforrások.....	7
2.5	Fotokatalizátorok nikkel(II)-módosítása	10
3	Kísérleti rész.....	12
3.1	Felhasznált anyagok	12
3.2	Kísérleti módszerek	12
3.2.1	Diffúz reflexió.....	12
3.2.2	SEM	13
3.2.3	Röntgen vizsgálat	13
3.2.4	Fotokémiai kísérletek.....	13
3.3	Katalizátorok előállítása	15
4	Eredmények és értékelésük.....	18
4.1	Katalizátorok szerkezetvizsgálata	18
4.1.1	Diffúz reflexió.....	18
4.1.2	Pásztázó elektronmikroszkópos mérések	20
4.1.3	Röntgendiffrakciós mérések	24
4.2	Fotokémiai kísérletek	28
4.2.1	Hidrogénfejlesztés módosítatlan CdS-ZnS tartalmú kompozitokon.....	28
4.2.2	H ₂ -fejlesztés Ni(II)-vel módosított katalizátorokon	31
5	Összefoglalás	33
6	Irodalomjegyzék	34

1 Bevezetés

Napjainkban az alternatív energiaforrások, és azok előállításának vizsgálata, egyre inkább felértékelődnek a globális éghajlatváltozást elősegítő, környezetünkre káros fosszilis anyagok használatával szemben. A fosszilis anyagok elégetésével történő energiatermelés már a közeljövőben klímakatasztrófához vezethet [1], ezért sürgősen a környezetet jóval kevésbé szennyező energiaforrást kell találnunk. Egyes kutatók a hidrogénben látják a megoldást, ugyanis égése során nagy mennyiségű energia szabadul fel (119,7 MJ/kg) [2], nem jár széndioxid kibocsátással, valamint a keletkező víz a környezetre ártalmatlan. Kedvező energetikai tulajdonságai mellett a hidrogén számos vegyipari szintézis fontos alapanyaga. A leginkább számottevő felhasználási terület az ammóniaszintézis és műtrágya-előállítás, ugyanakkor magas hidrogénszükségletű technológiákat alkalmaznak metanol előállításához és a kőolaj-alapú motorhajtóanyagok kéntelenítése során is [3]. Az elmúlt évektől kezdődően a közlekedési szektor szereplői is növekvő hangsúlyt fektetnek a hidrogénhajtású járművek kutatás-fejlesztési tevékenységére, a mindennapi használhatóság megteremtésére, optimalizálására [4]. A nehézséget a H_2 kis molekulaméretéből adódó szállítási és tárolási kihívások jelentik, de már léteznek ezekre a gyakorlatban is bizonyított lehetőségek [5].

Az ipari alkalmazhatóságot döntően meghatározza az alapanyag eredete is. A legfrissebb globális klímacélok értékelése után érthető követelmény, hogy a felhasznált hidrogén fenntartható forrásból származzon. Zöld hidrogénforrásként elsődlegesen a víz tűnik kézenfekvőnek, ezt támasztja alá, hogy a villamosenergia-szolgáltató vállalatok a napelemek által termelt többletenergiát vízbontásra is felhasználják [6]. Ugyanakkor más vegyületekből is kinyerhető ez az energetikailag jó tulajdonságokkal rendelkező és egyre több iparágban nélkülözhetetlen gáz. Ilyen például a földgázban, valamint a kőolajban számottevő mennyiségben megtalálható, emberre mérgező hatású kén-hidrogén, melyet napjainkban a kőolajfeldolgozó üzemekben Claus-eljárás során elemi kénné és vízzé alakítanak [7]. A folyamat óriási hátránya a CO_2 keletkezése mellett, hogy a H_2S hidrogéntartalma – mint energiaforrás – elveszik. Megmutatkozik tehát egy olyan technológia kidolgozásának szükségessége, mely a nagy mértékben rendelkezésre álló H_2S -ből környezetkímélő módon hidrogént állít elő.

2 Irodalmi összefoglaló

2.1 Hidrogén ipari előállításának lehetőségei

A hidrogén előállítására jelenleg alkalmazott eljárások közül a fosszilis nyersanyagokból (kőolaj, földgáz) történő kinyerés a legolcsóbb, de egyben legkörnyezetszennyezőbb módszer. Parciális oxidációval, illetve vízgőzzel reagálva ezen anyagokból melléktermékként üvegházhatású CO_2 , kéntartalmú vegyületek, környezetre káros nitrogén-oxidok keletkeznek, ezáltal a technológia alkalmazhatósága egyre inkább visszaszorul.

Ugyancsak nem megújuló hidrogénforrás a kőszén, melyet porrá őrlés után magas hőmérsékleten ($>1200\text{ }^\circ\text{C}$), 2,0–8,0 MPa nyomáson oxigén jelenlétében hevítenek. A kőszénleparlaskor keletkező szintézisgáz fő összetevői a hidrogén és a szén-monoxid, melyek mellett nyomokban egyéb szénhidrogének is fellelhetők a gáztérben. Hidrogén-előállítási hatékonyság szempontjából legelőnyösebbek a Koppers-Totzek és a Texaco-eljárások [8].

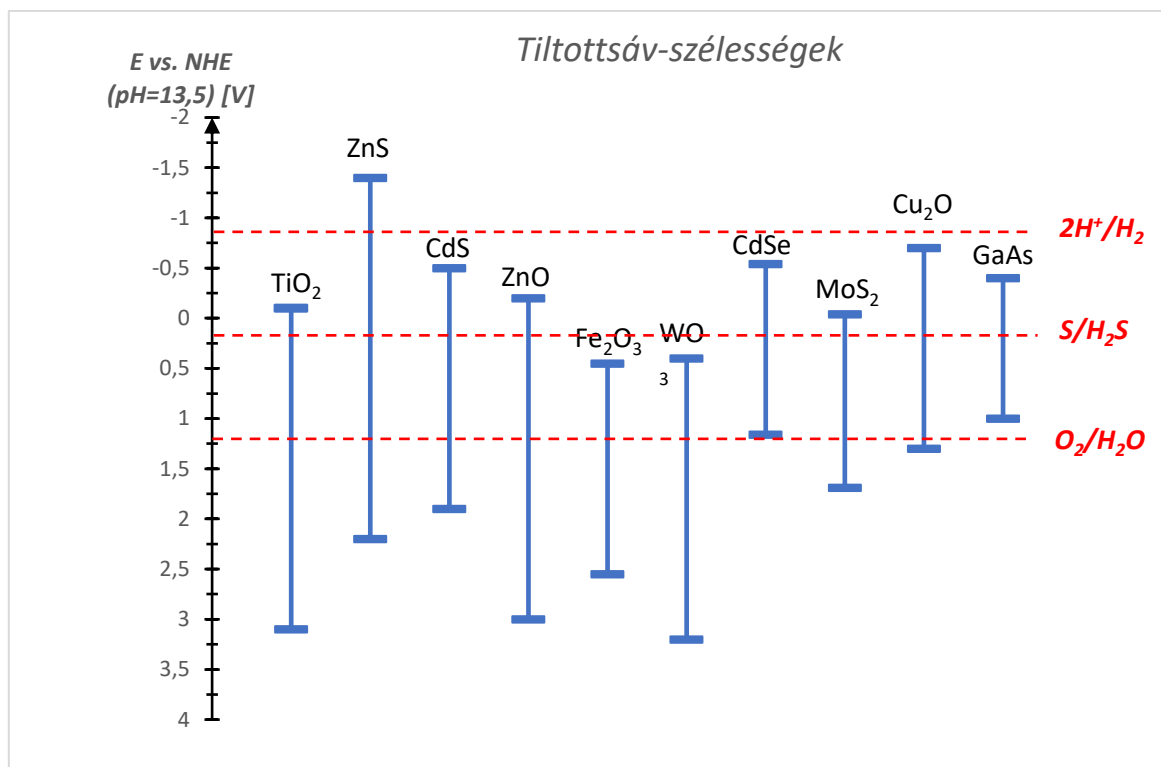
Közvetlen CO_2 kibocsátással nem jár a víz elektrolízise. Egyenáram hatására az elektrolizáló cella katódján hidrogén, anódján oxigéngáz fejlődik. A folyamat energiaigénye azonban jóval meghaladja a fosszilis forrásból történő hidrogén-előállításét. Kérdésként merül fel a felhasznált energia eredete. Legkedvezőbb eset, mikor megújuló energiaforrásokból (nap, szél) nyerik ki a szükséges energiát, ekkor fenntartható, zöld hidrogén-előállításnak minősíthető az eljárás. Hátrányként említést kell tenni az ipar számára nem elég magas hatásfokáról, a keletkező oxigén további felhasználásának kidolgozatlanságáról.

Ugyancsak zéró szén-dioxid termeléssel jár a napenergia közvetlen hasznosítása fotokatalitikus folyamatban. Ilyenkor a napsugárzást nem elektromos áram termelésére, hanem valamilyen alkalmas hidrogéntartalmú vegyület (kén-hidrogén vagy víz) bontására használják fel.

2.2 Fotokatalízis

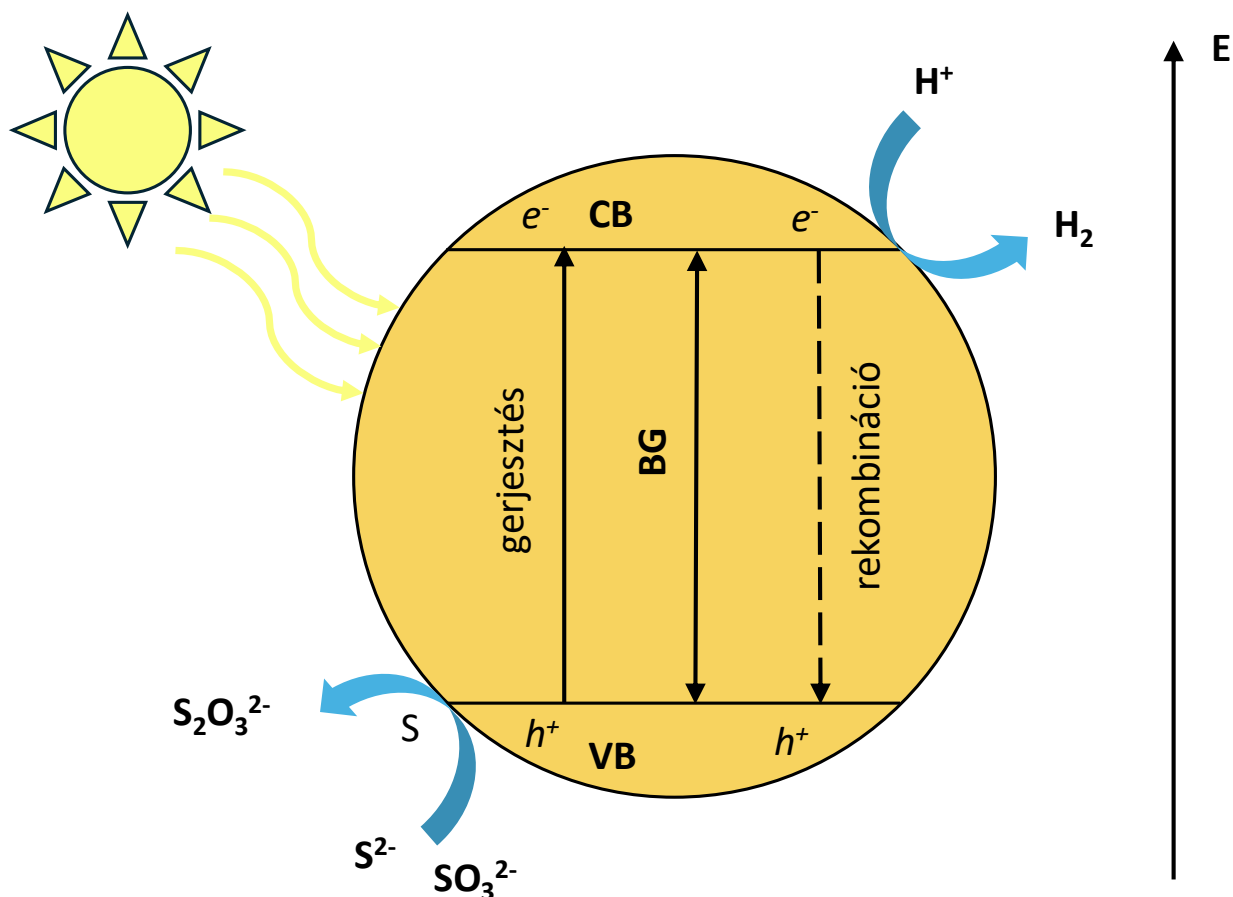
Fotokatalízisnek – helyesebben fotoindukált katalízisnek – nevezzük azt az eljárást, amely során egy félvezető anyag fotogerjesztést követően redoxi folyamatok katalizátoraként viselkedik. Ezzel a módszerrel olyan kémiai reakciók is lejátszódhatnak, amelyek egyébként termodinamikailag nem kedvezményezettek (pl. vízbontás). A jelenség fizikai hátterében a félvezetők elektronszerkezetében történő változás áll. Az elektronok által alapállapotban betöltött atompályák alkotják az anyag vegyértéksávját (valence band, VB), ahol az energiaszintek egymáshoz közel, sűrűn helyezkednek el. Gerjesztés hatására elektronok lépnek ki a vegyértéksávból a magasabb energiaszinten lévő betöltetlen pályákra, az úgynevezett

vezetési sávba (conduction band, CB). A legalacsonyabban fekvő, alapállapotban betöltetlen és a legnagyobb energiaszintű, alapállapotban betöltött molekulapálya között nem találhatóak elektronok. Ezt a tartományt tiltott sávnak (band gap, BG) nevezzük. A tiltott sáv szélessége a fotokatalizátorok fontos jellemzője [2.1. ábra].

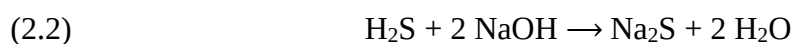


2.1. ábra. Néhány félvezető anyag potenciálértékei voltban, tiltottsáv-szélességük elektronvoltban [9,10]

Ez felfogható egy energiagátként is, melynél magasabb energia közlése nélkülözhetetlen az elektronok gerjesztéséhez. Fotoaktív félvezető anyagokban, ha az energiaközlés a tiltott sáv szélességénél nagyobb energiájú fotonnal történik meg, akkor egy elektron átlép a vegyértéksávból a vezetési sávba [2.2. ábra]. A kialakuló elektron-lyuk pár teszi lehetővé a kívánt redoxi reakció végbemenetelét. A rendszerben vízmolekulákhoz datív kötással kapcsolódó hidrogénionok redukciója nyomán elemi hidrogén, a szulfidionok lyukakkal történő reakciója során kén keletkezik. A heterogén fotokatalízis előrehaladását a keletkező kén a katalizátor felületének beborításával akadályozná, de szulfidionok jelenlétében szinproporciós folyamat által vízben remekül oldódó tioszulfátionok képződnek. Igény esetén a keletkező nátrium-tioszulfátból az elemi kén egyszerűen visszanyerhető. A katalízis alapesetben a lebontandó oldat (Na₂S-oldat) szulfidion-tartalmának elfogyásáig vagy a megfelelő energiával rendelkező fotonok közlésének megszüntetéséig tart.



