



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2024.**



**Átmeneti fémekkel módosított $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ fotokatalizátor
hidrogénfejlesztő hatékonyságának vizsgálata**

Készítette: Gulyás Ferenc (III. éves vegyészmérnök hallgató)

Témavezető: Dr. Fodor Lajos

Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Környezeti és Szervetlen
Fotokémia Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024. november 6.

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	3
2	Irodalmi áttekintés.....	4
2.1	Fotokatalízis elve	5
2.2	Fotokatalízis alkalmazása	7
2.3	Hidrogén fejlesztés hatékonyságát befolyásoló tényezők.....	7
2.3.1	Lebontandó oldat és katalizátor	7
2.3.2	Előállítási paraméterek	8
2.3.3	Fémmódosítás alkalmazása	10
2.3.4	Üzemeltetési paraméterek, mérőszámok.....	13
3	Kísérleti rész.....	15
3.1	Felhasznált anyagok	15
3.2	Kísérleti módszerek	15
3.2.1	Diffúz reflexiós vizsgálat.....	15
3.2.2	TEM vizsgálat	16
3.2.3	SEM vizsgálat	16
3.2.4	ICP vizsgálat	16
3.2.5	Röntgen vizsgálat	16
3.2.6	Fotokémiai kísérletek.....	17
3.3	Katalizátorok előállítása	19
4	Eredmények.....	21
4.1	Hőkezelés vizsgálata	21
4.2	Fémmódosítás 1% fémionnal.....	22
4.2.1	Mn(II)-módosítás	23
4.2.2	Co(II)-módosítás.....	24
4.2.3	Ni(II)-módosítás	27
4.3	Optimális fémmennyiség meghatározása	28
4.4	Kettős segédkatalizátor alkalmazása	30
4.5	Fotokémiai kísérletek konklúziója	32
4.6	Katalizátorok szerkezeti jellemzése	34
4.6.1	XRD felvételek.....	34
4.6.2	Diffúz reflexiós színeképek.....	36
4.7	TEM	37
4.8	SEM	39
5	Összefoglalás	40
6	Irodalomjegyzék	42

1 Bevezetés

A globális éghajlatváltozás és az energiahiány miatt napjainkban egyre nagyobb figyelmet fordítanak környezetbarát energiaforrások felfedezésére és kihasználására. Kézzelfogható megoldást jelenthet a napenergia, mivel az emberiség energiaszükségletének többszöröse érkezik a Földre napsugárzás formájában. Azonban az így termelt energia hatékony tárolása még nem megoldott. Másik ígéretesnek tűnő energiahordozó a hidrogén. Előnyei közé tartozik, hogy elégetése során nem keletkezik CO_2 , illetve a többi fosszilis energiahordozóhoz képest jelentősen nagyobb energiasűrűséggel rendelkezik. Egy kilogramm hidrogén (119,9 MJ/kg) elégetésével kétszer annyi energiához jutunk, mintha ugyanennyi metánt (50 MJ/kg) használnánk. Ez megegyezik három kilogramm dízel (42,5 MJ/kg) és hat kilogramm metanol (18,1 MJ/kg) elégetése során nyert energiával [1].

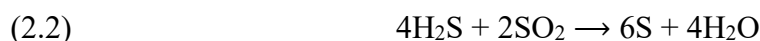
Kihívást jelent, a hidrogéngáz környezetbarát előállítás. A leggyakrabban alkalmazott eljárás az elektrolízis, amelynek hatásfoka nem kedvező ipari alkalmazás esetén. Az előbbi két energiaforrás előnyeinek kombinálására megoldást jelent a heterogén fotokatalízis, aminek a segítségével napenergia felhasználásával állítható elő hidrogéngáz. Lebontandó anyagként használhatunk vizet, savakat, vagy akár szerves szennyezőanyagokat is, azonban ezeknek a módszereknek a hatékonysága még mindig nem elegendő ipari felhasználáshoz. Ha azonban H_2S -t, vagy annak bázikus oldatát használjuk, sokkal jobb eredményeket érhetünk el.

Kőolajfinomítás során keletkező, mérgező és környezetkárosító hatású H_2S bontásával nagy hatékonyságú hidrogéntermelés érhető el. Erre a célra a szulfid típusú katalizátorok a legjobbak, különösen a ZnS , CdS alapú katalizátorok. Hatékonyságukat sok dolog befolyásolja. A $\text{ZnS}:\text{CdS}$ arány nagymértékben meghatározó, de tovább növelhető a termelés hőkezeléssel, komplexképző alkalmazásával és fémmódosítással. Fémmódosítások közül is nagy különbségek fedezhetők fel az egyes fémek között.

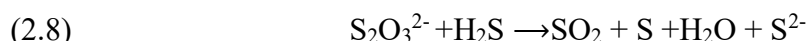
Munkám során célom a lehető leghatékonyabb H_2S bontására alkalmas katalizátort előállítása volt. Ezt különböző előállítási paraméterek változtatásával, és a kapott katalizátorok vizsgálatával hajtottam végre.

2 Irodalmi áttekintés

A H_2S a kőolajfinomítás egyik mellékterméke, az olaj kén tartalmának eltávolításakor keletkezik. Feldolgozása jelenleg Claus-eljárással történik [2]. A művelet során H_2S -ből elemi ként állítanak elő, és melléktermékként a H_2S H-tartalmából víz keletkezik.

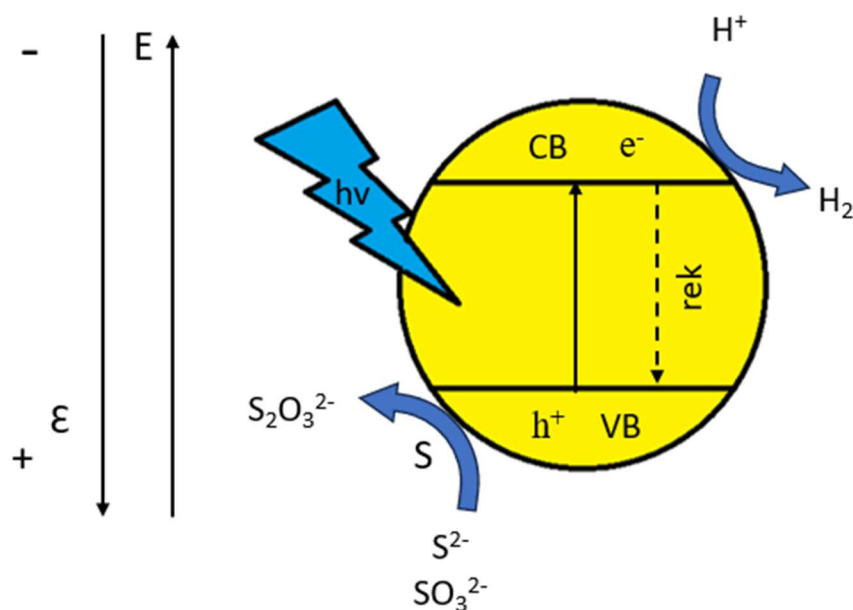


A reakció célja a kén kinyerése, amit később más vegyipari műveleteknél, például kénsavgyártásnál, vagy vulkanizálásnál lehet felhasználni. Azonban a megnövekedett energiaszükségletek miatt egyre nagyobb hangsúlyt kap a H_2S eddig figyelmen kívül hagyott hidrogén tartalmának a kiaknázása is. Ezen kívül hátránnyként említhető a Claus-eljárás nagy energiaigénye. Bár a reakció erősen exoterm, így a katalitikus fázisban önfenntartó, beindításához 850°C hőmérséklet szükséges. A fotokatalízist alkalmazó technológia megoldást kínál mindkét problémára. Fotokémiai reakciókról lévén szó, a szükséges energiát a Naptól nyerjük, nincs szükség egyéb energiaforrásra. Legfontosabb előnye azonban, hogy a bontás során elemi kén mellett elemi hidrogént is kapunk. A gáz halmazállapotban lévő H_2S -ot NaOH -dal reagáltatjuk (2.4), így Na_2S keletkezik. Az így kapott Na_2S vizes oldatából fotokatalizátor segítségével nagy hatékonysággal tudunk hidrogéngázt előállítani (2.5). A folyamat során kén is keletkezik, ami a katalizátor felületén válik ki, csökkentve a reakció hatékonyságát és károsítva a katalizátort (2.6). Ennek elkerülése érdekében SO_3^{2-} -ot kell feleslegben hozzáadnunk a kiindulási oldathoz, hogy vízoldható formában tartsa a keletkező ként (2.7). A keletkező tioszulfátból elemi kén kinyerhető (2.8), így a vegyipar számára fontos kén változatlanul megmarad, és a H_2 -t is fel tudjuk használni.



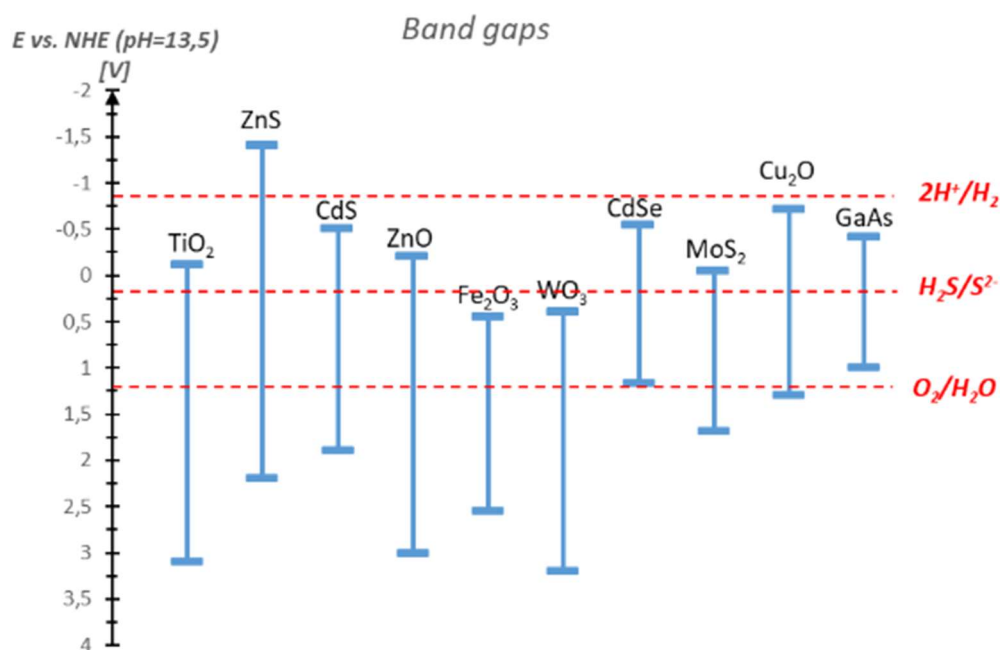
2.1 Fotokatalízis elve

Az irodalomban fotokatalízisnek (helyesebben fotoindukált katalízisnek) nevezzük azt a folyamatot, amely során egy anyag (fotokatalizátor) UV, Vis vagy IR sugárzás következtében válik katalitikus hatásúvá, és segítségével akár termodinamikailag nem kedvezményezett reakciók is lejátszódhatnak. A katalizátor részecskéinek elektronjai fény hatására a vegyértéksávból a vezetési sávba ugranak. A gerjesztett elektron helyén egy elektronhiányos állapot alakul ki, amit lyuknak hívunk, jelölése h_{VB}^+ (2-1. ábra) Az így létrejövő elektron-lyuk pár lesz majd képes részt venni a reakciókban (2.9).