2.2. ábra. Fotokatalízis elve



A vezetési sávba került elektronok erős redukáló hatással, a kialakult lyukak erős oxidáló tulajdonsággal rendelkeznek. Szinte magától értetődő a napsugárzás, mint megújuló energiaforrás felhasználásának lehetősége. Lényeges hátráltató tényező azonban a legnagyobb valószínűséggel lejátszódó rekombinációs folyamat, mely során a gerjesztett állapotban lévő elektron visszasikerül alapállapotba, megszűnik az elektron-lyuk pár, ezáltal a számunkra nagyon fontos, a kén-hidrogén lebontásához elengedhetetlen redukáló és oxidáló hatás. Nélkülözhetetlennek bizonyul olyan eljárás alkalmazása, mely a rekombináció mértékét minél inkább lecsökkenti. A rekombináció csökkentésére többféle módszer is lehetséges. Ilyenek

például a dópolás [11], felületi módosítás [12], valamint a hőkezelés [13], melyek alkalmazásával igazoltan javítható a katalizátorok hatékonysága.

2.3 Alkalmazott fotokatalizátorok

A fotokatalizátorok vizsgálata Fujishima 1972-ben publikált munkájával vette kezdetét, melyben TiO_2 anódot és platina katódot alkalmazva mesterséges fény ($\lambda < 415 \text{ nm}$) hatására vízbontás játszódott le. Elemi oxigén és hidrogén keletkezett bármilyen külső feszültségforrás alkalmazása nélkül [14]. Ezt követően számos kutatás indult a fotokatalizált reakciókat végrehajtani képes vegyületek vizsgálatára [11,15–17]. Általánosságban elmondható, hogy a különböző oxidok (pl. TiO_2) jó fotostabilitással rendelkeznek, kémiai ellenállóak, nem környezetszennyezőek és előállításuk nem igényel jelentős anyagi ráfordítást sem. Hátrányuk azonban megmutatkozik fehér színükben, amely arra utal, hogy a látható fényt nem képesek elnyelni, így többségük csak UV fénnel gerjeszthető, azaz a Napból érkező sugárzás nagyon kis hányadát ($\sim 4\%$) tudják hasznosítani. Emellett többnyire a vezetési sávjuk redukciós potenciálja sem eléggé negatív. Mindezek hidrogénfejlesztésre történő alkalmazásukat gátolják. A szulfid-típusú katalizátorok ezzel szemben H_2 termelésére alkalmazhatóak. A narancssárga színű CdS a napsugárzás mintegy 40%-át képes hasznosítani, vezetési sávjának standard redoxpotenciálja az oxidokénál negatívabb ($-0,6 \text{ V}$) [18], bár erősen lúgos közegben ($\text{pH} > 13$) még ez sem alkalmas H_2 -fejlesztésre. Mindezek mellett lúgos közegben magas fotostabilitással rendelkezik. Savas közegben megmutatkozó rossz stabilitása és környezetkárosító hatása ellene szól, viszont rendkívül csekély vízdoldhatósága (oldhatósági szorzata: $L = 7 \cdot 10^{-28} \text{ M}^2$) [19] megakadályozza a mérgező kadmium természetbe jutását. Egy másik kedvező tulajdonságokkal bíró anyag a ZnS. Rendkívül negatív vezetési sáv potenciálja ($-1,0 \text{ V}$) [18] hidrogénfejlesztésre bőven alkalmassá teszi. Ugyanakkor önálló alkalmazhatóságát a nagy tiltottsáv szélessége, UV-tartományú fényigénye rendkívüli módon lecsökkenti. A ZnS és a CdS együttes alkalmazása mindazonáltal ötvözi e két vegyület kedvező tulajdonságait. A Zn^{2+} és Cd^{2+} ionok hasonló mérete és azonos szfalerit rácsban történő kristályosodásuk lehetővé teszi, hogy $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ képlettel leírható szilárd oldatot hozzunk létre. Így már látható fénnel is jól gerjeszthető, megfelelően negatív redoxpotenciálú vezetési sávval rendelkező fotokatalizátorhoz jutunk. Lényeges hidrogénfejlesztési hatékonyságot befolyásoló paraméter az alapkatalizátort alkotó fémionok aránya [20]. Wang és kollégái 10 százalékonként változtatták a katalizátort alkotó fémionok arányát. Eredményeik másokéhoz hasonlóan arra mutattak rá, hogy hidrogénfejlesztésre a kadmiumot és cinket 1:1 arányban tartalmazó $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ kompozit a legalkalmasabb [21].

Az előállítási körülmények hatékonyságra vonatkozó következményeivel ennek ellenére mindmáig kevesen foglalkoztak. Ehelyett elsősorban inkább más komponensek hatását vizsgálták, holott kizárólag az előállítás módszereinek változtatásával is elérhető a hidrogénfejlesztő hatékonyság növekedése.

Kutatócsoportunk tagjai korábban rávilágítottak többek között az összeöntési sorrend jelentőségére is. Nem mindegy ugyanis, hogy a Cd^{2+} és Zn^{2+} -ionokat tartalmazó oldathoz kerülnek hozzáadásra a S^{2-} ionok (hagyományos leválasztás), vagy fordítva, a fémionok oldata kerül a szulfidforrásként használt Na_2S oldathoz (fordított leválasztás). A hagyományos eljárással készített fotokatalizátor 25%-kal bizonyult hatékonyabbnak a fordított leválasztásúhoz képest [13].

Komplexbéplő nitrogéntartalmú vegyületek (NH_3 , etilén-diamin) alkalmazása elősegíti a szilárd oldat szerkezetű $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ csapadék kialakulását. Lecsapás előtt sztöchiometrikus mennyiségű ammóniát tartalmazó NH_4OH -oldatot a fémionokhoz adva, majd szulfidcsapadékot létrehozva a hidrogénfejlesztő képesség több mint tízszeresére emelkedett az ammónia nélkül előállított katalizátorral összevetve [13]. A hőkezelés szintén jó eredményeket hozott. Röntgendiffrakciós és TEM vizsgálatok kimutatták, hogy a hidrotermiás kezelés (HTT) elősegíti a Cd^{2+} és Zn^{2+} -ionok kristályban történő kicserélődését és a szfalerit-wurtzit ikresedett szerkezetek kialakulását. Sztöchiometriai arányú ammónia jelenlétében leválasztott, $170\text{ }^\circ\text{C}$ -on 3 órán át autoklávban tartott $\text{Cd}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{S}$ 19,3 mmol hidrogént állított elő óránként 1 g tömegű katalizátorra vonatkoztatva.

Több másik kutatócsoport is készített különböző hőmérsékleten hőkezelt $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ fotokatalizátorral foglalkozó tanulmányt, de ezeknél a hőkezelés elsősorban a szulfidforrással (Na_2S [22,23], tioacetamid [24], tiokarbamid [25], tiourea [26], $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [27]) állt kapcsolatban. A felsorolt szulfidforrásokból – a nátrium-szulfid kivételével – ugyanis csak kémiai átalakulás során nyerhetőek S^{2-} -ionok. Az átalakulási folyamatok azonban szobahőmérsékleten nem játszódhatnak le. Mivel a Na_2S -os leválasztáshoz nincs feltétlenül szükség emelt hőmérsékletre, a létrehozott katalizátor hőkezelésére két különböző lehetőség is adott. Ezek közül az elterjedtebb az utókezelés, amikor az előállítás $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ -on történik, majd ezt követi egy magasabb hőmérsékletre (akár $300\text{ }^\circ\text{C}$) melegítés, hűtés és visszahűtés. Hőkezelésnek számít emellett az előállítási hőmérséklet megemlése is. Ilyenkor az alapanyagok összeöntése egy meghatározott, $25\text{ }^\circ\text{C}$ -nál magasabb hőmérsékleten történik.

A hőkezelések többnyire a hidrogénfejlesztő hatékonyság növekedését eredményezik. M. Liu és munkatársai $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ rendszer vizsgálatával kimutatták, hogy a javulás hátterében a kristályszerkezet megváltozása áll. A kezdetben jelen lévő szfalerit rács helyenként wurtzittá

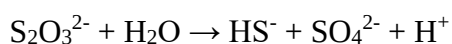
módosul. A wurtzit formának magasabb energiaszinten van mind a vegyértéksávja, mind a vezetési sávja. Az elektronok inkább a szfalerites vezetési sávban, a lyukak inkább a wurtzitos vegyértéksávban helyezkednek el, az ellentétes töltéshordozók térben elkülönülnek. Az ilyen ikresedett szerkezetű helyeken drasztikusan csökken a rekombináció valószínűsége a kialakuló, úgynevezett I-es típusú p-n átmenet következtében [28].

2.4 Szulfidforrások

A szulfid-típusú fotokatalizátorok előállításához a szulfidionokat biztosító leggyakrabban alkalmazott vegyület a nátrium-szulfid. A hidrogénfejlesztési szempontból leghatékonyabb $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ kompozitok leválasztásához kivétel nélkül Na_2S -oldatot alkalmaznak. Az oldódás következtében már szobahőmérsékleten S^{2-} -ionokat tartalmazó reagens nyerhető, így a legegyszerűbben alkalmazható szulfidforrás. Mindazonáltal a felhasznált Na_2S tisztasága a fotokatalizátor aktivitását nagymértékben befolyásoló kulcsparaméter. Kutatócsoportunkon belül számos esetben bizonyítást nyert, hogy a forgalmazótól raktárról érkező, gyártást követően huzamosabb ideig tárolt $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -tal előállított $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ kompozit katalitikus aktivitása lényegesen kisebb, akár harmada-ötöde, mint a gyártást követően -18°C -on Ar alatt tárolt szulfiddal kapott katalizátoré.

Alternatívaként a tioacetamid merülhet fel, viszont alkalmazása szobahőmérsékleten nem lehetséges, valamint az azzal előállított alapkatalizátor a nikkel(II)-módosítás után csupán mérsékelt hatékonyságemelkedést mutatott. A tioacetamid zöld kémiai szempontból sem kedvező a karcinogén hatása miatt.

A szakirodalomban többen is publikáltak arról, hogy szulfid-csapadékok előállítására nátrium-tioszulfát is felhasználható. Az eljárás kémiai háttérében az áll, hogy a nátrium-tioszulfát termikus bomlása nem túlságosan savas közegben, 200°C feletti hőmérsékleten legnagyobb mennyiségben hidrogén-szulfid és szulfátionokat eredményez. W.A. Pryor bebizonyította, hogy a $250\text{--}280^\circ\text{C}$ -os tartományban nátrium-foszfát tartalmú pufferrel $\text{pH} = 6,00$ -ra beállított vizes közegben a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ diszproporciója az alábbi egyenlet szerint megy végbe (kis mennyiségű elemi kén, illetve poliszulfidok keletkezése mellett) [29]:



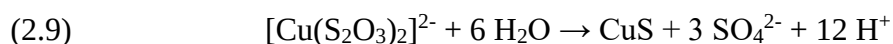
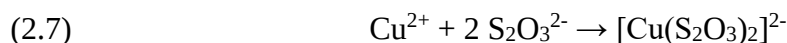
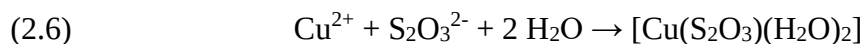
A bomlási reakció kinetikájának vizsgálatát nátrium-acetátos ($\text{pH} = 5,75\text{--}6,48$), valamint nátrium-foszfátos ($\text{pH} = 6\text{--}10,55$) pufferoldatok alkalmazása mellett is elvégezte. Megállapította, hogy a reakció sebességi állandója jó közelítéssel arányos a reakcióelegy

kezdeti pH-jával, a reakció sebességi egyenletében pedig a tioszulfát- és hidrogénionok koncentrációja jelenik meg:

$$r = k \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]$$

A közleményben leírt eredmények egyértelműen rávilágítanak arra, hogy a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ionok termikus bomlásához tartozó reakciósebességi állandó értéke 270 °C-on a pH = 5,75–6,00 tartományban a legmagasabb. A továbbiakban az irodalomban fellelhető, szulfidforrásként $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot alkalmazó fotokatalizátor előállítási eljárások lényeges tulajdonságait, jellemző paramétereit mutatom be.

Y.C. Zhang valamint kutatótársai fémorganikus vegyületek vagy egyéb toxikus prekursorok alkalmazásának mellőzésével állítottak elő nanokristályos réz(II)-szulfidot. Ehhez többféle Cu(II)-tartalmú prekuzort (CuO , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) elegyítettek feleslegben lévő $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot tartalmazó oldattal, majd a rendszert teflonbéléses, rozsdamentes acél autoklávban különböző, 130—170 °C közötti hőmérsékletekre melegítették és 6–24 órás hűtést követően hagyták szobahőmérsékletűre hűlni. Az eljárás során a következő reakciók lejátszódását feltételezték, amennyiben a kiindulási réztartalmú vegyületek $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ vagy $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



CuO esetén kissé eltérő mechanizmussal történik a reakció, melynek bruttó egyenlete:



Elmondható, hogy megfelelő hőmérsékletű hidrotermiás kezelés során a tioszulfátionok diszproporciót szenvednek és S^{2-} -, illetve SO_4^{2-} -ionok keletkeznek. Fontos közölt adat még a CuS csapadék leválasztásának hatékonysága. 150 °C-nál alacsonyabb hőmérsékleten vagy 12 óránál rövidebb ideig tartó kezelés esetén 50% alatti hatékonyság érhető el a kezdeti CuO tömegéhez viszonyítva, 12–24 órás, 150 °C hőmérsékleten lefolytatott hőkezelés esetén ez az arány 77–90%-os [30]. A kutatók hidrogénfejlesztési vagy más reakciókban mutatott katalitikus aktivitást nem vizsgálták, ugyanakkor hivatkozással alátámasztva megjegyzik, hogy minél kisebb mérettartományba esik a CuS katalizátor-szemcse, annál magasabb aktivitást mutat metil-viologén redukciója során [31].

Kadmium-cink-szulfid is előállítható a $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ionok átalakulását kihasználva. Kundu és társai egylépéses szolvotermiás előállítás során 40 ml etilén-glikolhoz az adott anyagmennyiség-aránynak megfelelő kadmium-acetát és cink-acetát oldatokat mértek be, majd mindehhez 30 perc kevertetés után 2 mmol (100%-os felesleg) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot adagoltak. Az elegyet 150°C -ra melegítve, 8 órán keresztül hőntartva, majd szobahőmérsékletre visszahűtve hidrogénfejlesztés szempontjából is vizsgálható csapadékot választottak le. Az esetükben az etilén-glikol oldószer, komplexképző és a tioszulfát redukálószer is volt egyben. 300 W teljesítményű, 420 nm-es vágószűrővel ellátott xenonlámpával 20 cm távolságból végezték a bevilágítást. Lebontandó oldatként Na_2SO_3 -ot és Na_2S -ot egyaránt tartalmazó oldatot alkalmaztak, legjobb esetben ($\text{Cd}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{S}$) $608,15 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ hidrogénfejlesztési hatékonyságot értek így el [27].