2-1. ábra. Fotokatalizátor működési elve Na_2S -ből történő H_2 fejlesztés példáján bemutatva

A fotokatalizátorok fontos tulajdonsága a tiltott sáv szélessége, ami alatt a vegyértéksáv és a vezetési sáv közti „távolságot” értjük (2-2. ábra). Nagyságát eV-ban adjuk meg. Minél szélesebb a tiltott sáv, annál alacsonyabb hullámhosszúságú, azaz nagyobb energiájú, fény képes beindítani a reakciót. Gyakorlatban ez azt jelenti, hogy kisebb sávszélességű katalizátor jobban használható a látható fény spektrumában, míg a nagy sávszélességű katalizátorok UV fényben működnek hatékonyan.



2-2. ábra. Különböző fotokatalizátorok tiltott sáv szélessége és vezetési sávjuk redukciós potenciálja [3].

A reakcióhoz választott katalizátor vezetési sávjának a megfelelő redukciós potenciállal is rendelkeznie kell gerjesztett állapotban, hogy a reakció sikeresen lejátszódhasson. A szükséges értéket a Nernst-egyenlettel számíthatjuk ki. Fontos figyelembe vennünk a reakcióközeg pH-ját is.

$$pH = 13,5; \quad n = 2; \quad T = 298 \text{ K}$$

$$(2.10) \quad E = E_{\text{red}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \right) = E_{\text{red}} - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \log \left(\frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \right) \cdot \frac{1}{\log(e)} =$$

$$= E_{\text{red}} - \frac{0,059}{n} \cdot 2 \text{ pH} = 0 - 0,059 \cdot 13,5 = -0,8 \text{ V}$$

A katalízis hatásfokát gátolja az úgynevezett rekombináció, aminek hatására az elektronok és a lyukak a katalizátor belsejében vagy a felületén egymással reagálva semlegesítődnek. Ennek megakadályozására több módszer létezik, de mindegyik lényege vagy az elektronok csapdázása, vagy a lyukak befogása. Ez gyakorlatban azt jelenti, hogy az elektront, vagy a lyukat térben elmozdítjuk, megnövelve a távolságot közöttük. Ezt elérhetjük hőkezeléssel, felületi módosítással, dópolással, illetve segédkatalizátor alkalmazásával.

Megkülönböztetünk heterogén és homogén fotokatalízist a katalizátor és a reaktáns fázisa alapján. A való életben a legtöbb feladatra szilárd fotokatalizátort használnak, míg a reaktáns gáz vagy folyadék. Ebben a dolgozatban a heterogén fotokatalízist vizsgáljuk, tehát a katalizátor és a lebontandó anyag különböző fázisú.

2.2 Fotokatalízis alkalmazása

A fotokatalízis jelenségét már az 1900-as évek elején is megfigyelték, azonban az első jelentősebb felfedezésre 1972-ig várni kellett. Ekkor ismerte fel Keinchi Honda és Akira Fujishima a TiO_2 fotokatalitikus tulajdonságát, és platina elektróda segítségével UV fény hatására víz bontásával állítottak elő hidrogént [4]. Azóta egy új megújuló energiaforrás, a napenergiával fejlesztett H_2 költséghatékony előállítása céljából folyik a verseny. A folyamatos kutatások eredményeként végül sikerült a látható fényt hasznosító vékony TiO_2 réteget is létrehozni. 2009-ben szintén egy a látható fényt használó katalizátor típust fedeztek fel a grafitos szén-nitrid formájában. A grafitos szén-nitrid egy polimer, amiből különböző nanoszerkezetek állíthatók elő, a korszak egyik legfelkapottabb kutatási témája volt. Kedvező tulajdonságai ellenére hatásfoka alacsony a rendkívül magas rekombináció miatt. Napjainkban egyre több kutatás irányul a technológia ipari szintű felhasználására. A megfelelő hatékonyságú és élettartamú katalizátor kifejlesztése mellett fontos az optimális üzemeltetési paraméterek megismerése és nagymértékű hidrogéntermelésre alkalmas reaktor kifejlesztése. Eddigi becslések szerint 10%-os STH-val (2.13 egyenlet) rendelkező, legalább 10 évig stabil katalizátorokkal lehetséges napenergia segítségével olcsó zöld hidrogént előállítani. [5,6] A fotokatalízis felhasználási lehetőségei azonban nem merülnek ki a vízbontásban. Mivel fotokatalízis segítségével erősen oxidáló hatású gyököket például hidroxilgyököt ($\text{OH}\cdot$), vagy szuperoxid-gyökaniont ($\text{O}_2^{\cdot-}$) lehet létrehozni, szerves vegyületek lebontására is alkalmas a módszer. Ezt szennyvíztisztításban, öntisztuló felületek előállításában is fel lehet használni. De újabb kutatások bemutatták, hogy CO_2 redukciójára és abból CO vagy szerves vegyületek előállítására is alkalmas a heterogén fotokatalízis [7,8].

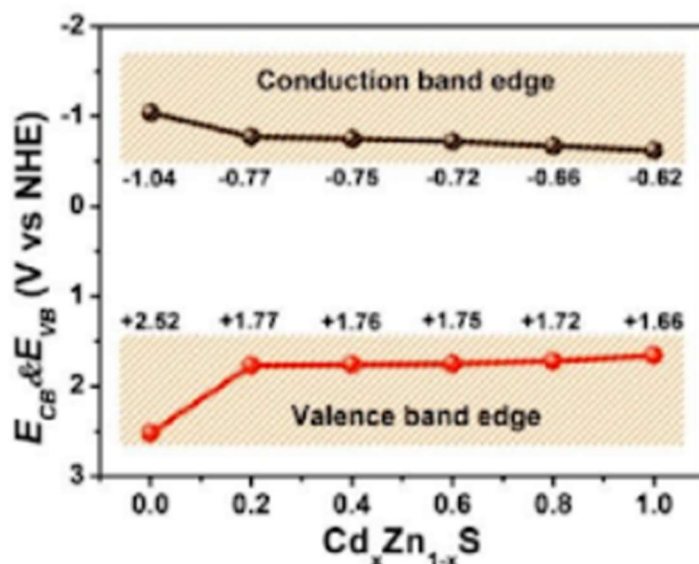
2.3 Hidrogén fejlesztés hatékonyságát befolyásoló tényezők

2.3.1 Lebontandó oldat és katalizátor

Ahhoz, hogy ipari mértékben is alkalmazható legyen a heterogén fotokatalízis figyelembe kell venni az összes hatékonyságot befolyásoló tényezőt. Ezek közül első a kiválasztott lebontandó reagens, hiszen különböző anyagok különböző katalizátort igényelnek a hatékony lebontáshoz. Víz helyett érdemes valamilyen „lyukbefogó” vegyületet alkalmazni. [9] Ilyen módon csökkenthető a szükséges tiltott sáv szélesség, valamint oxidációs oldalról is értékes termék nyerhető ki. Erre a célra általában egyszerűbb szerves vegyületeket alkalmaznak, például metanolt vagy glicerint. Szervetlen vegyületek közül a H_2S és annak bázikus oldatai

használatosak, hiszen nagy mennyiségben megtalálhatóak ipari környezetben. Lebontásuk a (2.5) és a (2.6) egyenleteknek megfelelően történik.

Az alkalmazni kívánt áldozati reagens kiválasztása után a legfontosabb a megfelelő katalizátor szintézise. Na_2S vizes oldatának bontására a leghatékonyabbnak a szulfid-típusú katalizátorok bizonyultak. Ezek közül is a legnépszerűbb a ZnS , és CdS katalizátorok alkalmazása. A tiszta CdS katalizátor használatának a hátránya, hogy vezetési sávjának potenciálja nem kellően negatív H_2 erősen lúgos közegben történő fejlesztéséhez. Tiltott sávjának szélessége azonban elég alacsony ahhoz, hogy a látható fény hatására is képes legyen fotokatalizátorként működni. Hátránya még, hogy savas vagy semleges közegben fotokorrózióra hajlamos, így hosszú távú használata nem lehetséges. A tiszta ZnS katalizátor vezetési sávja megfelelően negatív a lúgos közegben történő H_2 fejlesztéshez, de tiltott sáv szélessége miatt csak UV tartományban hatékony. Több kutatás foglalkozott már ezeknek a hátrányoknak a kiküszöbölésével. Eredményül megállapították, hogy a CdS és ZnS együttes leválasztásakor olyan szilárd oldat keletkezik, amelyben a két anyag kedvező tulajdonságai ötvöződnek. A $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ kompozit látható fényben és erősen lúgos közegben is alkalmas H_2 fejlesztésére (2-3.ábra). A különböző összetételek közül a leghatékonyabb a CdS -ot és ZnS -ot 1:1 arányban tartalmazó $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}$ katalizátor [10].

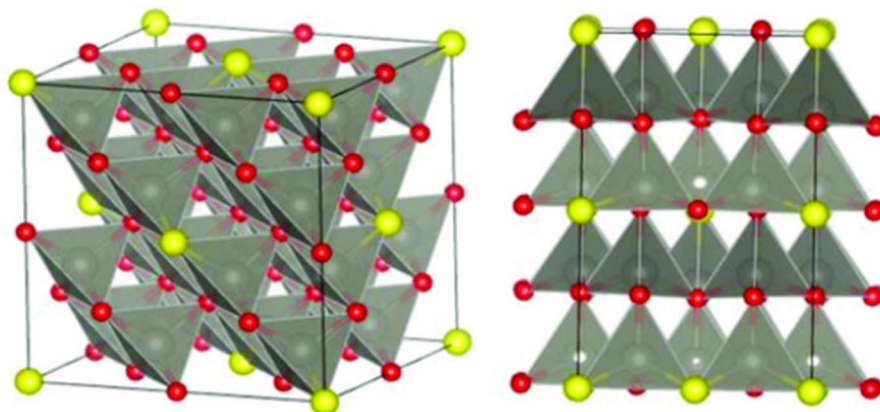


2-3. ábra. A kompozit katalizátor vezetési és tiltott sáv adatai különböző összetételek esetén [11]

2.3.2 Előállítási paraméterek

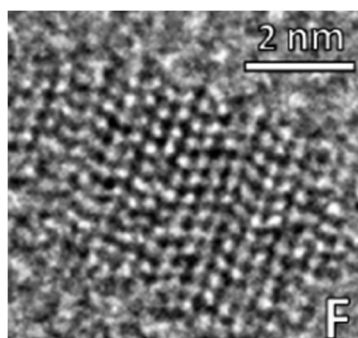
A $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ katalizátor hatékonyságát meghatározza a csapadék leválásának sebessége is. Annak érdekében, hogy a ZnS és a CdS egyszerre váljon le először egy komplexképzőt (pl. NH_4OH oldatot) kell hozzáadni, majd a Na_2S -t cseppenként adagolni, erős keverés mellett. A

megfelelő arányon kívül fontos figyelembe vennünk a ZnS és CdS kristályok rács típusát is. Mindkét anyag rendelkezik egy köbös és egy hexagonális módosulattal (2-4. ábra). ZnS-nál előbbi szfalerit, utóbbi wurtzit néven ismert. CdS esetén hawleyitnek és greenockitnak nevezzük a különböző rácsszerkezeteket, de a ZnS-hoz való hasonlóság miatt gyakran szfalerit, illetve wurtzit szerkezetként hivatkozunk rájuk.