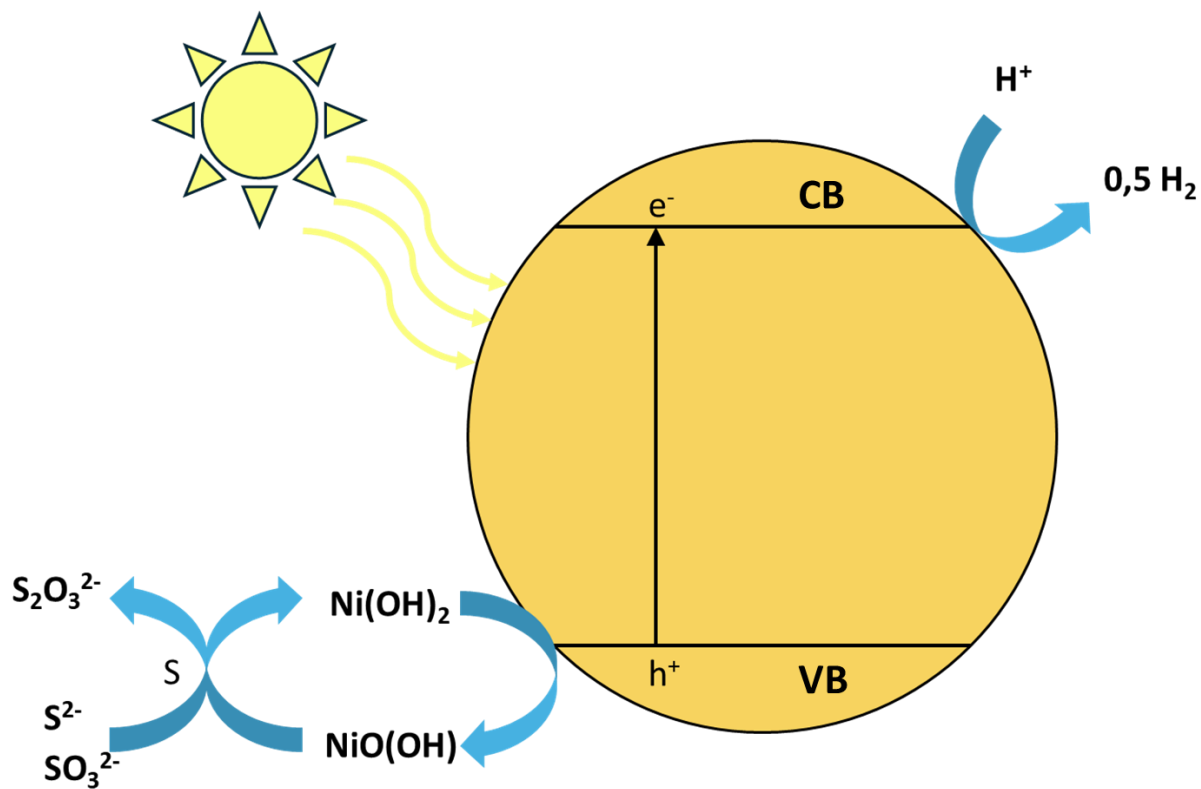
Kaur és Nagaraja többféle $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ arány esetén vizsgálták a hidrogénfejlesztési hatékonyságot. Előállítás során a fémionok kristályos nitrátsoinak vizes oldatához 1 mmol etanolban oldott DPDS-t (4,4'-dipiridil-diszulfid) adagoltak szulfidforrásként. Ezt követően merkaptotetanolt adtak a rendszerhez a DPDS szolvólízisének elősegítése céljából, majd 200°C -on 12 órán át tartó hőkezelést végeztek. Végül a leválasztott csapadékot szobahőmérsékleten, szűrés után metanollal néhányszor átmosták és 6 órán keresztül szárították vákuumban. A kitermelési százalék $\sim 75\%$ volt mindegyik $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ katalizátor esetében. Szulfit- és szulfid-ionokat egyaránt tartalmazó lebontandó oldatból, 400 W teljesítményű, $\lambda > 395 \text{ nm}$ vágószűrővel ellátott xenonlámpát használva fényforrásként, a leghatékonyabb hidrogénfejlesztés esetén ($\text{Cd}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{S}$, $750 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) a kvantumhasznosítási tényezőt 0,40%-ra becsülték (tisztá CdS esetére ezt az értéket 0,01%-ra mérték) [32].

Bár az irodalomban található tanulmányok alapján kétségek nélkül a Na_2S reagens eredményezi a leghatékonyabb CdS - ZnS alapú hidrogénfejlesztő fotokatalizátorokat, de annak tárolása és kezelése nehézkes. Az ezzel készített katalizátorok aktivitása már csekély szennyezésre (pl. a szulfid oxidációjához kiváló kén) is jelentős csökkenést mutat. Jelen munkám célja az volt, hogy olyan új szulfidforrással állítsak elő CdS - ZnS alapú kompozitokat, amely stabil, könnyen tárolható és kezelhető, és így vélhetően a vele előállított katalizátor összetétele is jól reprodukálható. Feladatom a nátrium-tioszulfát alapú előállítás körülményeinek vizsgálata és optimalizálása volt. Mivel a tioszulfátionok csak magasabb hőmérsékleten diszproporcionálódnak szulfid- és szulfátionokra, a legfontosabb vizsgálandó paraméterek a reakció hőmérséklete és a közeg összetétele voltak.

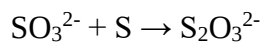
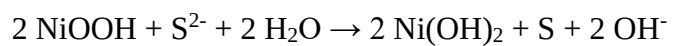
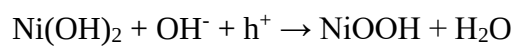
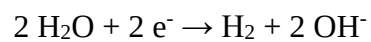
2.5 Fotokatalizátorok nikkel(II)-módosítása

A $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ alapú katalizátorok hatékonysága nagymértékben növelhető segédkatalizátorok alkalmazásával. Erre kiválóan alkalmasak különböző nemesfémek, valamint a hatékonyságemelkedést gazdaságilag előnyösebben megvalósító nikkelionok. A hidrogénfejlesztő képességben bekövetkező javulás oka, hogy a felületre adszorbeálódó Ni^{2+} -ionok a keletkező elektronhiányos részekkel reagálnak, nikkel(III) képződése közben a lyukakat csapdázzák, ezáltal nagymértékben csökken a rekombinációs folyamat valószínűsége. A szulfidos fotokatalizátorok nikkel(II)-módosítására alapvetően háromféle módszer kínálkozik, melyek közül kettőt alkalmaznak elterjedten más kutatócsoportok. A legáltalánosabb az előzetesen leválasztott $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ felületének utólagos módosítása NiS-dal. A folyamat során a Ni^{2+} -ionokat és a lebontandó szulfid prekuzort (Na_2S) egyidejűleg juttatják a katalitikus rendszerbe nikkel-szulfid csapadék keletkezését eredményezve. Ettől eltérő módosítási technika során a katalizátor előállítása kadmium(II)-, cink(II)- és nikkel(II)-ionokat egyaránt tartalmazó oldatból történik a szulfid-csapadékok egyidejű leválasztásával. Mindkét módszer során nikkel(II)-szulfid keletkezése tapasztalható, mely a hidrogénfejlesztő-képesség csökkenését eredményezheti azáltal, hogy a katalizátorfelület beborításával akadályozza a fotonok eljutását a főkatalizátor felületére. Kutatócsoportunkban egy harmadik eljárást alkalmazunk, melynek lényege, hogy a kadmium-cink-szulfid katalizátor vizes szuszpenziójához ammóniás közegben kis mennyiségben nikkel-nitrát oldatot csepegtetünk, majd a mintát egy éjszakán keresztül pihentetjük. Ennek következtében a nikkel(II)-ionok a kristályszerkezetet alkotó kationok egy részének helyére beépülnek a rácsba, illetve adszorpció révén a felületen is megkötődnek. Az állást követően a felesleges Ni^{2+} -ionokat centrifugálással célszerű eltávolítani annak érdekében, hogy a bevilágítási kísérlet során a NiS csapadék képződését elkerüljük.

A kutatócsoportban bevezetett impregnációs nikkel(II)-módosítási módszer háttérben felületen lejátszódó redoxi folyamatok állnak (2.3. ábra). TEM, valamint XPS vizsgálati eredmények, illetve az a megfigyelés, hogy a nikkel(II)-vegyülettel impregnált fotokatalizátorok színe a bevilágítás során átmenetileg sötétebbé válik, engedtek arra következtetni, hogy a felületen $\text{Ni}(\text{OH})_2$ kötődik meg. A segédkatalizátor a $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ gerjesztése során keletkező vezetési sávbeli lyukakat befogva $\text{NiO}(\text{OH})$ -ot eredményez, így a rekombinációs folyamat valószínűségét töltésszeparáció révén csökkenti. A katalitikus hidrogénfejlesztési folyamat eredményessége javul, és végeredményben ugyanazok a termékek képződnek, mint nikkel nélküli kompozit alkalmazása esetén:



2.3. ábra Nikkel(II)-hidroxiddal módosított fotokatalizátorok alkalmazása során lejátszódó folyamatok



3 Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok

A fotokatalizátorok előállítása során analitikai tisztaságú cink(II)-acetát-dihidrátot (*Reanal*), kadmium(II)-acetát-dihidrátot (*Reanal*), nátrium-tioszulfát-pentahidrátot (*Reanal*) és esetenként tömény ammónium-hidroxidot, ammónium-szulfátot (*Reanal*), valamint 6 mol/dm³-es NaOH-oldatot használtam fel. A hidrogénfejlesztési kísérletekhez felhasznált anyagok a nátrium-szulfid-nonahidrát (*Sigma-Aldrich*) és a nátrium-szulfit (*Reanal*) voltak. A katalizátorok felületmódosításához Ni(NO₃)₂·6H₂O-t (*Reanal*) alkalmaztam.

Az oldatok elkészítéséhez felhasznált vizet *Millipore Elix* készülékkel állítottam elő, amely a fordított ozmózis elvén működik, majd ezt a vizet tovább tisztította a *Millipore MilliQ 50* készülék. A tisztítási folyamat után kapott víz fajlagos ellenállása körülbelül 18,2 MΩ·cm (25 °C-on) és TOC értéke (szerves széntartalma) 5 ppb alatt van.

Az oldatok oxigénmentesítéséhez legalább 99,999%-os tisztaságú argon gázt használtam, amely kevesebb, mint 5 ppm oxigént tartalmazott.

3.2 Kísérleti módszerek

3.2.1 Diffúz reflexió

A diffúz reflexiós színeképek felvételéhez integrálógömb-feltétellel felszerelt Specord S600 típusú spektrofotométert használtam.

A diffúz reflexión alapuló mérések elméleti hátterét a Kubelka-Munk elmélet [33] szolgáltatja, amely összefüggést teremt az abszorpciós és a szórási koefficiensek között. A Kubelka-Munk függvény (f_{KM}) egyenesen arányos az abszorpciós koefficienssel (k), valamint fordítottan arányos a szórási koefficienssel (s) az alábbi egyenletek szerint:

$$(3.1) \quad k = s f_{KM}$$

$$(3.2) \quad f_{KM} = k/s = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty}$$

ahol f_{KM} a Kubelka-Munk függvény, amelyben az R_{∞} jelenti az adott energiájú fény számára végtelen vastagságúnak tekinthető réteg diffúz reflexió révén visszavert fény intenzitását, amely függ a fény hullámhosszától. A szórási koefficiens ugyanakkor csak csekély mértékben függ a besugárzó fotonok energiájától, ezért a Kubelka-Munk függvény alakja hasonló az elnyelési színeképhez.

A tiltotsáv-szélességet (BG) a Kubelka-Munk függvényekből Tauc szerinti ábrázolással $((f_{KM} \cdot E_{ph})^2$ vs. E_{ph} , ahol E_{ph} a foton energiája) grafikusán határoztam meg [34].

3.2.2 SEM

Az előállított kompozitok morfológiáját FEI/ThermoFisher Apreo S Schottky-field emissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. Az elemösszetétel meghatározásához Octane Elect Plus detektorral felszerelt EDAX Ametek készülékkel vettünk fel energiadiszperzív spektrumokat (EDS).

3.2.3 Röntgen vizsgálat

A fázisösszetételt röntgendiffrakciós méréssel Philips PW3710 készüléket használva (sugárforrás: Cu K α sugárzás, 50 kV és 40 mA) határoztuk meg. Az adatgyűjtés X'Pert Data Collector szoftverrel történt. A fázisok azonosítására a Malvern HighScore Plus 5.1a szoftvert használtuk. A hawleyit, szfalerit, greenokit, wurtzit és kén fázisainak azonosításához az ICDD (International Centre for Diffraction Data) 01-075-0581, 00-005-0566, 00-006-0314, 00-036-1450 és 00-008-0247 por diffrakciós fájlját (PDF, PDF-2 2021) használtuk. A krisztallitméret meghatározása Rietveld-féle módszerrel történt. A mintákat a katalizátorszuszpenziók üveglapokra történő felcseppentésével és szárításával (szobahőmérséklet, 5 nap) készítettem elő.

3.2.4 Fotokémiai kísérletek

A kísérleteknél használt mérőberendezés tartalmazott egy lapos, henger alakú, két nyakú, szeptumos kupakkal ellátott, 40 cm³-es reaktort, amelyhez egy híg NaOH-oldatot tartalmazó pufferedényt csatlakoztattam gáztömören tefloncsövek segítségével (3.1. ábra). Így a mérés során fejlődött H₂ vele azonos térfogatú folyadékot szorított ki, ami egy szedőedénybe távozott. A híg lúgoldat alkalmazása célravezető, mivel az esetlegesen kijutó H₂S gázt képes megkötni. A szedőedényt egy táramérlegen helyeztem el, amellyel percenként egy számítógépes program segítségével mérni tudtam a kiszorított folyadék tömegét, ezáltal a képződő H₂ fejlődésének kinetikáját is nyomon tudtam követni.



3.1. ábra A bevilágításhoz használt berendezés

A bevilágítási kísérletek során a reaktor mindig 20 mg katalizátort, 4,0 mmol Na_2S -ot és 5,32 mmol Na_2SO_3 -ot (1,33x felesleg) tartalmazott, amit argonozott Milli-Q vízzel töltöttem fel úgy, hogy a végtérfogat minden esetben 30 cm^3 volt. A kísérletek megkezdése előtt minden esetben legalább 5 percen keresztül argon gázt buborékolttam át az oldaton, annak érdekében, hogy az oldatot és a felette lévő gázteret oxigénmentesítsem. Az argon gázt a reaktor mellékcsonkján vezettem be egy tefloncső segítségével, majd a szükséges idő letelte után az argonozó csövet kihúztam az oldatból és légmentesen lezártam a reaktort. Az oxigénmentesítés után a reaktort befogattam az állványba, majd a fő csonkon keresztül hozzácsatlakoztattam a pufferoldatot tartalmazó edényhez, ami alá pedig egy mérlegre állított szedőedényt helyeztem. A csatlakozások gáztömörségét minden alkalommal ellenőriztem.