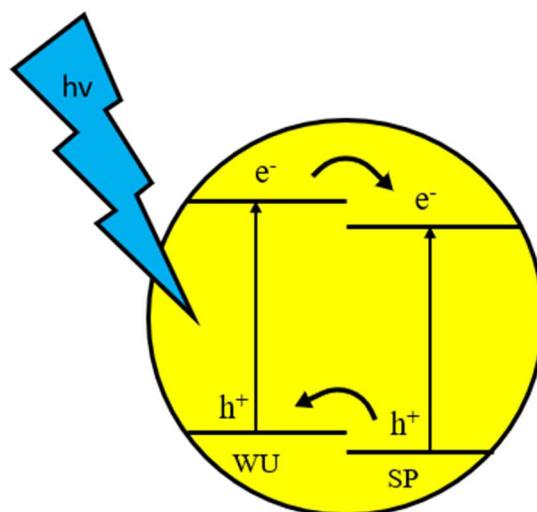
2-4. ábra. Szfalerit (bal) és wurtzit (jobb) típusú kristályrács. [12]

Hőkezeléssel nagymértékben növelhető a fotokatalizátorok hatékonysága. Ennek az oka első sorban az együttes szfalerit-wurtzit szerkezet kialakulása, amit ikresedésnek nevezünk. Megnövelt hőmérséklet hatására a szobahőmérsékleten stabilabb szfalerit részben wurtzittá alakul. A különböző kristályszerkezetek egymással felváltva helyezkednek el. Az így kialakult ikresedett szerkezetben (2-5. ábra) sokkal alacsonyabb a töltéshordozók rekombinációja [13,14].



2-5. ábra. Ikresedett szerkezet HRTEM felvételen [15]

Ennek az a feltételezett oka, hogy a szfalerit rétegnek a vezetési és a vegyértéksávja is alacsonyabb energiaszinten helyezkedik el, mint a wurtzit rétegé, ezért ún. I-es típusú p-n átmenet alakul ki, amelyben az elektronok alacsonyabb energiaszintre (szfalerit) vándorolnak, míg a lyukak magasabbra (wurtzit) (2-6 ábra). Ennek köszönhetően térben elkülönül egymástól az elektron és a lyuk, lecsökkentve a rekombináció valószínűségét. [16]



2-6. ábra. p-n kapcsolódás elve wurtzit és szfalerit szerkezet esetén.

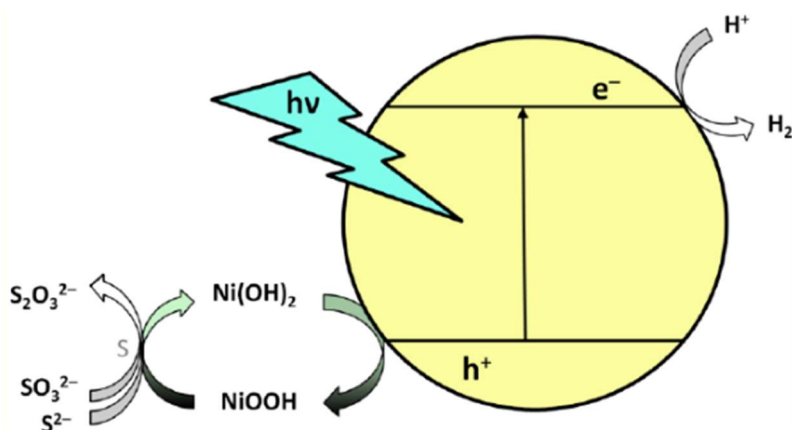
Az így elvégzett hőkezelési eljárásnak azonban vannak hátrányai is. A katalizátor szemcséi a folyamat során aggregálódnak, azaz a szemcseméret növekszik. Ezáltal csökken a katalízis hatékonyságát nagymértékben befolyásoló reakciófelület. Erre részleges megoldást jelenthet az ultrahangos kezelés, ami bár a kristallitokat nem, de a nagyobb szemcséket szétválaszthatja.

2.3.3 Fémmódosítás alkalmazása

Az előbb említett módszerekkel egy alapkatalizátor hatékonyságát nagymértékben növelhetjük, de a hidrogén-termelés növelésének energetikailag előnyösebb és többnyire hatékonyabb módja is a fémmódosítás alkalmazása. Sok fém felhasználható a célra, nagyrészüket kutatások régóta vizsgálják. Népszerűek a katalízisben máshol is alkalmazott nemesfémek, például a platina[17], palládium[18] vagy akár az arany[19], de olcsóbb alternatívaként vasat[20] is használtak kísérletezésre. Egyértelműen a legjobbnak azonban a nikkelmódosítás bizonyult[21]. Fémmódosítást többféleképpen lehet végrehajtani. Leggyakoribb módszer az úgynevezett „felületmódosítás” szerint egy előre elkészített alapkatalizátorra utólag Ni(II) ionok és szulfid hozzáadásával NiS-ot választanak le. Másik lehetséges eljárás alapján egy Zn(II), Cd(II) és Ni(II) ionokat egyaránt tartalmazó oldatból szulfid hozzáadására együttesen választják le a csapadékot, azzal a céllal, hogy a nikkeltartalom a rácsba épüljön be. Harmadik és egyben legritkábban alkalmazott megoldás az „impregnációs” módszer. Ennek lényege, hogy az előre elkészített és szuszpendált alapkatalizátorhoz Ni(II) ionokat adagolunk és állni hagyjuk. Így a Ni(II) ionok egy része beépül a CdS-ZnS kristályszerkezetbe, másik részük pedig a felületen kötődik meg. Ezután egy mosással a felesleges Ni(II)-t eltávolítjuk, majd szulfid segítségével csapadékot képzünk. Az így kapott módosított katalizátor a korábban bemutatott „felületmódosításos” eljárástól eltérően

nem feketés, hanem általában zöldes elszíneződést mutat. Ennek oka, hogy a Ni(II) nem szulfid, hanem hidroxid-formában válik ki[22]. Kutatócsoportunk leggyakrabban ez utóbbi technikát alkalmazza, mivel tapasztalataink alapján ezzel a módszerrel lehet a leghatékonyabb fotokatalizátorokat előállítani. A hatékonyság növelését nehezíti, hogy a fent leírt módszerek jótékony hatásai nem összeadhatók. Így általában nem a legjobb alapkatalizátor fémmódosítása adja a legjobb eredményeket. Erre jó példa, hogy nikkelezett katalizátorok hőkezelés hatására általában gyengébb eredményt hoznak, mint előtte, de előre hőkezelt katalizátor nikkelmódosítása is rosszabbul teljesít, mint azt várnánk. A hozzáadott nikkel mennyisége is számít, ugyanis túl kevés, vagy túl sok fém hozzáadásával romolhat a reakció hatásfoka. Tapasztalatok alapján 1% molarány adja a legjobb eredményt.

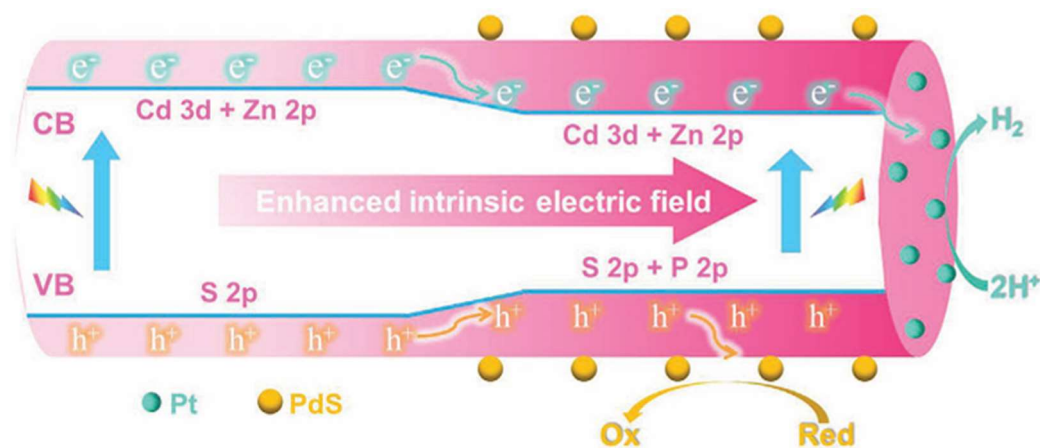
Sokáig úgy hitték, a Ni(II) módosítás elektroncsapdázó hatással rendelkezik. [23] Ennek az elméletnek alapja, hogy több fémmódosítás p-n kapcsolódás segítségével valóban elektroncsapdázó szerepet tölt be. Friss kutatások azonban lyukbefogó szerepet tulajdonítanak neki. Vizsgálatok bizonyítják, hogy az impregnálással módosított kompozitokon a nikkel elsősorban Ni(OH)₂ formájában van jelen. Az ilyen katalizátorok a bevilágításuk befejeztével besötétülnek, megfeketednek. Ez a változás azonban reverzibilis, rövid idő után ismét eredeti színét veszi fel a katalizátor. Ennek magyarázata lehetne fém nikkel, NiS vagy NiOOH. Ha fém nikkel válna ki, a változás irreverzibilis lenne. NiS jelenléte is kizárható, mivel a sötétedés a reakció végén jelenik meg, mikor a szulfid koncentráció jelentősen lecsökken. NiOOH megjelenése azonban továbbra is feltételezhető, hiszen Ni(OH)₂-t egy lyuk könnyedén NiOOH formába oxidálhatja. Erős oxidatív tulajdonsága miatt a NiOOH nem tud feldúsulni magas szulfidkoncentrációk mellett, így visszaalakul Ni(OH)₂-dá (2-7. ábra). Szintén ezt az elméletet támasztja alá, hogy a NiOOH vizes közegben nem stabil, ezzel magyarázva a színváltozás visszafordíthatóságát. [15]



2-7. ábra. A nikkelmódosított katalizátor működése [15]

Bár felhasználása nem annyira általános, nikkel mellett jelentős érdeklődésre tart számot a kobalt, mint segédkatalizátor. Előnyei elsősorban elektroncsapdázó tulajdonságából és a katalizátoron létrejövő új aktív helyek számának növekedéséből származnak. Kobalt több formában is megköthető, az elemi fém mellett leggyakrabban a kobalt(II)-oxid, -hidroxid, -szulfid és -foszfid vegyületeket alkalmazták [24]. A kobalt eltérő tulajdonsága a nikkelhez képest, hogy nem csak kismértékű felületmódosításra alkalmas, hanem a katalizátor fő tömegébe is beépíthető. Z-séma típusú katalizátor kialakítására CdS/Co₉S₈ kompozitot alkalmaztak, ami jelentős elektroncsapdázó tulajdonságot mutatott [25]. Másik kutatás lyukbefogó szerepet tulajdonít a kobaltnak CdS felületére leválasztott CoO_x katalizátor vizsgálata alapján [26]. Ezekből az adatokból is látható, hogy ugyan népszerű kutatási téma, a szakirodalomban nincs egyetértés a fém szerepe és a leválás során keletkező forma meghatározásában sem. Ez feltétlenül további vizsgálatot igényel.