A Na_2S -ot és Na_2SO_3 -ot tartalmazó lebontandó oldat elkészítésénél figyelembe vettem, hogy a Na_2S vizes oldata még hűtőben sem stabil néhány napnál tovább. A fotokémiai kísérletek eredményeinek megbízható összehasonlítása miatt kívánatos lenne minden kísérletnél azonos szulfid- és szulfitkoncentráció mellett mérni. Ugyanakkor a $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ kristályok nagy mérete miatt pontos egyedi bemérések nem kivitelezhetők. Ezért úgy készítettem el 250 cm^3 törzsoldatot, hogy abból $9,00\text{ cm}^3$ -t kivéve az pontosan 4 mmol Na_2S -ot és 5,32 mmol Na_2SO_3 -ot tartalmazzon, azaz annyit, amennyi egy bevilágítási kísérlethez szükséges. A törzsoldatot argonnal oxigénmentesített Milli-Q vízzel készítettem, majd homogenizálást követően 9 cm^3 -

es adagokban egy légmentesen lezárható jégkockatartóba adagoltam, és $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on lefagyasztva tároltam. Tapasztalataim szerint az így tárolt törzsoldat kb. 3 hónapig eltarthatónak bizonyult. A szükséges számú adagokat csak közvetlenül a mérés előtt olvasztottam fel 10 cm^3 argonozott Milli-Q vízben. Ezzel a módszerrel nemcsak időt spóroltam meg, de a bevilágítandó oldat összetétele is mindig ugyanolyan volt.

Ebben az oldatban a Na_2S az áldozati reagens, a Na_2SO_3 szerepe pedig a redukció során keletkező elemi kén kiválásának megakadályozása azáltal, hogy azzal reagálva vízzoldható tioszulfátiont eredményez, ezzel megakadályozza a katalizátor felületének maradandó károsodását. A Na_2SO_3 felesleg alkalmazása egyúttal meggátolja a katalizátor fotokorrózióját olyan hosszabb mérések során, amikor a szulfid teljes mennyiségét elbontjuk.

A fotokémiai kísérleteknél Kern PCB típusú mérleget használtam, amely összeköttetésben állt egy Kern adatgyűjtő programmal. Ez a program percenként jegyezte fel és mentette le a tömegeket. A bevilágítást 2 db 7W 6000K Optonica LED-del végeztem el a (3.1. ábrán) látható elrendezés szerint.

Ez az eljárás nagyszámú információt ad a reaktorban végbemenő folyamatokról és mechanizmusokról. Egyszerű összeállíthatóság, könnyű digitalizálhatóság és költséghatékonyság jellemzi a mérést. Ezen kívül legfontosabb tulajdonsága, hogy a fejlődött H_2 térfogatán kívül a reakciósebesség időbeli változásáról is információt nyerhetünk.

3.3 Katalizátorok előállítása

A fotokatalizátorok előállításánál törekedtem egy általános preparatív eljárást alkalmazni az esetlegesen később kimutatható eltérések okainak könnyű azonosíthatósága érdekében. A preparatív leírás adott részleténél az arra utaló katalizátor névrészletet dőlt betűvel jelöltem zárójelben. Az előállításokat – két kivételtől eltekintve – egységesen 1-1 mmol kadmium-acetát és cink-acetát bemérésével kezdtem $0,25\text{ mol/dm}^3$ -es koncentrációjú oldatokból kiindulva (CZ). Az így kapott oldathoz hét esetben 1 ml tömény NH_4OH -oldatot csepegtettem (n) a komplexképzés elősegítése, illetve lúgos közeg biztosítása érdekében. A reakcióelegy pH-jának kontrollálását tömény ammónia-oldat (1 ml) és ammónium-szulfát (szilárd) adagolásával valósítottam meg, így három mintánál gyengén lúgos közegből ($\text{pH} = 9$) indíthattam a csapadékleválasztást. Az ammónium-hidroxid oldat mennyiségét hat alkalommal 2 ml-re emeltem (N), háromszor nullára csökkentettem. Ezt követően szilárd beméréssel a Cd^{2+} -ionok mennyiségéhez képest ötszörös, tizenötszörös (t) vagy harmincszoros (T) mennyiségben hozzáadtam a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristályokat a jobb csapadékleválasztási hatékonyság elérése végett. A kizárólag kadmium-acetátot, cink-acetátot, nátrium-tioszulfátot és vizet tartalmazó

oldatok kémhatását gyengén savasnak mértem ($\text{pH} = 5,8$). A kémhatás erősen lúgos irányba történő eltolását az emelt mennyiségű ammónia-oldat mellett három katalizátornál 2 ml 6 mol/dm³-es NaOH-oldat hozzáadásával is biztosítottam (*OH*). Az alapoldatokhoz Milli-Q vizet is hozzátettem, biztosítva, hogy a reakcióelegyek összterfogata megegyezzen. Az előkészített rendszereket 1 eset kivételével teflonbéléssel ellátott rozsdamentes acél autoklávokba helyeztem és kemencébe tettem 2–3 °C/perc felfűtési sebességgel, az előállítási hőmérséklet (140–260 °C) elérését követő 10 órás hőntartással. A 90 °C-on megvalósított katalizátor-előállítást nem kemencében, hanem vízfürdő alkalmazásával végeztem el a fűtővíz és az oldat folyamatos kevertetése mellett. Ebben az esetben a rendszer hőmérsékletét 1 órán keresztül tartottam állandó értéken (90 °C), ezt követően a fűtés lekapcsolásával hagytam szobahőmérsékletűre hűlni. A kutatás előrehaladtával, elektronmikroszkópos elemanalízis és hidrogénfejlesztési hatékonyságra irányuló vizsgálatok eredményeinek kiértékelését követően két esetben a bemérési $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ arányt 1:1-ről 1:3-ra (*C3Z*), illetve 1:10-re (*C10Z*) módosítottam. Az elkészített alapkatalizátorok neveit és az előállításuk paramétereit táblázatos formában is szemléltetem (1. táblázat). A keletkezett, $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ ($0 < x < 1$) összegképlettel jellemezhető fotokatalizátorokat a felülúszó óvatos eltávolítása után Milli-Q vízzel mostam, 4000 1/s fordulatszámú centrifugával 10 percig centrifugáltam, majd a vizes fázist eltávolítottam. Ismert térfogatú Milli-Q víz újabb hozzáadása és felfuszpendálás után a mintákat felcímkézett, légmentesen zárható mintatartó üvegekben eltároltam.

1. táblázat. A fotokatalizátorok legfontosabb előállítási körülményei és a kitermelési százalékok

Név	n _{Cd} [mmol]	n _{Zn} [mmol]	n _{Na₂S₂O₃} [mmol]	V _{NH₃} ^a [ml]	V _{OH} ^b [ml]	T ^c [°C]	Kitermelés [%]
CZ-t-n-90	1	1	15	1	0	90	26
CZ-t-n-140	1	1	15	1	0	140	19
CZ-t-n-170	1	1	15	1	0	170	28
CZ-t-n-200	1	1	15	1	0	200	29
CZ-t-N-200	1	1	15	2	0	200	79
CZ-OH-200	1	1	5	2	2	200	65
CZ-OH-230	1	1	5	2	2	230	64
CZ-OH-260	1	1	5	2	2	260	76
C3Z-t-N-200	1	3	15	2	0	200	61
C10Z-t-N-200	1	10	15	2	0	200	73
CZ-T-200	1	1	30	0	0	200	34
CZ-T-230	1	1	30	0	0	230	95
CZ-T-260	1	1	30	0	0	260	69
CZ-T-n9-200 ^d	1	1	30	1	0	200	95
CZ-T-n9-230 ^d	1	1	30	1	0	230	89
CZ-T-n9-260 ^d	1	1	30	1	0	260	95

^a 25% NH₃-oldat térfogata

^b 6 M NaOH-oldat térfogata

^c Hőkezelés hőmérséklete

^d A reakcióelegy pH = 9-re beállítva (NH₄)₂SO₄-tal

Az előállított Cd_xZn_{1-x}S fotokatalizátorok többségét utólagosan Ni(II) segédkatalizátor adszorpciójával módosítottam, impregnációs eljárást alkalmazva. Ehhez 24 mg tömegű (~0,2 mmol) módosítatlan kompozitot tartalmazó vizes rendszert többszöri centrifugálással és tiszta vízzel szulfidmentesre mostam, hozzáadtam 200 µl tömény ammónium-hidroxid-oldatot, 750 µl Milli-Q vizet és végül 20 µl 0,1 mol/dm³ koncentrációjú Ni(NO₃)₂-oldatot. A szuszpenziót egy éjszakán át állni hagytam, majd bevilágítás előtt a meg nem kötődött Ni²⁺-ionokat centrifugálással eltávolítottam. Az eljárás során alkalmazott mennyiségeket a kutatócsoport korábbi eredményeire alapoztam, fontos tudni viszont, hogy a szulfidforrás és az előállítási körülmények az általam vizsgáltaktól eltérőek voltak. A módosított katalizátorokat az alapkatalizátorokkal megegyező körülmények között, Na₂S-ot és Na₂SO₃-ot egyaránt tartalmazó lebontandó oldat jelenlétében, látható fényű lámpával megvilágítottam, és mértem a keletkező hidrogéngáz által egy puffertartályból kiszorított vizes oldat tömegét.

4 Eredmények és értékelésük

4.1 Katalizátorok szerkezetvizsgálata

A fotokatalizátorok szerkezeti elemzése három fő műszeres módszerrel történt. A diffúz reflexió mérés alapján tiltotsáv-szélességet tudtam meghatározni, amely utalt arra, hogy a katalizátor a látható fénynek mekkora hányadát nyeli el. A SEM felvételek rendkívül hasznosnak bizonyultak, mert sok tekintetben feltárták az előállítási körülmények különbözőségén alapuló eltérések mikrométeres tartományban megjelenő formáit. Az EDS-ből kapott elemösszetétel és a SEM felvételeken megmutatkozó morfológia, inhomogenitás, közelítő szemcseméret mind olyan jellemzők, melyekből a kutatómunka során felmerülő kérdések megválaszolásához nyerhettünk információt. Az XRD felvételekből becsülhettük a katalizátorok fázisösszetételét, ami több esetben is segített az előállítási körülmények megfelelő változtatásában.

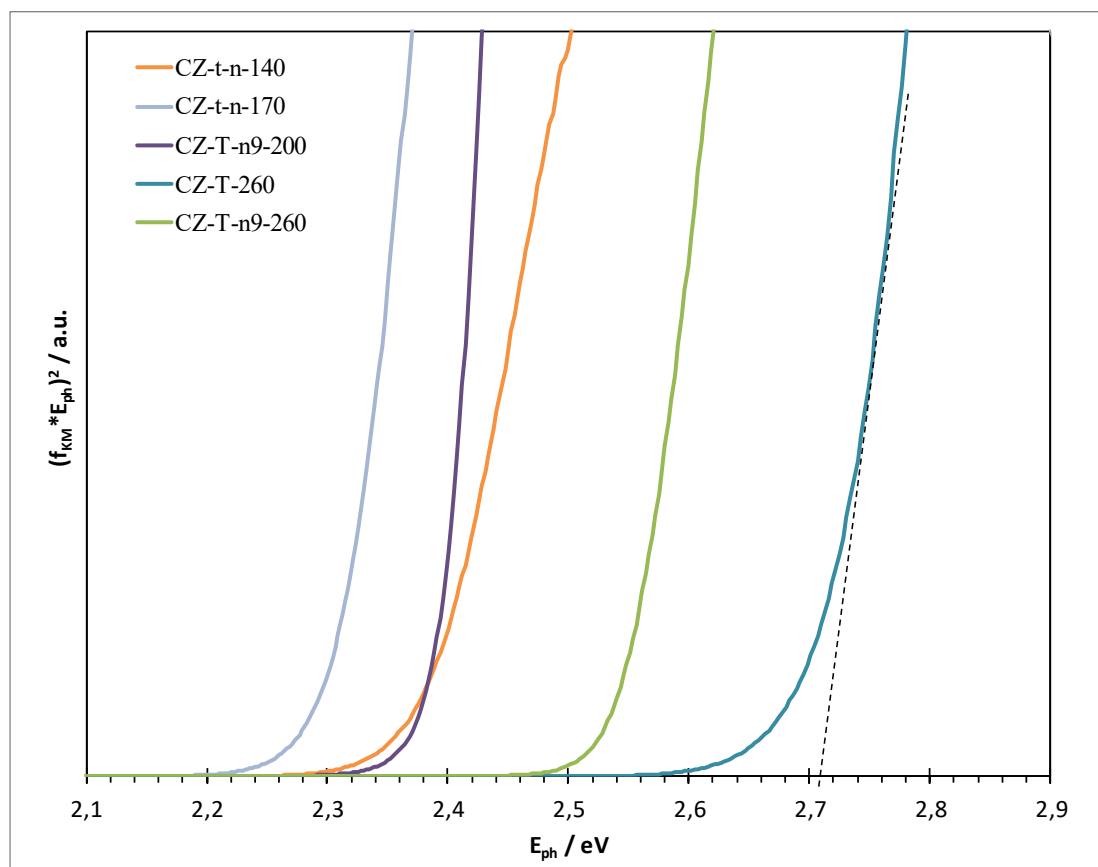
4.1.1 Diffúz reflexió

A diffúz reflexió alapján megállapított tiltotsáv-szélesség a fotokatalizátorok egyik legfontosabb jellemzője. Minimálisan ekkora energiával kell rendelkeznie a besugárzó fotonnak, hogy a vezetési sávba elektronok kerüljenek, és a H_2S fotokatalitikus bomlása következhesen be. A kompozitok BG értékei összefüggésben állnak a szemcsés halmazok szabad szemmel is látható színével. A CdS-ZnS tartalmú kompozitoknál, minél nagyobb az energiakülönbség a vegyérték- és a vezetési sáv között, annál világosabb, citromsárgább a $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ katalizátor. A diffúz reflexióra vonatkozó vizsgálatot valamennyi előállított katalizátor mintán elvégeztem (4.1. ábra, 2. táblázat).