Szintén érdekes téma a több segédkatalizátor együttes alkalmazásával előállított fotokatalizátorok szintézise. Újszerű technikáról beszélünk, ezért irodalomban keveset lehet róla olvasni, de alkalmazói nagy hatékonyságról számolnak be. Célszerű egy elektroncsapdázó és egy lyukbefogó katalizátort együttesen alkalmazni a leghatékonyabb töltésszétválasztás érdekében. A két leggyakrabban használt segédkatalizátor foszfidját alkalmazva több, mint 200-szoros hatékonyságnövekedést értek el kínai kutatók. Az általuk alkalmazott kompozit NiCoP/CdS/NiCoP összetételű volt [27]. Hasonlóan Pt és PdS segítségével nanorudak felszínén térben elválasztott reakciót hoztak létre, amely jelentős javulást eredményezett a reakciósebességben [28].



2-8. ábra Kettős segédkatalizátorok hatására lejátszódó térben elválasztott reakció[28]

Nikkelen kívül jelentős még a mangán használata is, amivel elsősorban az alakatalizátor cink, vagy kadmium tartalmát helyettesítik.

2.3.4 Üzemeltetési paraméterek, mérőszámok

A megfelelő katalizátor elkészítése után fontos az optimális üzemeltetési paraméterek meghatározása. A hőmérséklet emelése egy bizonyos szintig növeli a reakciósebességet az Arrhenius-egyenletnek megfelelően, azután azonban a megnövekedett rekombináció miatt negatív hatást fejt ki. Szintén erős befolyással rendelkezik az adott térfogategységre eső katalizátormennyiség. Adott értékig lineárisan nő a hidrogénfejlesztés sebessége, majd egyre jobban megközelítjük a telítési értéket. Túl sok katalizátor alkalmazásakor nem minden szemcse jut fényhez, előny nélkül növelve a beruházási költséget [9]. A tervezendő reaktor fajtája is kiemelt fontosságú. A sík panel és a fényvisszaverő tükrökkel körülvett cső a legnépszerűbb reaktortervek [29]. Ezen kívül optimális működés érdekében vizsgálható a fényintenzitás hatása is. Az ebben a bekezdésben felsorolt paraméterekkel jelen dolgozatban nem foglalkoztunk, de későbbi kutatásaink részét fogja képezni.

Fotokatalizátorok hatékonyságának megadására többféle paramétert is felhasználnak. Ezek közül a katalizátor hatékonyságát legjobban leíró a kvantumhasznosítási tényező, amit a szakirodalom általában QY-nal (esetleg QE-vel) jelölnek. Sajnos a heterogén fotokatalízis területén az egységes jelölésmód még nem terjedt el, ezért általánosan elfogadott, hogy a használt jelölést minden esetben pontosan definiálják. A pontos meghatározás szerint kétféle paramétert használnak, amelyekre az elmúlt években javasolt és leggyakrabban használt jelölés az eQY, illetve az iQY (external/internal quantum yield). Mindkettő a reakcióba lépő elektronok számát adja meg. Előbbi (eQY) a katalizátorra ráeső (n_{F0}), míg utóbbi a katalizátor által elnyelt fotonok számára (n_{FA}) vonatkoztat.

$$(2.11) \quad eQY = \frac{\text{reakcióba lépő elektronok száma}}{\text{katalizátorra ráeső fotonok száma}} = \frac{2 \cdot n_{H_2}}{n_{F0}}$$

$$(2.12) \quad iQY = \frac{\text{reakcióba lépő elektronok száma}}{\text{katalizátor által elnyelt fotonok száma}} = \frac{2 \cdot n_{H_2}}{n_{FA}}$$

A kapott értéket százalékban adják meg. Mindkét QY függ a bevilágító fény hullámhosszától, ezért ezt az értéket, gyakran keskeny spektrumú fényforrással (410–420 nm) határozzák meg. Másik jellemző mennyisége a hidrogénfejlődés sebessége, amit szokás RHP-vel jelölni (Rate of H₂ Production). Ezzel a fejlődő hidrogén anyagmennyiségét adják meg időegységre (μmol/h) vagy időegységre és a katalizátor tömeg egységére vonatkoztatva (mmol H₂/g katalizátor/h). Noha ezek a paraméterek könnyen meghatározhatóak, de értékük függ a fényforrás színeképétől, intenzitásától, a geometriai elrendezéstől és az alkalmazott koncentrációktól is, ezért az RHP csak adott rendszerre, állandó geometriai feltételek mellett,

arányos a QY-vel. Sajnos a H₂-fejlesztési témában közölt cikkek közül kevesebb, mint a felében adnak meg QY-t, így az összehasonlítás nehéz. Egységes mértékrendszer bevezetése céljából megalkották az STH mennyiséget is (Solar to Hydrogen). Ez a (nap)energiának azt a mennyiségét adja meg százalékban, ami hidrogén formájában kémiai energiaként tárolódik el.

$$(2.13) \quad STH = \frac{R_{H_2} \cdot |\Delta G_{use}|}{P \cdot S} \cdot 100$$

R_{H_2} : hidrogénfejlesztés sebessége [mol/s]

ΔG_{use} : hidrogén égetés szabadentalpia változása [-237000 J/mol]

P: fényforrás intenzitása [W/m²]

S: bevilágított katalizátor felülete [m²]

A legtöbb cikk, ami STH értéket közöl az AM 1.5 G napsugárzás spektrumot használja, ami $\approx 1000 \text{ W/m}^2$ fényintenzitást jelent. Összehasonlíthatóság bevezetése érdekében célszerű lenne minden cikkben közölni az STH értékeket.

3 Kísérleti rész

3.1 Felhasznált anyagok

A katalizátorok előállításához, módosításához és a bevilágítási kísérletekhez a Reanaltól beszerzett analitikai tisztaságú cink(II)-acetát-dihidrátot, kadmium(II)-acetát-dihidrátot, nikkel(II)-nitrát hexahidrátot, kobalt(II)-acetát tetrahidrátot, mangán(II)-szulfát hidrátot, tömény ammónium-hidroxidot és *Sigma- Aldrich*-től vásárolt nátrium-szulfid-nonahidrátot és nátrium-szulfidot használtam.

Az oldatok elkészítéséhez felhasznált vizet fordított ozmózis elvén működő *Millipore Elix* készülékkel állítottam elő, amelyet ioncserét alkalmazó *Millipore MilliQ 50* készülékkel tovább tisztítottuk. A tisztítási folyamat után kapott víz fajlagos ellenállása körülbelül 18,2 MΩ·cm (25 °C-on) és TOC (szerves széntartalma) 5 ppb alatt van.

Az oldatok oxigénmentesítéséhez legalább 99,997%-os tisztaságú argon gázt használtam.

3.2 Kísérleti módszerek

3.2.1 Diffúz reflexiós vizsgálat

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

A diffúz reflexión alapuló mérések elméleti háttérét a Kubelka-Munk elmélet [30] 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 egyenlet 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, az R_∞ jelenti a diffúz reflektált fény számára végtelennek tekinthető vastagságú réteg, vagyis a fényt már át nem engedő réteg, által visszavert fény színeképét. A fényszórás csak csekély mértékben függ a hullámhossztól, ezért a Kubelka-Munk függvény alakja hasonló az abszorpciós színeképhez.

A tiltotsáv-szélességet (BG) a Kubelka-Munk függvényekből Tauc-szerinti ábrázolásmódból ($(f_{KM} \cdot E_{ph})^2$ vs. E_{ph} , ahol E_{ph} a foton energiája) grafikusán határoztam meg [31].

3.2.2 TEM vizsgálat

A transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvételekhez a minták híg vizes szuszpenzióját cseppentettük fel folytonos szénhártyával borított réz rácusra. A TEM-elemzéseket egy 200 kV-os gyorsítófeszültségen működtetett Talos F200X G2 műszerrel végeztük, egy téremissziós ágyúval és egy négy detektoros Super-X energiadiszperzív röntgenspektrométerrel volt felszerelve, és amely hagyományos TEM és pásztázó transzmissziós (STEM) üzemmódban is képes dolgozni. A szerkezetek jellemzésére nagyfelbontású (HRTEM), pásztázó TEM (STEM) és gyűrűs, sötét látóterű (HAADF; high-angle annular dark field) felvételeket készítettünk. A kémiai összetétel meghatározása STEM-EDS elemtérképekkel történt.

3.2.3 SEM vizsgálat

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 az energiadiszperzív spektrumokat (EDS).

3.2.4 ICP vizsgálat

Az ICP-OES (induktív csatolású plazma optikai emissziós spektrometria) elemek mennyiségének és minőségének meghatározására szolgál vizes oldatokban. A plazma segítségével gerjesztett atomok és ionok által kibocsátott elektromágneses sugárzás jellemző az adott anyagra, a sugárzás intenzitása arányos az elem koncentrációjával. ICP méréseket egy Spectroflame Modula E típusú spektrométerrel végeztük.

3.2.5 Röntgen vizsgálat

A fázisösszetételt röntgendiffrakciós méréssel Philips PW3710 készüléket használva (sugárforrás: Cu K α sugárzás, 50 kV és 40 mA) határozták meg. Az adatgyűjtést X'Pert Data Collector szoftverrel történt. A fázisok azonosítására a Malvern HighScore Plus 5.1a szoftvert használták. A hawleyit, szfalerit, greenockit és wurtzit fázisainak azonosításához az ICDD (International Centre for Diffraction Data) 01-075-0581, 00-005-0566, 00-006-0314 és 00-036-1450 por diffrakciós fájlját (PDF, PDF-2 2021) használtuk. A kristallit-méret meghatározása Rietveld-féle módszerrel történt. A mintákat a katalizátorszuszpenzió üveglapon történő szárításával (40 °C, 2 óra) állítottuk elő.

3.2.6 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 szedő edénybe távozott. A híg lúgoldat alkalmazása célravezető, mivel az esetlegesen kijutó H₂S gázt képes megkötni. A szedőedény egy táramérlegen helyezkedett el, amellyel percenként egy számítógépes program segítségével mérni tudtam a kiszorított folyadék tömegét, azaz a képződő H₂ fejlődésének kinetikáját nyomon tudtam követni.



3-1. ábra A bevilágításhoz használt berendezés.

A bevilágítási kísérletek során a reaktor mindig 20 mg katalizátort 4,0 mmol Na₂S-t és 5,32 mmol Na₂SO₃-ot tartalmazott, amit argonozott Milli-Q vízzel töltöttem fel úgy, hogy a végtérfogat minden esetben 30 cm³ 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 csonton keresztül hozzacsatlakoztattam a pufferooldatot

tartalmazó edényhez, ami alá pedig egy mérlegre állított szedőedényt helyeztem. A csatlakozások gáztömörségét minden alkalommal ellenőriztem.

A Na_2S -t és Na_2SO_3 -t 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 végett 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 -nyi törzsoldatot, hogy abból $9,00 \text{ cm}^3$ -nyit kivéve az pontosan 4 mmol Na_2S -ot és $5,32 \text{ mmol}$ Na_2SO_3 -ot ($1,33\times$ felesleg) 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. Tapasztalataink 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 tioszulfátot eredményez, ezzel megakadályozva 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 összeállíthatósága, könnyű digitalizálhatósága és költséghatékonysága jellemzi a mérést. Ezen kívül legfontosabb tulajdonsága, hogy a fejlődött H_2 térfogatán kívül a reakciósebesség időbeni változásáról is kapunk információt.

A külső kvantumhasznosítási tényező meghatározásához trioxalato-ferrát(III) oldattal aktinometráltuk a használt LED fényforrást a mérés során is alkalmazott geometriai körülmények között. A kapott érték 30.74 mmol reaktorra eső foton óránként.