2. táblázat A fotokatalizátorok tiltotsáv-szélességei

Katalizátor	BG [eV]
CZ-t-n-90	2,56
CZ-t-n-140	2,38
CZ-t-n-170	2,31
CZ-t-n-200	2,37
CZ-t-N-200	2,32
CZ-OH-200	2,38
CZ-OH-230	2,38
CZ-OH-260	2,29

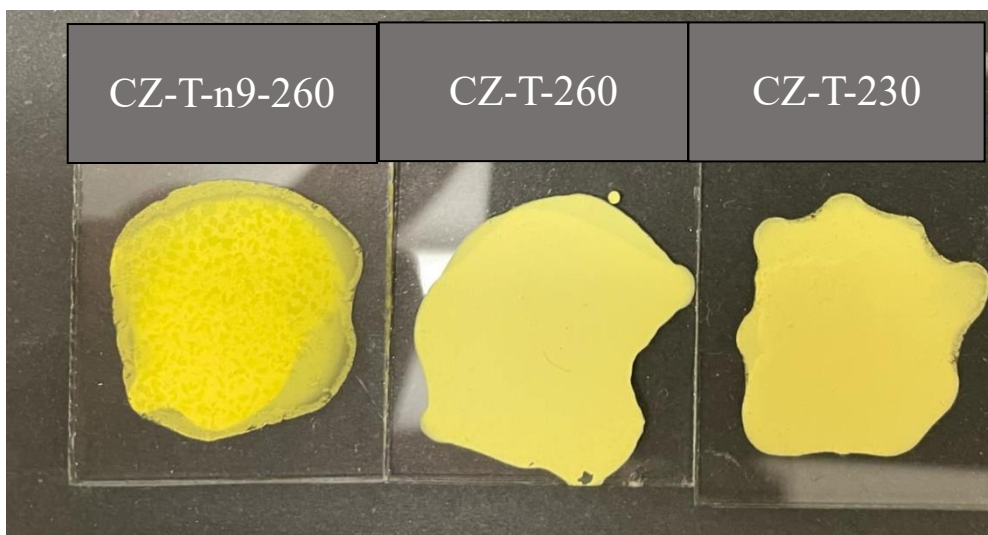
Katalizátor	BG [eV]
C3Z-t-N-200	2,35
C10Z-t-N-200	2,36
CZ-T-200	2,36
CZ-T-230	2,61
CZ-T-260	2,71
CZ-T-n9-200	2,38
CZ-T-n9-230	2,50
CZ-T-n9-260	2,55



4.1. ábra A fotokatalizátorok tiltottsáv-szélességének meghatározása Tauc-módszerrel

Bár fényelnyelési szempontból kedvező az alacsony BG érték, de e kompozitoknál a tiszta CdS-éhoz túl közeli (kb. 2,35 eV alatti) adat és az erős narancssárga szín túlnyomórészt tiszta CdS jelenlétére utalnak, tehát az összetétel messze áll a tervezett 1:1-es Cd:Zn aránytól. Megállapítható, hogy azoknál a termékeknél mértem kisebb BG értéket, amelyeket kemencében 200 °C alatti hőmérsékleten állítottam elő vagy nagyobb ammónia-tartalmú oldatból kaptam. A nagyobb NH₃-koncentráció stabilizálja a [Zn(NH₃)₆]²⁺ komplexet, így a CdS-nál kissé jobban oldódó ZnS már nem tud leválni (pL_{CdS} = 26,1, míg pL_{ZnS} = 22,9 (25 °C) [13]). Mindezt alátámasztja, hogy ezek a minták narancssárga színűek.

A 9,00 kezdeti pH-ra beállított reakcióelegyekből kapott fotokatalizátorok tiltottsáv-szélességei az előállítási hőmérséklet emelésével növekedtek. A szabad szemmel is érzékelhető, narancssárgától citromsárga irányba történő színváltozás a minták Cd²⁺:Zn²⁺ arányának javulását indikálta. A komplexképző és lúgosító anyag nélkül leválasztott csapadékok mindegyikének világossárga színe megfelelő fémion-összetételre engedett következtetni, viszont pontos elemtérkép csak mikroszkópos vizsgálatokat követően készíthető (4.2. ábra). A fotokatalizátorok színén alapuló objektív mérési módszer kidolgozása esetén hasznos eszközre tehetnénk szert, mely a kompozitok összetételének gyors becslését tenné lehetővé.

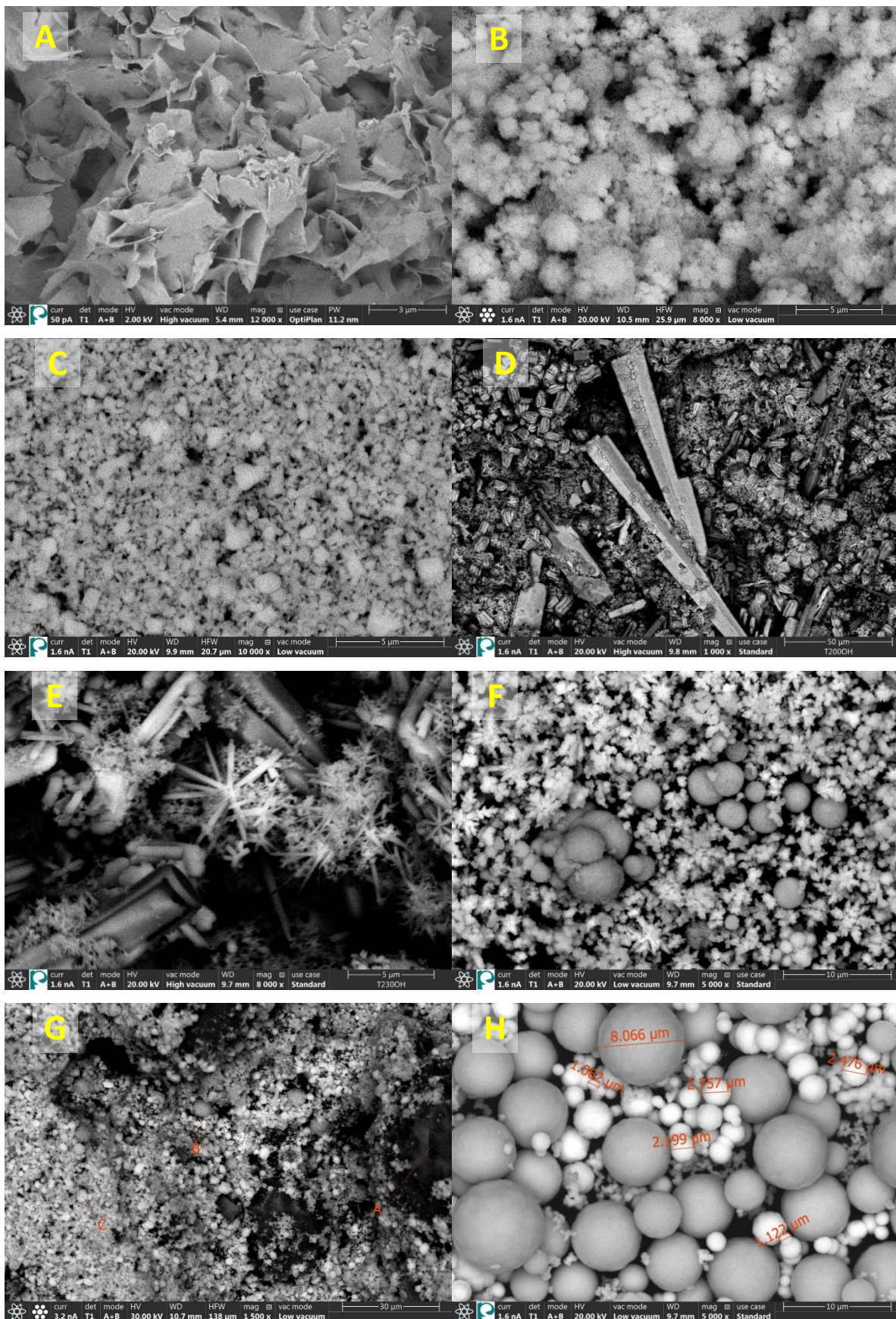


4.2. ábra Fényképfelvétel néhány fotokatalizátorról

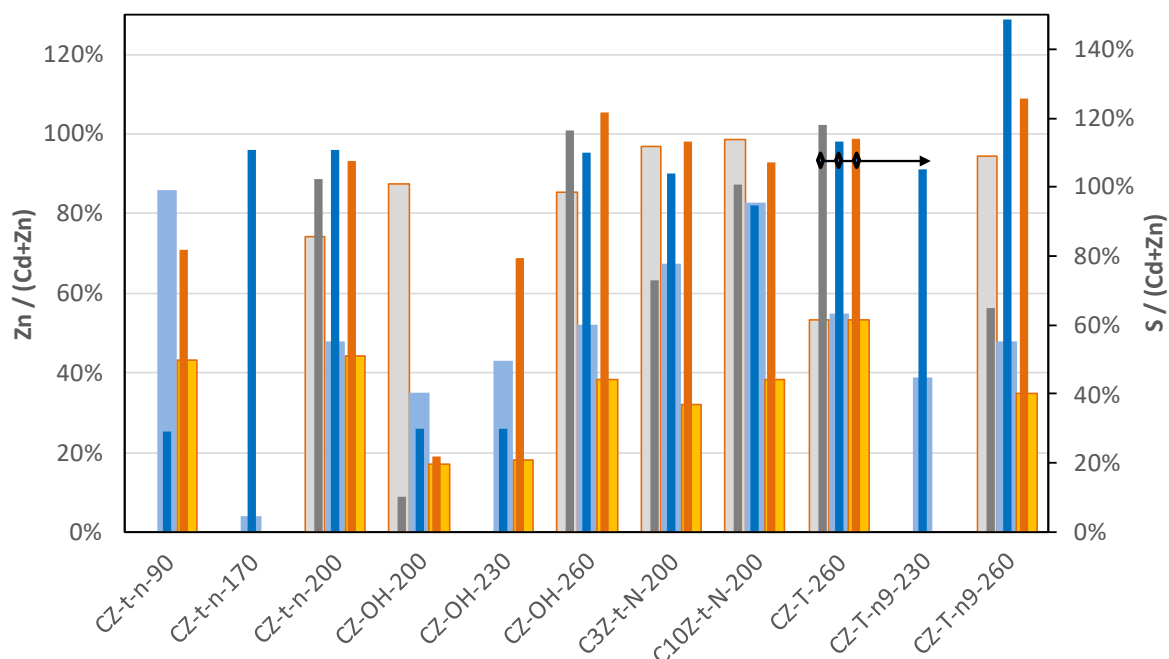
Szembevető a CZ-t-n-90 minta kiugróan magas tiltotsáv-szélessége. Ennek értelmezéséhez fontos megjegyezni, hogy ennek az egy kompozitnak az előállítása a 100 °C alatti hőmérséklet miatt nem zárt autoklávban, hanem nyitott főzőpohárban történt. A reakcióelegyből nagy mennyiségű ammónia párologhatott ki, melynek következtében a kiindulási $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ komplex bomlása során $\text{Zn}(\text{OH})_2$ keletkezik, ugyanakkor a tioszulfátnak hőbomlása még nem eredményez elegendő szulfidiont ahhoz, hogy a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ZnS-dá alakuljon. Ezt igazolja a halványsárga szín is. A többi kompozit BG értékei többnyire 2,35-2,38 eV között találhatóak, azaz alig mutatnak nagyobb eltérést, mint a mérés hibája (~0,01 eV). Ez alól csak a 9-es vagy kisebb kezdeti pH-jú közegből 200 °C-nál magasabb hőmérsékleten előállított katalizátorok kivételek, amelyeknél 2,50–2,71 eV közötti energiákat számoltam. A nagyobb BG értékek arra utalnak, hogy csökken a CdS-dús szemcsék aránya, és hatékonyabb a Zn^{2+} -ionok beépülése a hawleyit (köbös CdS) kristályrácsába. Ez XRD mérésekkel igazolható.

4.1.2 Pásztázó elektronmikroszkópos mérések

Tizenegy minta esetén került sor SEM (4.3. ábra), illetve EDS vizsgálatokra (4.4. ábra). A SEM felvételek visszaszórt elektronok detektálásával készültek, így a képeken a világosabb területek nagyobb rendszámú atom jelenlétére (jelen esetben kadmiumra) utalnak. Általánosan megállapítható, hogy két kivételtől eltekintve (CZ-T-230 és CZ-T-260) egyik minta sem homogén összetételű. Bár tisztán CdS-t vagy ZnS-t tartalmazó szemcséket nem találtunk, de valamennyi vizsgált kompozit tartalmaz egymástól elkülönült kadmiumban, valamint cinkben dús szemcséket, amelyek az előállítási paraméterektől függően más-más morfológiával figyelhetők meg a felvételeken.



4.3. ábra. Viasszórtelektron-detektálással készített SEM felvételek néhány kiválasztott kompozitról:
A: CZ-t-n-90, B: CZ-T-n9-230 C: CZ-T-260, D: CZ-OH-200, E: CZ-OH-230, F: CZ-OH-260,
G: CZ-t-n9-260, H: C10Z-t-N-200



4.4. ábra. SEM-EDS színeképek alapján kapott elemösszetételből számolt cink- (széles oszlopok), illetve kén-tartalom (keskeny oszlopok) a Zn+Cd összes mennyiségére vonatkoztatva, atom%-ban megadva. A középső kék színű oszlopok a nagy területre számolt átlagot mutatják (1–2 mm²), míg a bal oldali szürke és a jobb oldali narancssárga oszlopok rendre kisebb területen (1–100 μm²) mért Zn-dús (SEM képeken sötétebb) és Cd-dús részletekre számolt értékek.

A CZ-t-n-90 minta legnagyobbbrészt laza lemezes szerkezetű Zn-dús ballasztot tartalmaz, amelyben elszórtan jelennek meg az 1 μm körüli Cd-dús szemcsék. Elemösszetétel mérések kimutatták, hogy a főtömeg kénben nagyon szegény (max. 10%), azaz vélhetően ZnO vagy Zn(OH)₂. A SEM képeken világos szemcsék közel 1:1 arányban tartalmaznak Cd-ot és Zn-et, de a S-tartalom csak 80%, így a CdS és ZnS mellett egyéb sókat is tartalmazhat.

A CZ-t-n-170 szinte teljes egészében CdS tartalmú. Ennek oka az lehet, hogy a nátrium-tioszulfát bomlása még 170 °C-on is lassan történik, nem alakul ki magas S²⁻ koncentráció, ezáltal az összes szulfidion a rosszabb oldhatóságú CdS képződésére fordítódik.

200 °C felett a tioszulfácion bomlása a csapadékleválással összemérhető sebességgel történik. Erre utal, hogy a CZ-t-n-200-nál mérhető Cd²⁺:Zn²⁺ arány közel 1:1, és a S/összes fém hányados is 1–1,1, ami hasonló a Na₂S-dal leválasztott Cd_{0,5}Zn_{0,5}S katalizátornál tapasztaltnak. Ez a minta átlagösszetételben már közel van a tervezetthez, de a homogenitása még elmarad a Na₂S-dal előállított mintáétól. A kompozit S:fém aránya megfelelő, nagy részében 40% ZnS és 60% CdS összetételű szemcsék alkotják, azaz a Zn aránya valamivel kisebb a tervezettnél. Az eddig tárgyalt kompozitok további hátránya, hogy alacsony a kitermelési százalékuk, amit a tioszulfácionok lassú egyensúlyi bomlása okozhat. Ez utóbbi hatást terveztem kiküszöbölni

azzal, hogy nagyobb tioszulfát-felesleget alkalmaztam, illetve olyan közeget igyekeztem találni, melyben a S^{2-} -ionokat eredményező termikus bomlás nagyobb sebességgel játszódik le.