3.3 Katalizátorok előállítása

A katalizátorokat ammin komplexből csapadékképzéssel állítottam elő szobahőmérsékleten. Adott mennyiségű 0,25 M cink(II)-acetát és 0,25 M kadmium(II)-acetát (1:1) elegyéhez tömény ammónia oldatot adtam, majd erős keverés közben cseppenként nátrium-szulfid-oldatot adagoltam, a kapott csapadékot centrifugálással választottam el. Hőkezelést fűthető keverőlapra helyezett vízfürdővel végeztem, ahol 75 °C hőmérsékleten 30 percig kezeltem a katalizátorokat.

A felületi módosítást impregnálásos módszerrel végeztem. Kimért alapkatalizátorhoz 1% (n/n) fémsó oldatot mértem, majd a felfuszpendált elegyet egy napig állni hagytam. Egyes esetekben komplexképző szerként tömény NH₃ oldatot is adagoltam. Hőkezelt katalizátorok esetén a fémsót és az ammóniát 75 °C-os vízfürdőn adtam hozzá. Az előállított katalizátorok elnevezését és legfőbb előállítási körülményeit a 3.1. Táblázat tartalmazza.

3.1. Táblázat Az általam elkészített katalizátorok listája.

Katalizátor neve	Hőkezelés	Leválasztás közege (NH ₃)	Felületi módosítás
CZS25	-	-	-
CZS75	75 °C utólag	-	-
CZS25-Ni	-	-	Ni (1%)
CZS25-NiN	-	NH ₃	Ni (1%)
CZS75-Ni	75 °C utólag	-	Ni (1%)
CZS75-NiN	75 °C utólag	NH ₃	Ni (1%)
CZS25-Co	-	-	Co (1%)
CZS25-CoN	-	NH ₃	Co (1%)
CZS75-Co	75 °C utólag	-	Co (1%)
CZS75-CoN	75 °C utólag	NH ₃	Co (1%)
CZS25-Mn	-	-	Mn (1%)
CZS25-MnN	-	NH ₃	Mn (1%)
CZS75-Mn	75 °C utólag	-	Mn (1%)
CZS75-MnN	75 °C utólag	NH ₃	Mn (1%)

A Co- és/vagy Ni-koncentráció-függés vizsgálatához új alapanyagokból ismét az előzőekben ismertetett módon állítottam elő katalizátorokat. Érdekes megjegyezni, hogy az itt felhasznált Na₂S más kereskedelmi forrásból származott, és a tapasztalatok szerint a tisztasága jelentős mértékben eltért a korábban használttól. Ez okozza az elméletileg megegyező katalizátorok eltérő eredményeit.

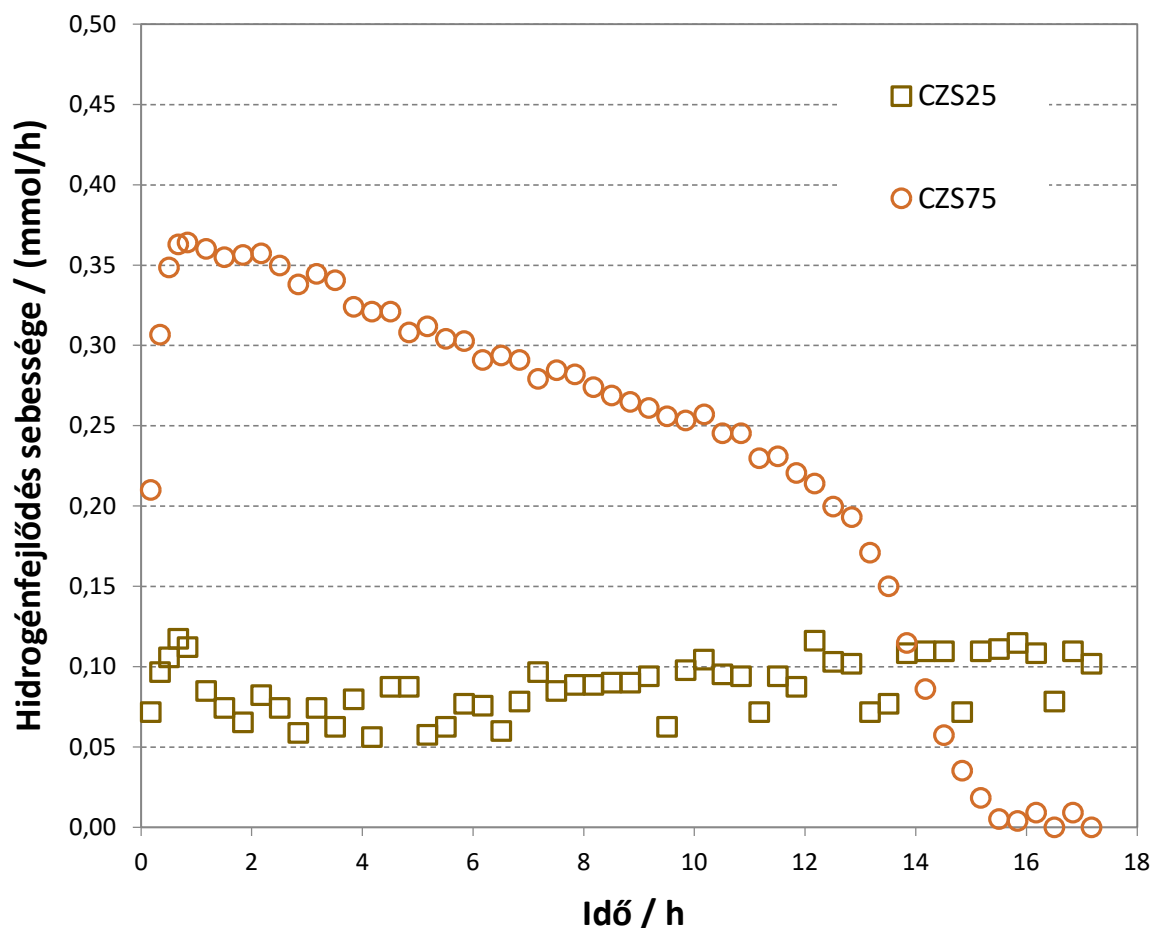
3.2. Táblázat A fémek koncentrációfüggésének meghatározásához elkészített katalizátorok listája. *-al jelöltem azokat a katalizátorokat, amelyek ugyanezzel a névvel az előző évben is szerepeltek.

Katalizátor neve	Hőkezelés utólag	Módosító fém	Módosító fém mennyisége
CZS25*	-	-	-
CZS75*	75 °C	-	-
CZS75-0,1Co	75 °C	Co	0,1%
CZS75-0,25Co	75 °C	Co	0,25%
CZS75-0,5Co	75 °C	Co	0,5%
CZS75-1Co	75 °C	Co	1%
CZS75-2Co	75 °C	Co	2%
CZS75-0,5Ni	75 °C	Ni	0,5%
CZS75-1Ni	75 °C	Ni	1%
CZS75-2Ni	75 °C	Ni	2%
CZS75-0,5NiCo	75 °C	Ni és Co	0,25-0,25%
CZS75-1NiCo	75 °C	Ni és Co	0,5-0,5%
CZS75-2NiCo	75 °C	Ni és Co	1-1%

4 Eredmények

4.1 Hőkezelés vizsgálata

A hőkezelés gyakran alkalmazott módszer, amely a gyakorlatban is bebizonyította, hogy növeli a katalizátor hidrogénfejlesztő hatékonyságát. Az irodalomban elsősorban 160–200 °C közötti hidrotermiás kezelés az elterjedt, ami vizes oldatban magas nyomást és magas hőmérsékletet alkalmazva ér el szerkezeti változást az anyagban. Ennek feltételezett oka a szfalerit-wurtzit átalakulás (2.3.2. fejezet), ami a növekvő hőmérséklettel termodinamikailag egyre kedvezményezettebben játszódhat le. Hátránya azonban a módosításnak a nagy befektetett energiaigény, valamint a hőkezelés során csökkenő fajlagos felület. Kísérletemben ezért a szobahőmérsékleten elkészített alapkatalizátorokat, 30 percig 75 °C-os vízfürdőn utókezelttem, vizsgálva, hogy alacsonyabb hőmérsékleten is észlelhető-e a hatékonyságnövekedés.



4-1. ábra Az alap (CZS25) és hőkezelt (CZS75) katalizátor hidrogénfejlesztési sebességének időbeli változása

A 4-1. ábra alapján megállapítható, hogy már az ilyen alacsony hőmérsékleten végzett hőkezelés is jelentős növekedést eredményez a hidrogénfejlődésben. Az eljárás nagyjából 3,5-

szeres növekedést idézett elő. Mivel kutatócsoportunkban már többször is tapasztaltuk, hogy a kevésbé hatékony katalizátor módosítást követően aktívabb lett, mint a hatékonyabb alkatalizátor ugyanolyan módosítás hatására, ezért a későbbiekben mindkét kompozittal folytatom a vizsgálatokat.

4.2 Fémmódosítás 1% fémionnal

Kutatócsoportunk és az irodalom eddigi tapasztalatai alapján a leghatékonyabb katalizátorok fémmódosítással állíthatóak elő. Ezek közül is legjobbnak a nikkel(II)-módosítás bizonyult. A fém segédkatalizátorok működési mechanizmusának ismeretében (2.3.3. fejezet) felmerült a periódusos rendszerben hasonló helyet elfoglaló többi átmeneti fém vizsgálata is. A nikkelhez hasonlóan a kobalt, vas és mangán is rendelkezik többféle oxidációs fokkal ezért feltételezhető, hogy a már ismertetett mechanizmussal segítik a reakciót.

Mindegyik fémmódosítást impregnációs módszerrel végeztem. Az alkatalizátorhoz 1 n/n % mennyiségben adtam hozzá a megfelelő fémiont ammóniás vagy ammóniamentes közegben. Az NH_3 jelenléte segíti a Cd^{2+} és a Zn^{2+} kioldódását, így a rácsba könnyebben épülnek be fémionok. Előkészítés után a mintákat egy napig állni hagytam, majd centrifugálással elválasztottam a nem megkötődött fémionokat, és csak ezután adtam hozzá Na_2S -oldatot. A centrifugálással elválasztott felülúszót ICP vizsgálatnak vettem alá, amiből a beépülés hatékonyságára következtethetünk. Az eredmények azt mutatták, hogy a fémmegkötődés mértéke nem függött attól, hogy szobahőmérsékleten előállított vagy $75\text{ }^\circ\text{C}$ -on utókezelt katalizátort módosítottam. A megkötődött fémionok aránya a hozzáadotthoz képest a Mn(II), Co(II) és a Ni(II) esetére rendre 99%, 97% és 50% volt.

Elsőként Fe(II)-vel végeztem el a módosítást. A minta azonnal befeketedett, feltehetőleg vas-szulfid keletkezése miatt. A katalizátor nem bizonyult fotoaktívnak, a reakció nem indult be, ezért ezt az iont a továbbiakban elvettem.