A minták alacsony BG értékei és a tiszta CdS-hoz hasonló színei is arra utaltnak, hogy a Zn- és a Cd-ionok nem helyettesítik egymást a kristályrácsaikban, így egy szilárd oldat helyett inkább egymás mellett kiváló CdS és ZnS/ZnO kompozitok képződtek. A Zn-ionok beépülését nagyobb kiindulási Zn:Cd aránnyal terveztem javítani. Ennek érdekében készítettem 3-szoros, illetve 10-szeres Zn^{2+} -felesleggel is mintákat. A C3Z-t-N-200, illetve C10Z-t-N-200 esetén a nagy átlagra mért $Cd^{2+}:Zn^{2+}$ hányadosra rendre 1:2, illetve 1:5 arányt kaptam. Bár nagy átlagban a Zn-tartalom nőtt a CZ-t-n-200 mintához képest, de a Cd-dús szemcsékben a Zn-koncentráció csökkent 44%-ról 33%-ra, a Zn-felesleg pedig egyre Zn-dúsabb ZnS (ZnO) formában jelent meg, ami már 4% alatti Cd/(Zn+Cd) arányt mutatott. Ugyanakkor érdekes látványt nyújtott a szinte szabályos gömbökből felépülő minták SEM képe. A CdS-dús szemcsék 1–4 μm , a Zn-dúsak pedig 4–10 μm átmérőjű szférikus agglomerátumként képződtek. Bár jelen munkámnak nem volt célja szabályos gömb-formájú agglomerátumok kialakítása, ez mindenképpen egy érdekes „mellékterméke” a kutatásnak, hiszen ehhez hasonlóról sem a ZnS, sem pedig a CdS esetében nem találtam közleményt.

Három különböző hőmérsékleten (200, 230 és 260 °C) a pH-t NaOH hozzáadásával toltam el erősen lúgos irányba. Ennek tervezéséhez szobahőmérsékletre álltak rendelkezésre oldhatósági adatok, miszerint még 14-es pH-n is 2-3 nagyságrenddel rosszabb a szulfidok oldhatósága a hidroxidokénál mind a ZnS, mind a CdS esetére. Emellett az irodalomból is ismert olyan munka, amelyben $Zn(OH)_2$ -ből, illetve $Cd(OH)_2$ -ből kiindulva állítanak elő $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ katalizátort 180 °C-on tiokarbamiddal [35] vagy 230 °C-on tioacetamiddal [36]. Ezek ismeretében meglepő tapasztalat, hogy a nátrium-hidroxid jelenlétében leválasztott csapadékok S/összes fém aránya 260 °C alatt nem haladja meg a 0,3-et. 200 és 230 °C hőmérsékleten inhomogén összetételű csapadékok váltak le. Morfológiájukat tekintve változatos tű, csillag és henger alakú kristályok képződtek, melyek közül a tűk és a csillagok a kadmiumban gazdagok és ezeknél a S:fém arány is magasabb (0,8). Ugyanakkor a cinkdús szemcsék inkább oxid/hidroxid anionokat tartalmazhatnak. CZ-OH-260-nál a szemcsealak megváltozása (gömb alakok megjelenése) mellett egészen más a kén/fém arány. Az 1,1-es átlag mellett ez az érték helyenként eléri az 1,22-t, mely arra enged következtetni, hogy nem kizárólag S^{2-} , hanem más oxidációs számú, esetleg elemi állapotú kén is keletkezett az előállítás során. A fémionok egymáshoz viszonyított aránya a hőmérséklet emelkedésével egyre inkább javul (cinktartalom növekszik), 260 °C-on már 1-hez közeli. Mindez arra utal, hogy erősen

lúgos kiindulási pH esetén csak 260 °C-on éri el a tioszulfát bomlásából származó szulfidionok koncentrációja a ZnS képzéshez szükséges minimális koncentrációt.

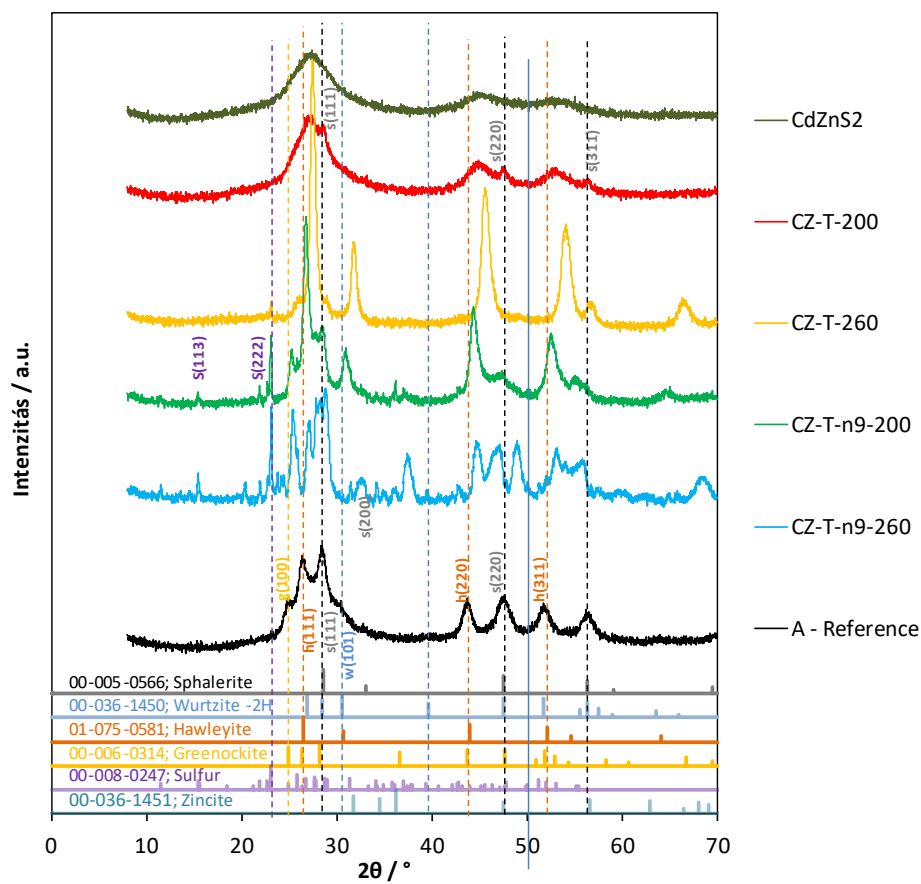
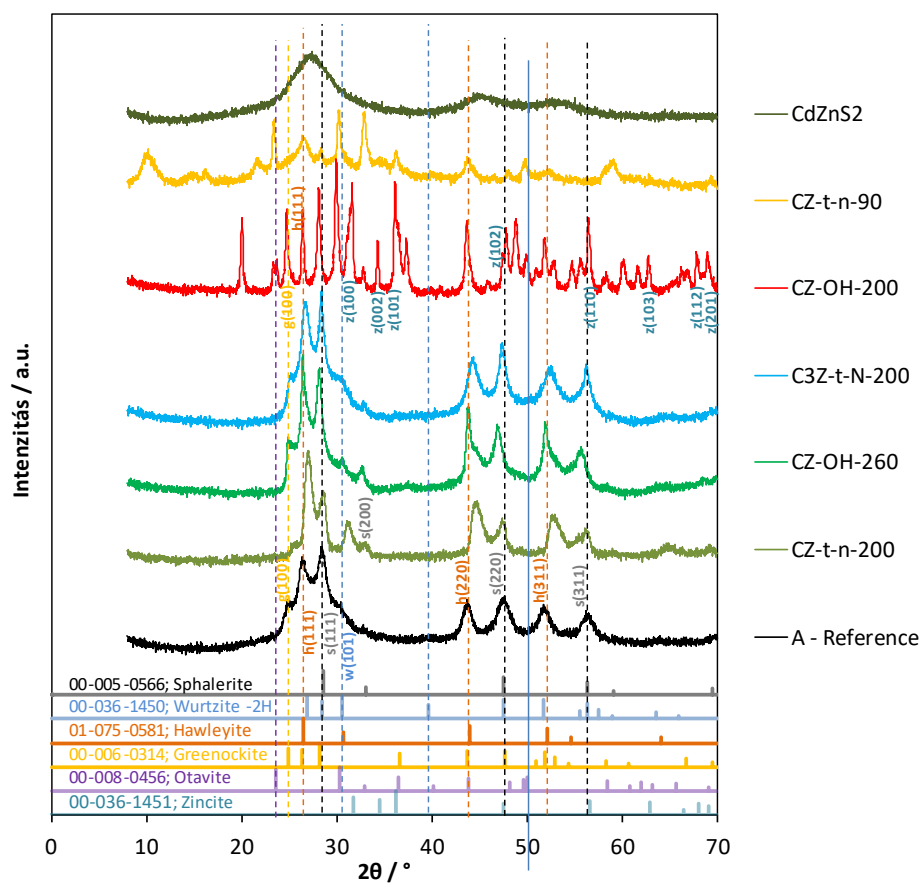
A CZ-T-n9-260 előállításának körülményei (harmincszoros $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, magas hőmérséklet, 9-es pH-jú $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ puffer) nagy mennyiségű elemi kén keletkezésének is kedveztek, mely jól beazonosítható a mintáról készült SEM felvételeken. Az előzetesen elvárttól eltérő, fotokatalitikus szempontból rendkívül káros melléktermékek keletkezése mellett sajnos a fémionok homogén eloszlása sem valósult meg, tehát ez a katalizátor nem tartozott az ígéretesek közé.

Az előzőtől kizárólag a közeg pH értékében eltérő (NH_3 -mentes közeg, kezdeti pH = 5,8) előállítás esetén kapott CZ-T-260 kis mértékű S tartalmától eltekintve minden tulajdonságában megfelel az elvárásoknak. A $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ ionok egymáshoz viszonyított aránya 1:1 a nagy területre számolt átlag és az egyedi, kisebb mérési helyek alapján is. Ennek és a SEM felvételen látottak tekintetében kijelenthető, hogy homogén eloszlású $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ -ot sikerült előállítani, mely a kutatómunka egyik lényeges célja volt.

4.1.3 Röntgendiffrakciós mérések

A DRS, a SEM és az EDS eredmények kiértékelése után több tisztázatlan kérdés is maradt. Nem volt információnk arról, hogy milyen formában válik le a Zn(II) vagy a Cd(II) a szulfidos csapadékokon kívül. Feltételeztük, hogy a Zn- és a Cd-ionok csak kis mértékben (vagy egyáltalán nem) helyettesítik egymást, ami alól legfeljebb a 230–260 °C-on kapott CZ-T vagy CZ-T-n9 kompozitok lehetnek kivételek. Többek között ezekre a kérdésekre kerestük a választ néhány katalizátor röntgendiffrakciós mérésének elemzésével. Kilenc katalizátorról, valamint két referenciáról (CdS-ZnS porkeverék és Na_2S -dal leválasztott $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ szilárd oldatról) készítettünk XRD felvételeket (4.5. ábra).

Irodalomból ismert, hogy szobahőmérsékleten leválasztva a CdS és ZnS egyaránt köbös szfaleritrácsban kristályosodik, de 200 °C körül már megjelenhet a hexagonális formájuk is. Minél nagyobb a Zn- és Cd-ionok helyettesítésének mértéke, annál inkább egymás felé tolódnak a megfelelő hawleyit (CdS) és szfalerit (ZnS) csúcsok, míg szilárd oldat esetén (ld. legfelső felvétel (CdZnS_2 a 4.5. ábra tetején) kristállysíkonként már csak egy csúcsot kapunk.



4.5. ábra XRD vizsgálatból kapott diagramok a fotokatalizátorok neveivel

A lúgos (NH_4OH -dal vagy NaOH -dal lúgosított) mintáknál megjelentek a hawleyitre jellemző csúcsok és a CZ-t-n-90 kivételével a szfalerit is jól beazonosítható. Enyhe eltolódás ugyan észlelhető a CZ-t-n-200 és a C3Z-t-N-200 minták hawleyit csúcsainál, de szilárd oldat egyik esetben sem keletkezett. A szfalerit csúcsoknál ugyanakkor nem észlelhető eltolódás, azaz a Zn-dús szemcsék nem tartalmazzak a szfalerit rácsba beépült Cd-ionokat. A kialakult kompozitok tehát a SEM felvételekkel összhangban Cd-dús és Zn-dús krisztallitok inhomogén halmazát mutatják. Különösen a hidroxidos mintáknál (CZ-OH-200 és CZ-OH-260) megjelenik a hexagonális greenokit, mely előnyös volna abban az esetben, ha a Cd-Zn eloszlás homogén lenne, ugyanis a köbös-hexagonális ikresedett szerkezet természetes p-n átmenetet képezve elősegíti az elektron-lyuk szeparációt.

A szulfid-csúcsokon kívül a nátrium-hidroxid tartalmú CZ-OH-200 XRD ábráján jól kivehetően látszanak a cinkit (ZnO), valamint otavit (CdCO_3) csúcsai. Ezek a vegyületek az alacsony S/összes fém arány következtében jelenhettek meg. A nátrium-tioszulfát bomlása ilyen körülmények között nem elég nagymértékű ahhoz, hogy a szulfidcsapadékok képződése mellett ne történjen számottevő oxid- és karbonátképződés. Külön magyarázatot igényel a kimutatott kadmium-karbonát. A karbonátok oldhatósága a hőmérséklet emelkedésével több nagyságrenddel csökken, míg a szulfidcsapadékok oldhatósága hasonló mértékben javul. Így bár $25\text{ }^\circ\text{C}$ -on a CdCO_3 oldhatósága sokkal jobb a kadmium-szulfidénál, $200\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten már közel azonos vízdoldhatósággal rendelkezik a két vegyület [37,38].

$260\text{ }^\circ\text{C}$ -os előállítási hőmérséklet képes a tioszulfácionok S^{2-} -ionokat eredményező bomlását olyan mértékben felgyorsítani, hogy oxid vagy karbonát nem jelenik meg a CZ-OH-260 XRD felvételén. A keskeny csúcsok viszont nagy krisztallitméretre, ezáltal kisebb fajlagos felületre utalnak, mely negatív következményekkel (foton elnyelődési esélyének csökkenése, kevesebb nikkal megtapadása a felületen) jár a hidrogénfejlesztési hatékonyság szempontjából mind módosítatlan, mind Ni(II) -vel impregnált felületű fotokatalizátor tekintetében.

A SEM-EDS eredményekkel összhangban a CZ-t-n-90 kompozit nem tartalmaz ZnS -ot sem szfalerit sem wurtzit formában. Fő komponensei a hawleyit, cinkit, otavit és ezen kívül Zn(OH)_2 megjelenése valószínűsíthető.

A CZ-T-n9-200 és CZ-T-n9-260 katalizátorok XRD felvételei, különösen a $260\text{ }^\circ\text{C}$ -on kapott, számottevő mennyiségű elemi kén kiválását mutatja, ami jelentősen nehezíti a felvétel kiértékelését. Mindkét mintában beazonosíthatók a hawleyit és a szfalerit csúcsai, amelyek ugyan eltolódtak egymás felé, jelezve, hogy a cink- és kadmiumionok helyettesítik egymást, de ez az eltolódás csak kis mértékű.

Az enyhén savas közegből leválasztott katalizátorok közül a 200 °C-on hőkezeltnél egyértelműen szilárd oldatot kaptunk, amelynek az összetétele közel $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$, viszont a felvételen láthatók tiszta szfaleritre utaló csúcsok is, bár ezek intenzitása kicsi. Kénkiválás az XRD mérés eredményei alapján nem történt, a szerkezeti követelményeket többnyire teljesítő kompozit keletkezett. 260 °C alkalmazásakor a krisztallitméret növekedéséből és minimális kénkiválásból származó hátrányt ellensúlyozni tudja az egyértelmű Cd^{2+} , Zn^{2+} helyettesítés a rácsban és a homogén összetétel. A CZ-T-260 ábráján egy beazonosíthatatlan anyag csúcsai is jól kivehetőek. Ennek pontos meghatározáshoz további kvalitatív elemzés elengedhetetlen.

A szerkezetvizsgálati eredmények összefoglalásaként elmondható, hogy 200 °C alatt a tioszulfát bomlása alacsony egyensúlyi szulfidion-koncentrációt eredményez, ami nem elegendő a ZnS sztöchiometrikus leválasztásához. A hőmérséklet növelésével javítható a szulfidcsapadékok kitermelése, megjelenhet a hexagonális forma is, de ugyanakkor kénkiválással kell számolni, és növekszik a krisztallitméret is, ami a katalitikus hatást csökkentheti. Az elemi kén kiválásának mértéke csökkenthető, ha a közeg kémhatását enyhén savas irányba toljuk el, ami a homogén, közel ideális összetételű $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ szilárd oldat keletkezésének is kedvez.

4.2 Fotokémiai kísérletek

4.2.1 Hidrogénfejlesztés módosítatlan CdS-ZnS tartalmú kompozitokon

Kutatómunkám hosszútávú céljának tekintetében a legfontosabb információkat a fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő képessége hordozza. A bevilágítási kísérletek során kapott eredmények az előállított kompozitok értékelésének elsődleges állomásai. Valamennyi általam előállított katalizátornak vizsgáltam a hidrogénfejlesztő képességét legalább 20 órás időtartamig. Ezalatt a berendezés percenként detektálta a fejlődött H_2 mennyiségét, amiből számoltam az időegységre eső hidrogénfejlődés sebességét (RHP – rate of hydrogen production). A jobb átláthatóság kedvéért oszlopdiagram formájában csak a kísérlet kezdetétől számított 2. és 4. óra közötti átlagot ábrázolom egységnyi katalizátortömegre vonatkoztatva (4.6. ábra). Bár a $\mu\text{mol } H_2 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$ egységben megadott katalizátorhatékonyság az irodalomban megszokott forma, és jó összehasonlítást ad azonos fényforrás és geometriai elrendezés esetére (a méréseim során ezek a paraméterek nem változtak), de más kutatócsoportokkal való összehasonlításra csak a kvantumhasznosítási tényező megadása alkalmas. A nyers adatok önmagukban is egyértelmű képet adnak, de érdemes az eltérések okait az elvégzett műszeres mérések eredményeit felhasználva megmagyarázni.

A mindössze előállítási hőmérsékletben különböző – előállításkor kis mennyiségű NH_4OH -ot tartalmazó – kompozitok (CZ-t-n-90, CZ-t-n-140, CZ-t-n-170, CZ-t-n-200) hidrogénfejlesztő képességeit összehasonlítva kizárólag a CZ-t-n-200 esetében tapasztaltam mérhető eredményt. Ezen a hőmérsékleten a keletkezett csapadék összetétele közel van a $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$ képlettel jellemezhető, korábbi kutatásokban leghatékonyabbnak nyilvánított fotokatalizátoréhoz. A keletkezett kompozit szulfidban bővelkedő, benne a fémionok egymáshoz viszonyított aránya is kielégítő, viszont ez az arány az inhomogenitás következtében széles tartományban változik ($Cd^{2+}:Zn^{2+} = 1:1,3-1:2,5$). A fent felsorolt négy katalizátort tekintve ez adta a legmagasabb RHP értéket ($6550 \mu\text{mol} \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$). Az ebbe a sorozatba tartozó, 90 °C hőmérséklet felett készített minták (CZ-t-n-140, CZ-t-n-170) szinte teljes egészében CdS-ből álltak. A bevilágításuk során hidrogéngáz keletkezése nem volt tapasztalható, hiszen a tiszta CdS vezetési sávjának standard redoxpotenciálja nem eléggé negatív a H^+ redukálásához. A CZ-t-n-90 az előzőekhez képest rendkívül eltérő összetétellel bír, módosítatlanul mégsem alkalmas H_2S bontására. A kitermelt anyag kb. 95%-a ZnO és $Zn(OH)_2$, melyek a nagy tiltottsáv-szélességnek köszönhetően nem nyelik el a látható fényt, de jelenlétük gátolja a CdS-dús hatékony szemcsék gerjeszthetőségét. Némileg bizakodásra ad okot ennek

ellenére a főtömegben szétszórtan megfigyelhető szemcsék jelenléte, melyek megközelítőleg $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ összetételűek. Kérdésként merül fel, hogy milyen előállítási körülmény módosításával lenne növelhető a csapadék $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ tartalma, valamint az, hogy hogyan választható el a $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ -tól, hogy a beérkező fotonok látható tartományba eső fény által gerjeszthető felületen fejtsék ki hatásukat.

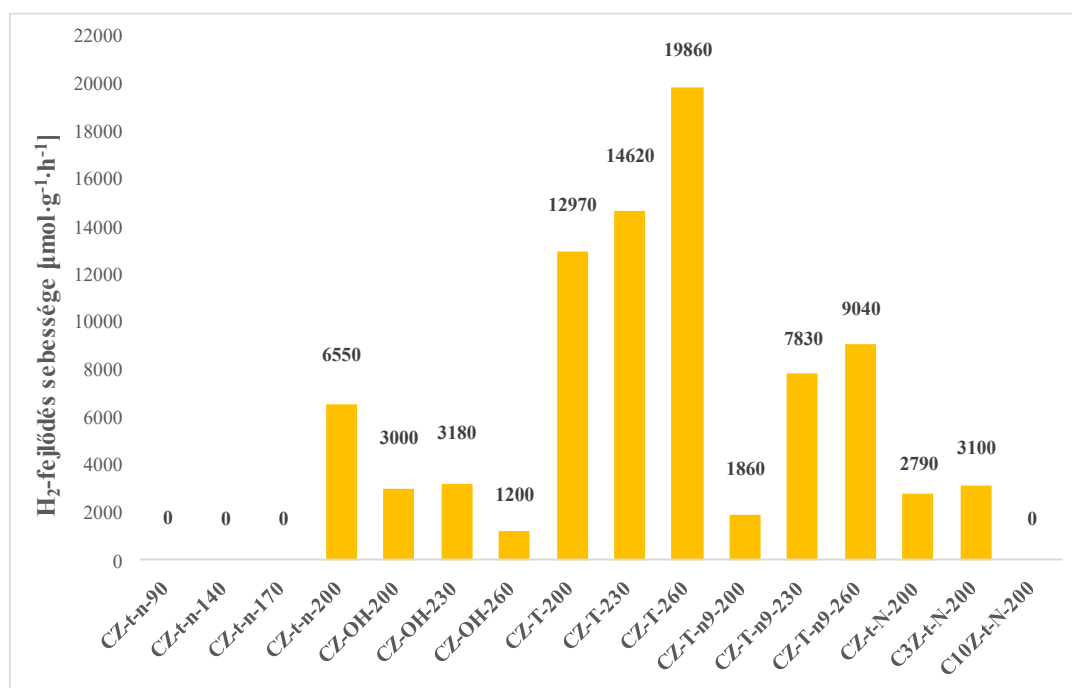
Az eredményekből egyértelműen következtethettem arra, hogy a további előállítások során $200\text{ }^\circ\text{C}$ feletti hőkezelést célszerű alkalmazni. A kémhatást tekintve háromféle reakcióelegy közül kettőnél – a gyengén savasnál és a gyengén lúgosnál – az előállítás hőmérsékletének emelésével javult a H_2 -fejlesztő képesség. A lúgosító anyagot és komplexképzőt sem tartalmazó CZ-T-200, CZ-T-230, CZ-T-260 minták kiemelkedő (CZ-T-260-nál $19860\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) fotokatalitikus aktivitása összhangban áll a szerkezetvizsgálatokból megállapított tulajdonságokkal. $260\text{ }^\circ\text{C}$ -on homogén, $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ összetételű, számottevő szennyezőt nem tartalmazó szilárd oldat keletkezett, mely elérte, sőt meghaladta az irodalomban közölt, segédkatalizátorokkal nem módosított, Na_2S -dal leválasztott $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ -ok hidrogénfejlesztési sebességét.

Az ammónia/ammónium-szulfáttal pufferált, 9-es kiindulási pH esetén kapott kompozitokat tekintve a $230\text{ }^\circ\text{C}$ -on leválasztott, homogén, megfelelő fémion arányú, nagyrészt szulfidos fotokatalizátor aktivitása nem sokkal maradt alul az ugyanolyan körülmények között, $260\text{ }^\circ\text{C}$ -on előállítottéhoz képest. A jelenség az összetétellel magyarázható, hiszen a CZ-T-n9-260 tömegében jelentős mennyiségű elemi kén jelent meg. A kén káros, aktív centrumokat árnyékoló hatását a kedvezőbb $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ arány sem ellensúlyozta.

Az ammónia mennyiségének csapadékösszetételre, fotokatalitikus aktivitásra vonatkozó hatását is sikerült feltárnom. A CZ-T-200, CZ-t-n-200 és CZ-t-N-200 eredményeiből megállapítható, hogy az ammóniatartalom csökkentésével emelkedik a fotokatalitikus H_2S bontási képesség. Erre világít rá, hogy az NH_4OH -oldat hozzáadásának teljes mellőzése esetén kaptam a legjobb fotokatalizátort (CZ-T-200, $12970\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). A CZ-t-n-200 már csak alig több, mint fele akkora ($6550\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), míg a megemelt mennyiségű ammóniával előállított CZ-t-N-200 lényegesen alacsonyabb hatékonysággal ($2790\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) rendelkezett. Az utóbbi minta erős narancssárga színe és a diffúz reflexió mérésből kapott kis BG magas CdS tartalomra utalt. Ennek hátterében a $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ komplex igen jó stabilitásának és a $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ alacsony bomlási sebességének együttes hatása állhat, így a helyzeten a tizenötszörös tioszulfát-felesleg sem tudott változtatni.

A közeg kémhatásának NaOH alkalmazásával lúgos irányba történő eltolása 230 °C felett kedvező eredményt hozott a fémion-arányt tekintve. A keletkező termékek 200 és 230 °C-on viszont nagyrészt nem szulfid, hanem hidroxidcsapadékok, ennek köszönhető a bevilágítási kísérletek során mutatott mérsékelt aktivitás. A CZ-OH-260 összetételét tekintve jó paraméterekkel bír, mégsem mutat kiemelkedő fotokatalitikus eredményt. A jelenség magyarázatára az előállítás magas hőmérséklete miatt bekövetkező krisztallitméret-növekedés, egyúttal fajlagos felület csökkenés tűnik kézenfekvőnek.

Végül a két, előállításkor emelt mennyiségben bemért cinket tartalmazó kompozit H₂-termelési eredményeit mutatom be. Háromszorosra növelt Zn²⁺ hatására a képződő katalizátor kadmiumhoz képest kétszer annyi cinket tartalmazott, mely a magas kadmiumtartalomhoz hasonlóan csökkent fotoaktivitást eredményezett a C3Z-t-N-200 esetében. Ennek egyik oka jól látható a SEM felvételeken (4.3. ábra), amelyen szembetűnő, hogy a Zn-dús gömbök leárnyékolják a hatékonyabb CdS-dús szemcséket. A C10Z-t-N-200-ról ez még inkább elmondható, hiszen ennél semmilyen gázfejlődés nem volt érzékelhető az ötszörös cinktartalom következtében.



4.6. ábra. A módosítatlan katalizátorok RHP értékei, amelyeket 0,13 M Na₂S-ot és 0,18 M Na₂SO₃-ot tartalmazó oldat látható fényű bevilágításával mértem

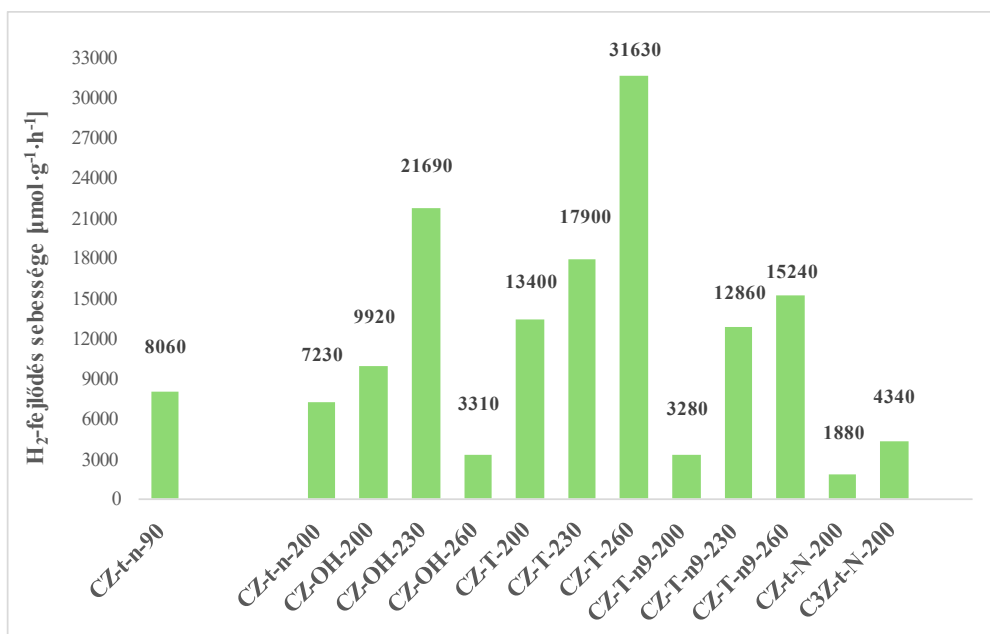
4.2.2 H₂-fejlesztés Ni(II)-vel módosított katalizátorokon

Nikkel(II) impregnálásával történő felületmódosítás az esetek döntő többségében javulást eredményezett a katalizátorok hidrogénfejlesztő hatékonyságában a módosítatlan alapkatalizátorhoz képest. A segédkatalizátor alkalmazását követő magasabb RHP érték azonban nincs korrelációban az alapkatalizátorok aktivitásával. Ez kutatócsoportunk korábbi eredményeinél is megfigyelhető volt. Ennek figyelembevételével nemcsak a legjobb katalizátort módosítottam, hanem tizenhárom mintát – köztük kevésbé hatékonyakat is – impregnáltam nikkellel (elnevezés után „Ni” jelölés, 4.7. ábra).

A felületmódosítás utáni fotokatalitikus aktivitásokat összehasonlítva a módosítatlan katalizátorok H₂-fejlesztő sebességével, megfigyelhető, hogy a hidroxidos, oxidos formában keletkezett kompozitok (CZ-t-n-90, CZ-OH-200, CZ-OH-230) bevilágítási eredményei nagyobb mértékű javulást mutattak. Ennek oka az lehet, hogy a Ni(OH)₂ formában megtalálható nikkellel(II) beépülése könnyebb, ha az alapkomplex is hidroxidtartalmú, ezáltal erősebb a Ni(OH)₂ és a katalizátor közötti kötőerő.