A következő diagramokon a különböző módon elkészített katalizátorok jelölésére az alábbi rendszert használtam:

25 $^\circ\text{C}$ -on fémmódosítás; négyzet ■

75 $^\circ\text{C}$ -on fémmódosítás; kör ●

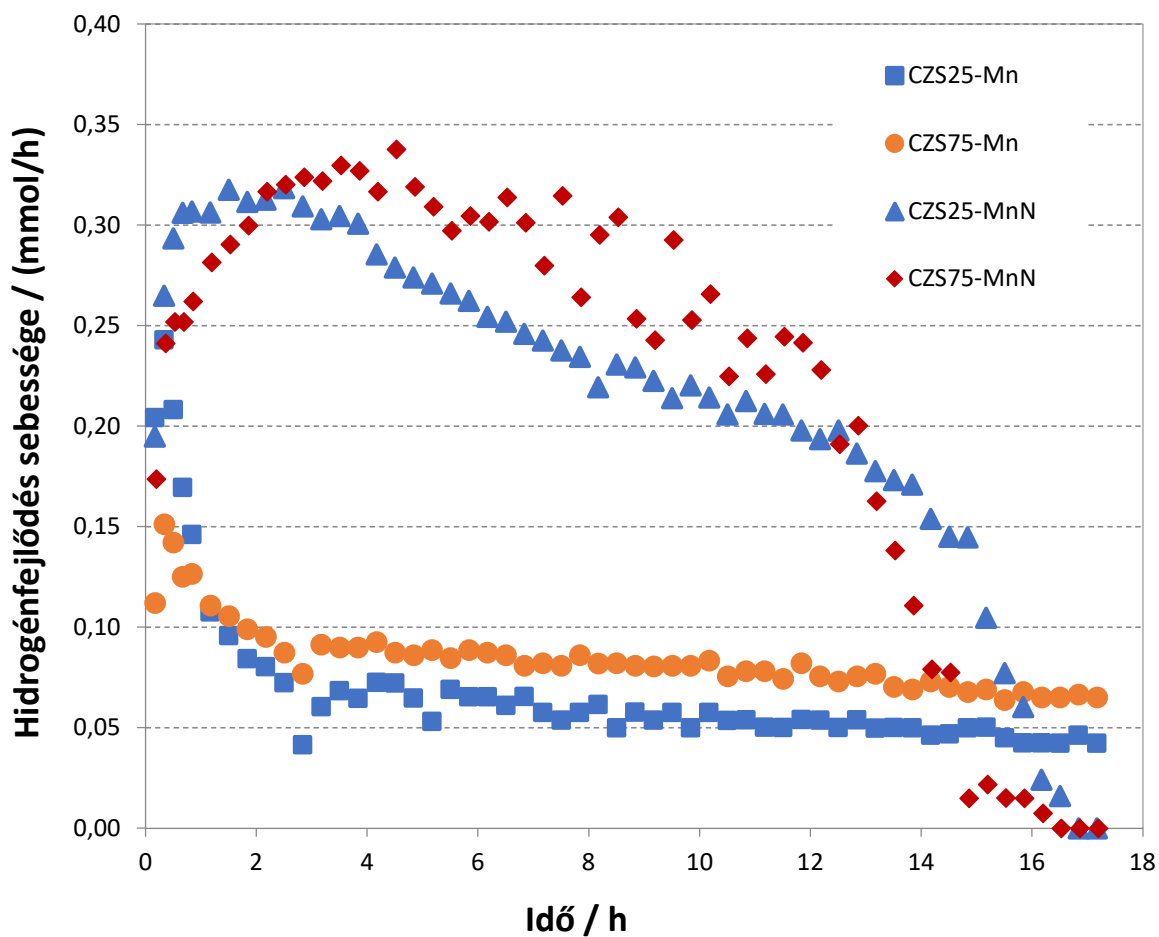
25 $^\circ\text{C}$ -on fémmódosítás NH_3 közegben; háromszög ▲

75 $^\circ\text{C}$ -on fémmódosítás NH_3 közegben; rombusz ◆

4.2.1 Mn(II)-módosítás

A mangán(II)-módosítást MnSO_4 oldattal végeztem. Az alapkatalizátorhoz történő hozzáadás után a katalizátor színe sárga maradt, enyhe halvány barna szín jelent meg, feltehetőleg MnO_2 részleges kiválása miatt.

A bevilágítási kísérletek eredményeként (4-2. ábra) megállapítható, hogy a kezelés ammóniás közeg nélkül nem eredményezett hatásfoknövekedést, sőt mindkét esetben rontott az eredményen. Ammónia alkalmazásával viszont nagyjából 3-szoros javulás figyelhető meg a szobahőmérsékleten előállított katalizátornál. Ez megegyezik a $75\text{ }^\circ\text{C}$ -os hőkezelés hatásával. Sajnos a pozitív hatások nem adódnak össze, így a hőkezelt és ammóniás közegben módosított katalizátor is ugyanezt az eredményt adta.



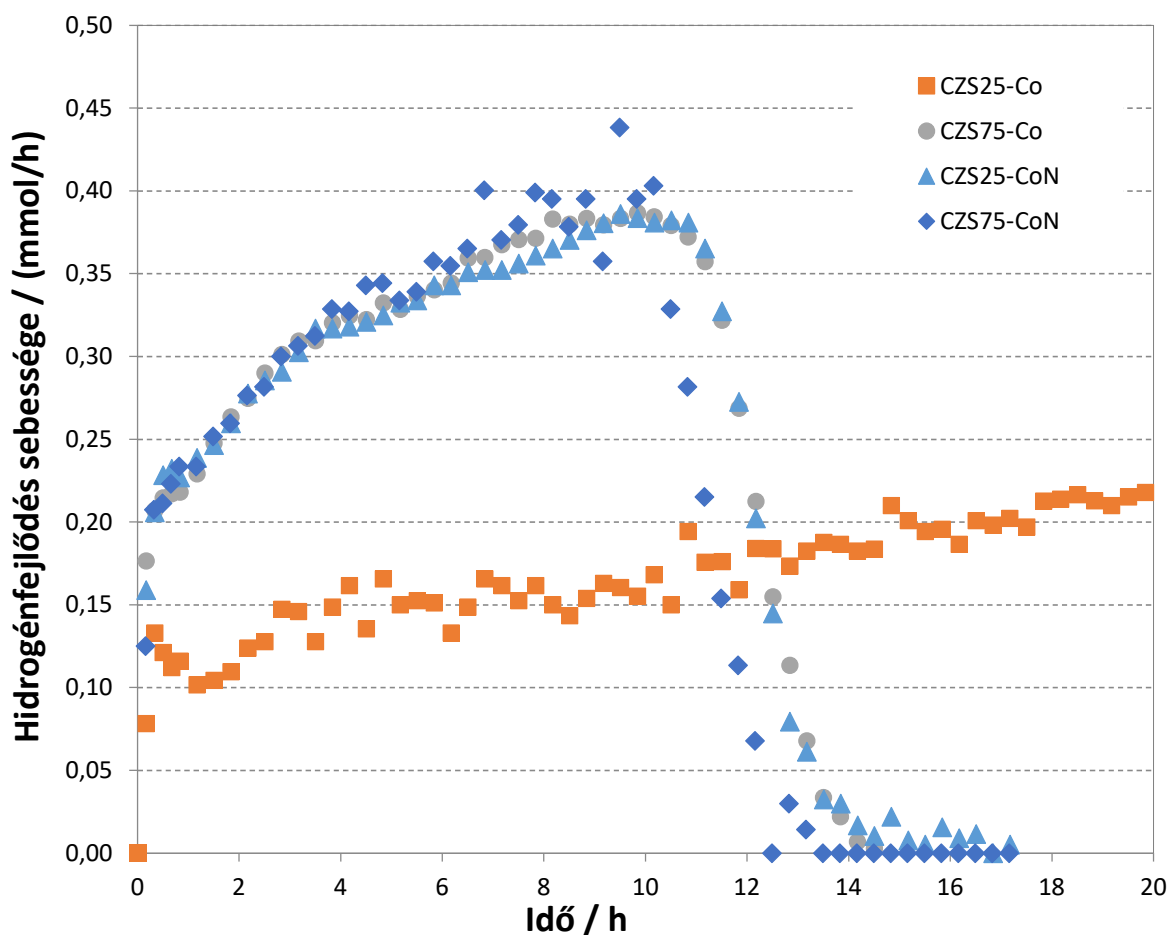
4-2. ábra A különböző módon elkészített mangánnal módosított katalizátorok hidrogénfejlesztő sebességének változása az idő függvényében

4.2.2 Co(II)-módosítás

A kobalt(II)-módosítást $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oldattal végeztem. Az alkatalizátorhoz történő hozzáadás után a citromsárga csapadék halvány kékes-zöld árnyalatot kapott.

Ammónia és hőkezelés nélkül nagyjából kétszeres hatásfok növekedés érhető el ezzel a módosítással. Ha a katalizátort 75°C -on módosítottuk, vagy alkalmaztunk ammónia komplexképzőt, esetleg mindkét eljárást használtuk, a növekedés négyszeres volt.

A Co(II)-módosított katalizátorok esetében szembevetendő a hidrogénfejlődés sebességének a megszokottól eltérő jellege (4-3. ábra). Az eddigi katalizátoroknál (4-1. ábra, 4-2. ábra) az áldozati reagens szulfid koncentrációjának csökkenésével csökkent a sebesség is, itt azonban növekedés figyelhető meg. Ez a fajta változás eddig ismeretlen volt ezért többszöri bevilágítási kísérleteket végeztem a mechanizmus meghatározására.