Az elnevezésükben „n9” jelölést tartalmazó fotokatalizátoroknál a nikkellel(II) adszorpcióját követően szinte azonos mértékű hatékonyságemelkedés következett be, ugyanakkor érdemes megjegyezni, hogy az abszolút aktivitás tekintetében magasabb hőmérsékleten kezelt CZ-T-n9-230 és CZ-T-n9-260 jóval magasabb értéket képviseltek a CZ-T-n9-200-hoz képest.

A segédkatalizátor nélkül legjobb, ammóniamentes CZ-T-200, -230, -260 kompozitok aktivitása eltérő mértékben, de még tovább emelkedett. Ebből a csoportból került ki az összes előállított mintát tekintve legeredményesebb CZ-T-260-Ni, mely az impregnálást követően mintegy 31630 μmol·g⁻¹·h⁻¹ hidrogénfejlesztő képességgel rendelkezett, ami már csak kb. 20%-kal kevesebb, mint a kutatócsoportunkban Na₂S-dal előállított leghatékonyabb katalizátor aktivitása.



4.7. ábra 1% (n/n) Ni(II)-ionokkal módosított katalizátorok RHP értékei, amelyeket 0,13 M Na₂S-ot és 0,18 M Na₂SO₃-ot tartalmazó oldat látható fényű bevilágításával mértem

A téma irodalmában található más eredményekkel történő összehasonlításhoz elengedhetetlen az egységnyi katalizátortömegre eső óránkénti hidrogénmennyiség mellett a kvantumhasznosítási tényező közlése is. A legmagasabb értéket mutató, nikkelmódosított CZ-T-260-Ni esetén a belső kvantumhasznosítási tényező (iQE) 8,75%, míg a külső kvantumhasznosítási tényező (eQE) 4,12% (6000 K színhőmérsékletű látható LED-del mérve). A többi fotokatalizátornál $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ egységben megadott H₂-fejlesztés az azonos geometriai elrendezés miatt arányos a kvantumhasznosítási tényezővel. Ezeket az értékeket a kutatócsoportban korábban trioxaláto-ferrát(III)-oldattal elvégzett aktinometrálas eredményéből számoltuk, mely a mérés során is alkalmazott geometriai körülmények között használt LED fényforrásnál 30,74 mmol reaktorra eső foton óránként.

5 Összefoglalás

Munkám során CdS-ZnS tartalmú fotokatalizátorok előállítását valósítottam meg különböző körülmények között, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ termikus bontásával, mellőzve Na_2S alkalmazását.

Tizenhat különböző módosítatlan katalizátort állítottam elő, amely során változtattam a hőkezelés hőmérsékletét, a komplexképző NH_3 mennyiségét, a reakcióelegy közegét gyengén savastól erősen lúgosig és a kiinduláskor alkalmazott $\text{Cd}^{2+}:\text{Zn}^{2+}$ arányt. Az elkészített kompozitok szerkezetéről DRS, SEM-EDS és XRD vizsgálatokból nyertem információt. A szerkezetvizsgálati eredmények alapján megállapítottam, hogy $200\text{ }^\circ\text{C}$ alatt a nátrium-tioszulfát bomlása alacsony egyensúlyi szulfidion-koncentrációt eredményez, ami nem elegendő a ZnS sztöchiometrikus leválasztásához. Magasabb hőmérséklet alkalmazásával a szulfidcsapadékok kitermelése javítható, emellett megjelenik a CdS hexagonális formája, a greenokit is, de ugyanakkor növekszik a krisztallitméret, amely csökkentheti a katalitikus hatást. A leválasztott csapadékok többsége inhomogén összetételű, de az előállítási paraméterek speciális megválasztásával, az ammónia mennyiségének lecsökkentésével a fémionok egyenletes eloszlása is kivitelezhető lehet.

Vizsgáltam az összes általam előállított módosítatlan és tizenhárom utólag nikkel(II)-ionokkal impregnált kompozit fotokatalitikus hidrogénfejlesztő hatékonyságát is. Ehhez $0,13\text{ M}$ Na_2S -ot és $0,18\text{ M}$ Na_2SO_3 -ot tartalmazó vizes oldatot világítottam be látható fényű LED-del. Következtetésként elmondható, hogy a nikkel(II)-ionokkal nem felületmódosított katalizátorok közül hidrogéntermelésre az enyhén savas közegből, $260\text{ }^\circ\text{C}$ -on leválasztott, 1:1-es kadmium:cink anyagmennyiség-arányt leginkább közelítő minta a legalkalmasabb. Nikkelmódosítás hatására általában növekedett a fotokatalitikus teljesítmény, ami a NaOH-dal lúgosított közegből kapott katalizátorok esetében volt a legszembetűnőbb. A nagyobb mértékű javulás oka feltételezhetően az, hogy a hidroxid-tartalmú fotokatalizátorok felületére könnyebben épül be a Ni^{2+} , ezáltal jobb kontaktus alakul ki a katalizátorfelület és a nikkel(II)-ionok között. A legnagyobb hatékonyságot ennek ellenére a CZ-T-260-Ni mintánál értem el, ahol a belső kvantumhasznosítási tényező meghaladta a 8%-ot.

A kutatás során megvalósítottam a $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ összetételű fotokatalizátorok előállítását Na_2S prekursor alkalmazásának mellőzésével, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ termikus bomlását kihasználva. Munkánk sikerrel zárult, hiszen egy könnyebben kezelhető, tárolási körülményekre sokkal kevésbé érzékeny szulfidforrás felhasználásával alkottunk nagy hatékonyságú katalizátort, mely korábban csak nátrium-szulfid alkalmazásával volt kivitelezhető.

6 Irodalomjegyzék

1. Holechek, J.L.; Geli, H.M.E.; Sawalbah, M.N.; Valdez, R. A Global Assessment: Can Renewable Energy Replace Fossil Fuels by 2050? *Sustainability* 2022, *14*, 4792 doi.10.3390/su14084792.
2. WALLACE, J.; WARD, C. Hydrogen as a fuel. *Int J Hydrogen Energy* 1983, *8*, 255–268 doi.10.1016/0360-3199(83)90136-2.
3. Lee, S.; Sardesai, A. Liquid phase methanol and dimethyl ether synthesis from syngas. *Top Catal* 2005, *32*, 197–207 doi.10.1007/s11244-005-2891-8.
4. Anstrom, J.R. Hydrogen as a fuel in transportation. In *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*; Elsevier, 2014; pp. 499–524.
5. Faye, O.; Szpunar, J.; Eduok, U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. *Int J Hydrogen Energy* 2022, *47*, 13771–13802 doi.10.1016/j.ijhydene.2022.02.112.
6. Kulcsár, B. Települési villamos energia önellátás meghatározásának módszerei. *International Journal of Engineering and Management Sciences* 2018, *3*.
7. Khudenko, B.M.; Gitman, G.M.; Wechsler, T.E.P. Oxygen Based Claus Process for Recovery of Sulfur from H₂S Gases. *Journal of Environmental Engineering* 1993, *119*, 1233–1251 doi.10.1061/(ASCE)0733-9372(1993)119:6(1233).
8. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley, 2003; ISBN 9783527303854.
9. Tamirat, A.G.; Rick, J.; Dubale, A.A.; Su, W.-N.; Hwang, B.-J. Using hematite for photoelectrochemical water splitting: a review of current progress and challenges. *Nanoscale Horiz* 2016, *1*, 243–267 doi.10.1039/C5NH00098J.
10. Páll, B. Impregnálással történő felületmódosítás hatása a Cd_xZn_{1-x}S fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő hatékonyságára, Pannon Egyetem: Veszprém, 2022.
11. Huang, F.; Yan, A.; Zhao, H. Influences of Doping on Photocatalytic Properties of TiO₂ Photocatalyst. In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*; InTech, 2016.
12. Páll, B.; Mersel, M.-A.; Pekker, P.; Makó, É.; Vágvölgyi, V.; Németh, M.; Pap, J.S.; Fodor, L.; Horváth, O. Photocatalytic H₂ Production by Visible Light on Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Photocatalysts Modified with Ni(OH)₂ by Impregnation Method. *Int J Mol Sci* 2023, *24*, 9802 doi.10.3390/ijms24129802.
13. 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_{0.25}Zn_{0.75}S Photocatalysts. *Catalysts* 2021, *11*, 1534 doi.10.3390/catal11121534.
14. FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* 1972, *238*, 37–38 doi.10.1038/238037a0.
15. Khan, K.; Tao, X.; Shi, M.; Zeng, B.; Feng, Z.; Li, C.; Li, R. Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production on Cd_{0.5}Zn_{0.5}S Nanorods with an Apparent Quantum Efficiency Exceeding 80%. *Adv Funct Mater* 2020, *30* doi.10.1002/adfm.202003731.

16. Huang, H.-B.; Fang, Z.-B.; Yu, K.; Lü, J.; Cao, R. Visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution over CdZnS nanocrystal solid solutions: interplay of twin structures, sulfur vacancies and sacrificial agents. *J Mater Chem A Mater* 2020, 8, 3882–3891 doi.10.1039/C9TA13836F.
17. Highfield, J. Advances and Recent Trends in Heterogeneous Photo(Electro)-Catalysis for Solar Fuels and Chemicals. *Molecules* 2015, 20, 6739–6793 doi.10.3390/molecules20046739.
18. Kohtani, S.; Yoshioka, E.; Miyabe, H. Photocatalytic Hydrogenation on Semiconductor Particles. In *Hydrogenation*; InTech, 2012.
19. Dezső, D. *Elektrokémiai táblázatok*; Műszaki Könyvkiadó: Budapest, 1979;
20. del Valle, F.; Ishikawa, A.; Domen, K.; Villoria de la Mano, J.A.; Sánchez-Sánchez, M.C.; González, I.D.; Herreras, S.; Mota, N.; Rivas, M.E.; Álvarez Galván, M.C. Influence of Zn concentration in the activity of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions for water splitting under visible light. *Catal Today* 2009, 143, 51–56 doi.10.1016/j.cattod.2008.09.024.
21. Wang, Y.; Wu, J.; Zheng, J.; Xu, R. Highly active Zn_xCd_{1-x}S photocatalysts containing earth abundant elements only for H₂ production from water under visible light. *Catal Sci Technol* 2011, 1, 940 doi.10.1039/c1cy00143d.
22. Zu, S.; Wang, Z.; Liu, B.; Fan, X.; Qian, G. Synthesis of nano-Cd_xZn_{1-x}S by precipitate-hydrothermal method and its photocatalytic activities. *J Alloys Compd* 2009, 476, 689–692 doi.10.1016/j.jallcom.2008.09.115.
23. Zhong, W.; Huang, X.; Xu, Y.; Yu, H. One-step facile synthesis and high H₂-evolution activity of suspensible Cd_xZn_{1-x}S nanocrystal photocatalysts in a S²⁻/SO₃²⁻ system. *Nanoscale* 2018, 10, 19418–19426 doi.10.1039/C8NR06883F.
24. Liu, M.; Jing, D.; Zhou, Z.; Guo, L. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation. *Nat Commun* 2013, 4, 2278 doi.10.1038/ncomms3278.
25. Yao, L.; Wei, D.; Ni, Y.; Yan, D.; Hu, C. Surface localization of CdZnS quantum dots onto 2D g-C₃N₄ ultrathin microribbons: Highly efficient visible light-induced H₂-generation. *Nano Energy* 2016, 26, 248–256 doi.10.1016/j.nanoen.2016.05.031.
26. Wang, J.; Li, B.; Chen, J.; Li, L.; Zhao, J.; Zhu, Z. Hierarchical assemblies of Cd_xZn_{1-x}S complex architectures and their enhanced visible-light photocatalytic activities for H₂-production. *J Alloys Compd* 2013, 578, 571–576 doi.10.1016/j.jallcom.2013.07.013.
27. Kundu, J.; Mal, D.D.; Pradhan, D. Single-step solvothermal synthesis of highly uniform Cd_xZn_{1-x}S nanospheres for improved visible light photocatalytic hydrogen generation. *Inorg Chem Front* 2021, 8, 3055–3065 doi.10.1039/D0QI00531B.
28. Liu, M.; Jing, D.; Zhou, Z.; Guo, L. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation. *Nat Commun* 2013, 4, 2278 doi.10.1038/ncomms3278.
29. Pryor, W.A. The Kinetics of the Disproportionation of Sodium Thiosulfate to Sodium Sulfide and Sulfate. *J Am Chem Soc* 1960, 82, 4794–4797 doi.10.1021/ja01503a010.
30. Zhang, Y.C.; Qiao, T.; Ya Hu, X. A simple hydrothermal route to nanocrystalline CuS. *J Cryst Growth* 2004, 268, 64–70 doi.10.1016/j.jcrysgro.2004.04.118.

31. Kuchmii, S.Ya.; Korzhak, A. V.; Raevskaya, A.E.; Kryukov, A.I. Catalysis of the Sodium Sulfide Reduction of Methylviologene by CuS Nanoparticles. *Theoretical and Experimental Chemistry* 2001, 37, 36–41 doi.10.1023/A:1010465823376.
32. Kaur, M.; Nagaraja, C.M. Template-Free Synthesis of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ Nanocrystals with Tunable Band Structure for Efficient Water Splitting and Reduction of Nitroaromatics in Water. *ACS Sustain Chem Eng* 2017, 5, 4293–4303 doi.10.1021/acssuschemeng.7b00325.
33. Kubelka, P. New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part II: Nonhomogeneous Layers*. *J Opt Soc Am* 1954, 44, 330 doi.10.1364/JOSA.44.000330.
34. Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *physica status solidi (b)* 1966, 15, 627–637 doi.10.1002/pssb.19660150224.
35. Gong, B.; Lu, Y.; Wu, P.; Huang, Z.; Zhu, Y.; Dang, Z.; Zhu, N.; Lu, G.; Huang, J. Enhanced photocatalytic activity over $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ with stacking fault structure combined with Cu^{2+} modified carbon nanotubes. *Appl Surf Sci* 2016, 365, 280–290 doi.10.1016/j.apsusc.2015.12.239.
36. Liu, M.; Jing, D.; Zhou, Z.; Guo, L. Twin-induced one-dimensional homojunctions yield high quantum efficiency for solar hydrogen generation. *Nat Commun* 2013, 4, 2278 doi.10.1038/ncomms3278.
37. Sillen, L.G. *Stability Constants of Metal Ion Complexes, Part I: Inorganic Ligands, Special Publication (RSC)*; 17th ed.; Chemical Society: London, 1964;
38. Martell, A.E. *Stability Constants of Metal Ion Complexes, Part II: Organic Ligands, Special Publication (RSC)*; 17th ed.; Chemical Society: London, 1964;

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőm Dr. Fodor Lajos Tanár Úr felé, aki áldozatos munkájával, szakmai segítségével segítette dolgozatom elkészülését. Köszönettel tartozom Dr. Kristófné Dr. Makó Évának az XRD mérések elvégzéséért, valamint Dr. Jakab Miklósnak a SEM-EDS vizsgálatokért. Segítségük nélkül ez a dolgozat nem készülhetett volna el. Továbbá szeretném köszönetemet kifejezni a TKP2021-NKTA-21 és a PA-SZR-ösztöndíj-0237/2023 azonosító számú projekteken keresztül nyújtott anyagi támogatásokért.