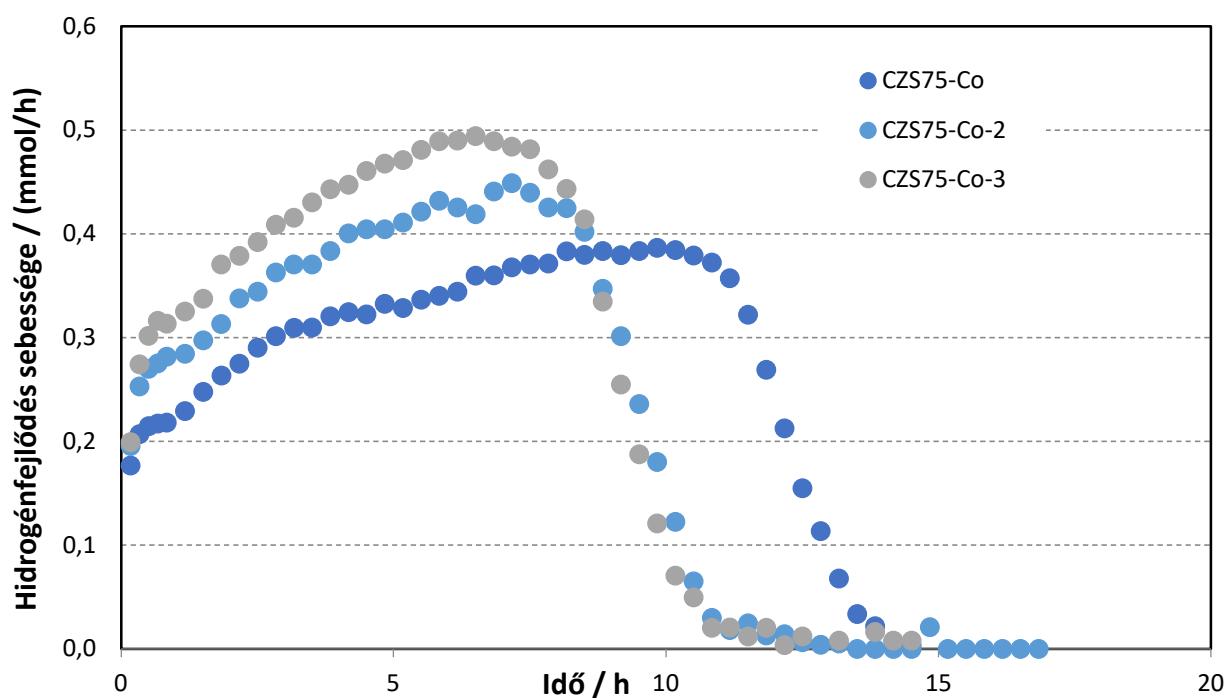
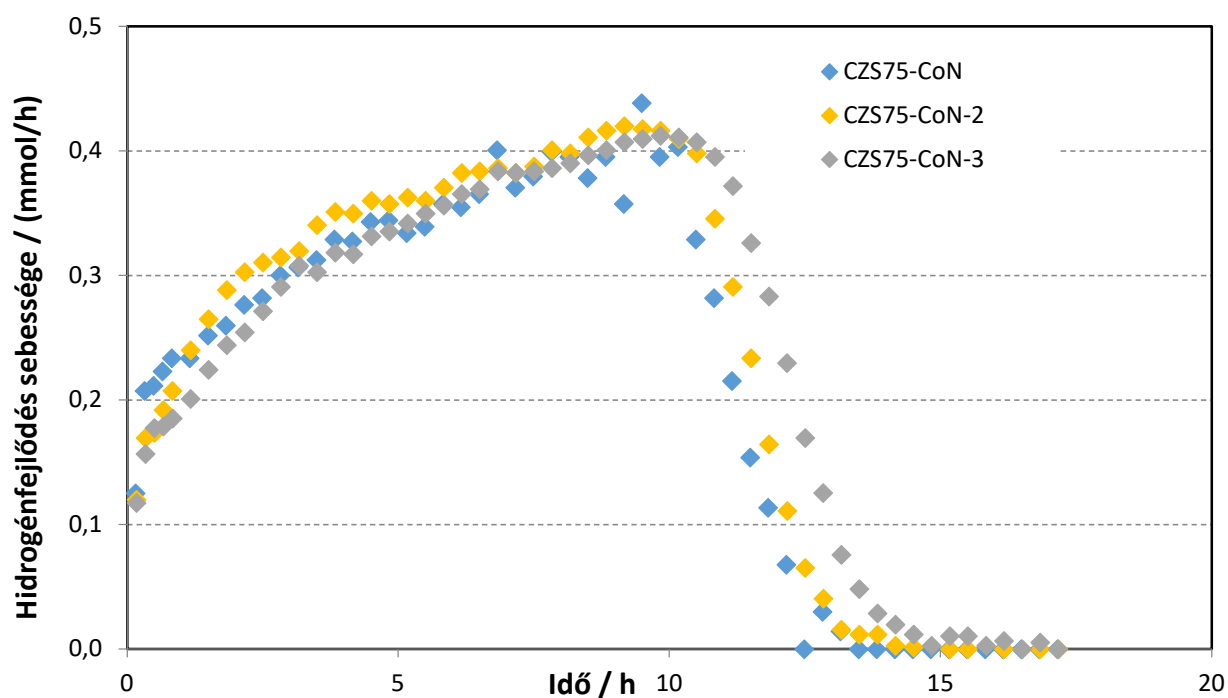


4-3. ábra A különböző módon elkészített kobalttal módosított katalizátorok hidrogénfejlesztő sebességének változása az idő függvényében

A sebességgörbék jellegét nézve felmerül a kérdés, hogy mi okozza a lassú, kb. 10 órán át tartó hatékonyságnövekedést, ami lényegében a szulfid elfogyásáig monoton. A reagens fogyásával csak akkor érhető el nagyobb sebesség, ha a katalizátor „szenvet” szerkezeti változást. A változás fajtájának megállapítására egyszerű megoldást biztosít a katalizátor újrahasznosítása új friss lebontandó oldattal. Két katalizátort választottam a kísérlet elvégzéséhez, ezek a CZS75-Co és a CZS75-CoN voltak (4-4. ábra).

CZS75-CoN esetén mindegyik alkalommal ugyanazt a görbét kaptam. Ez bebizonyította, hogy a változás reverzibilis, valamint a katalizátor rendkívül nagy fotostabilitással rendelkezik.

CZS75-Co katalizátornál azonban más eredményeket tapasztaltam. A fotostabilitása ennek a kompozitnak is jó volt, de az a tény, hogy az egymást követő bevilágítások során a kezdeti sebességek egyre nagyobbak voltak (közel akkorák, mint az előző bevilágításnál mért maximum), és maximumok is egyre nagyobbak voltak, arra utalnak, hogy a növekedést okozó kedvező szerkezeti változások irreverzibilisek. A harmadik bevilágításra 27%-os hatékonyság növekedés volt megfigyelhető.



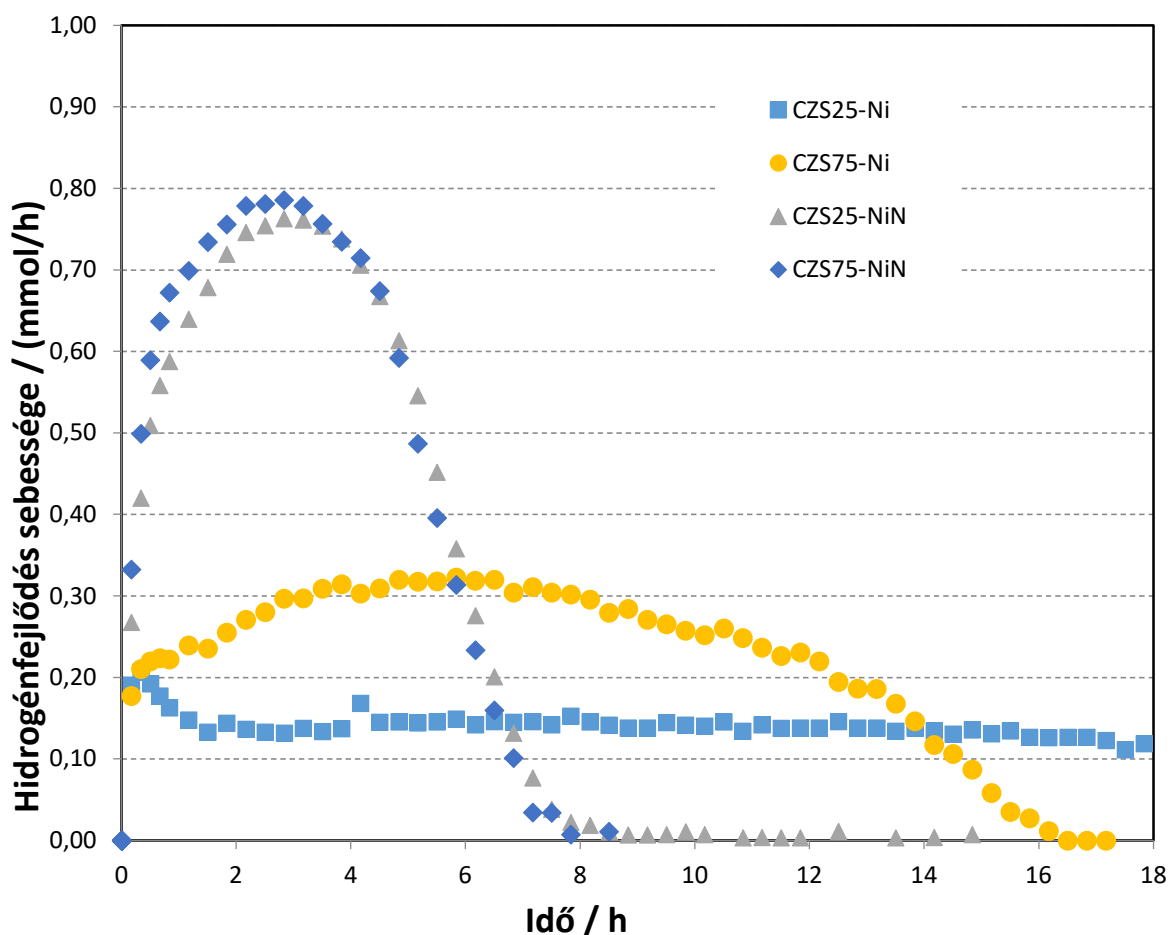
4-4. ábra CZS75-CoN katalizátor (felső) és a CZS75-Co katalizátor (alsó) többszöri bevilágításának grafikonjai

4.2.3 Ni(II)-módosítás

A nikkel(II)-módosítást $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ oldattal végeztem. Az alkatalizátorhoz történő hozzáadás után zöldes árnyalata lett a csapadéknak.

A nikkel(II)-vel történő felületmódosítás eredményezi eddigi ismereteink szerint a leghatékonyabb fotokatalizátort. Ammónia nélkül azonban szobahőmérsékletű katalizátornál elhanyagolható a hatásfok növelése. A 75 °C-on kezelt katalizátorhoz képest is elmarad a módosított katalizátor hatékonysága komplexképző nélkül. Ammóniával azonban az alkatalizátorhoz képest nyolcszoros, a hőkezelthez képest több, mint kétszeres növekedést érhetünk el. Itt a hőkezelt és a szobahőmérsékletű minta között csak mérési hibán belüli különbség mutatkozott (4-5. ábra).

Eddigi tapasztalataink ismét megerősítést nyertek, miszerint Ni(II)-módosításnál NH_3 hozzáadása szükséges jól működő katalizátorhoz, a hőkezelés viszont szükségtelen lépés.



4-5. ábra A különböző módon elkészített nikkellel módosított katalizátorok hidrogénfejlesztő sebességének változása az idő függvényében

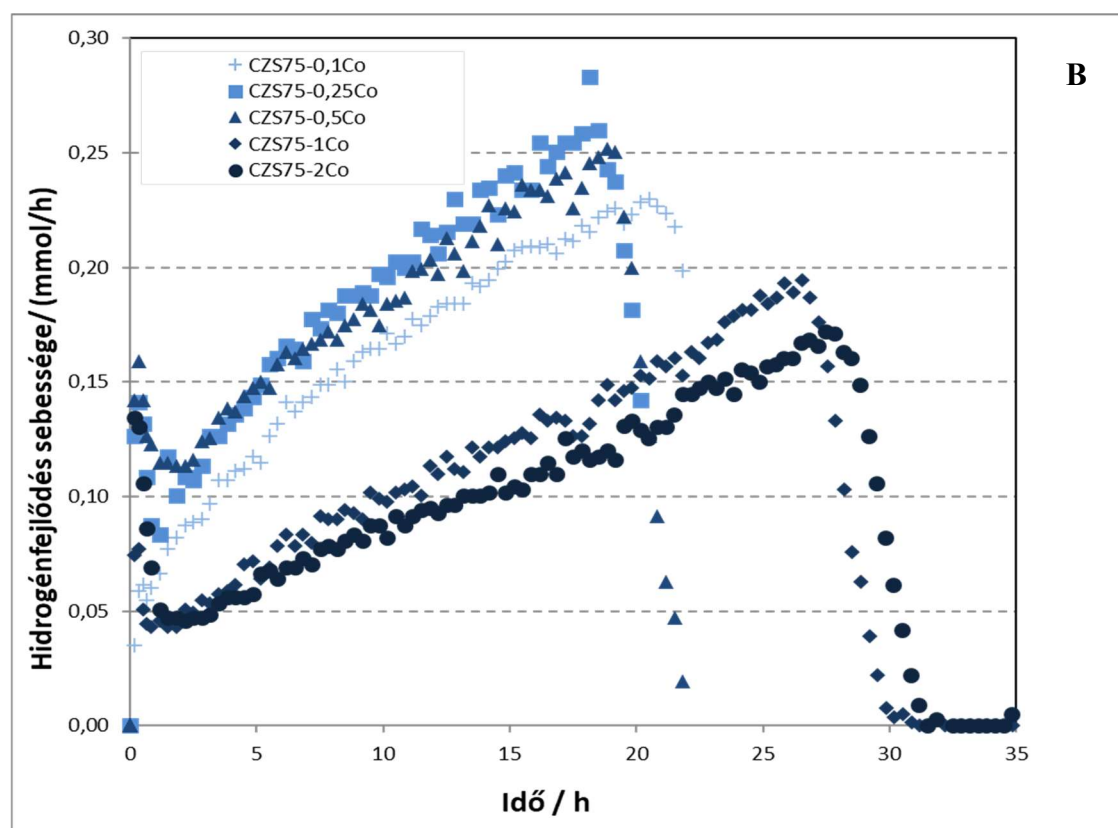
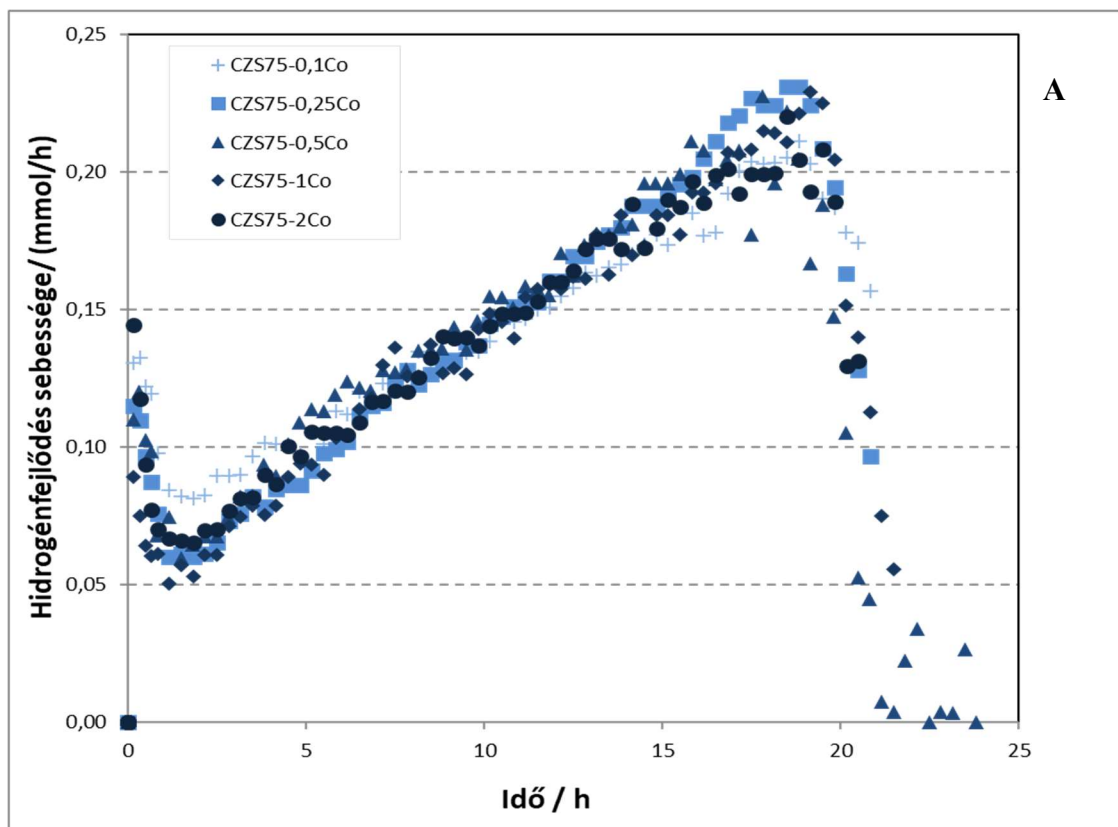
4.3 Optimális fémmennyiség meghatározása

A hatékonyság maximálását és a katalizátorszintézis gazdasági szempontjait is figyelembe véve szükséges a segédkatalizátor optimális koncentrációjának megállapítása. Ennek érdekében különböző mennyiségű nikkel(II)-, illetve kobalt(II)- ionokkal módosítottam az újonnan elkészített alapkatalizátor egy-egy adagját. A fémmódosítás menete az előző fejezetben bemutatott módon történt, minden esetben a leghatékonyabbnak ítélt módon. Mindkét esetben hőkezelt alapkatalizátort módosítottam impregnálásos módszerrel, előbbi esetben ammóniás, utóbbi esetben ammóniamentes közegben.

A következő diagramokon a különböző fémionkoncentrációjú katalizátorok jelölésére a következő rendszert használtam:

- 0,1% módosító fém: kereszt +
- 0,25% módosító fém: négyzet ■
- 0,5% módosító fém: háromszög ▲
- 1% módosító fém: rombusz ◆
- 2% módosító fém: kör ●

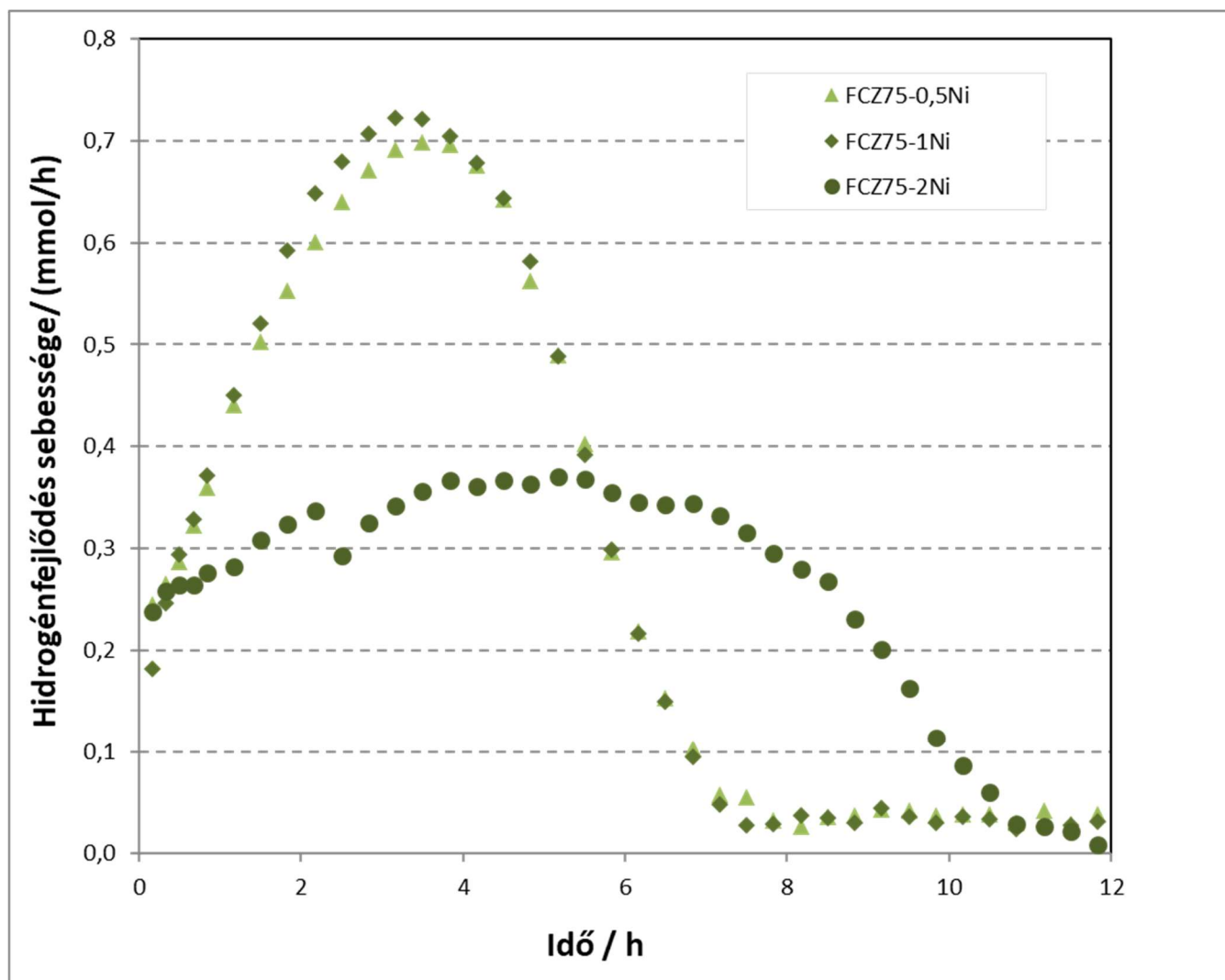
Co(II)-vel módosított minták esetében 0,1-2,0% (n/n) koncentrációtartományban nagyon hasonló eredményt kaptam mind a sebességi görbék jellegét nézve, mind pedig a maximális hidrogénfejlődési sebesség terén. Valamennyi görbe a várakozásnak megfelelően növekvő tendenciát mutatott, a maximum értékek pedig 0,20 és 0,22 mmol H₂/h között változtak. Az előző mérési eredményeim bizonyították, hogy kobalt(II)-vegyülettel módosított katalizátorok rendkívül stabilisak többszöri bevilágítás hatására is, akár megnövekedett reakciósebességet is mutathatnak, ezért másodszor is bevilágítottam a mintákat. Itt már tapasztaltam eltérést, a három legkisebb Co-tartalmú minta hatékonyabb lett a második lebontási folyamat során. Leghatékonyabbnak a CZS75-0,25Co katalizátorbizonyult, hiszen maximális hatékonyságot biztosított alacsony (0,25%) fémgény mellett, ami ipari környezetben jelentős gazdasági előnyt jelenthet. A Ni(II)-hez képest alacsonyabb igényt SEM és ICP mérések eredményei magyarázzák, melyek szerint a hozzáadott kobalt(II)-ionok közel 100%-a megkötődik a módosítandó katalizátoron, míg a nikkel(II)-ionoknál ez az arány csak 50–60%. A nagyobb Co-tartalmú katalizátorok kisebb hatékonysága a felület telítődésével magyarázható, aminek következménye, hogy a segédkatalizátor a szemcsére eső fénynek jelentős hányadát nyeli el. Hatékony elektron-lyuk pár pedig csak akkor keletkezik, ha a fényt az alapkatalizátor nyeli el, és nem a segédkatalizátorként viselkedő Co(II)-vegyület.



4-6. ábra Különböző kobaltkoncentrációjú katalizátorok hidrogénfejlesztési sebességei első (A), illetve második (B) bevilágítás során.

Ni(II)-módosítást 0,5-2,0% (n/n) koncentrációtartományban vizsgáltam. E minták közül ugyan az 1%-os mutatta a legnagyobb hatékonyságot (0,72 mmol/h), de a fele akkora Ni-tartalmú kompozit is csak kb. 3%-kal mutatott kisebb aktivitást. Szembe tűnő, hogy a 2%-os minta aktivitása már lényegesen kisebb, ami itt is a felület telítődésével magyarázható.

Legjobbnak a 0,5%-os módosítás bizonyult, mivel maximális hatékonyságot ért el minimális hozzáadott fém mellett.

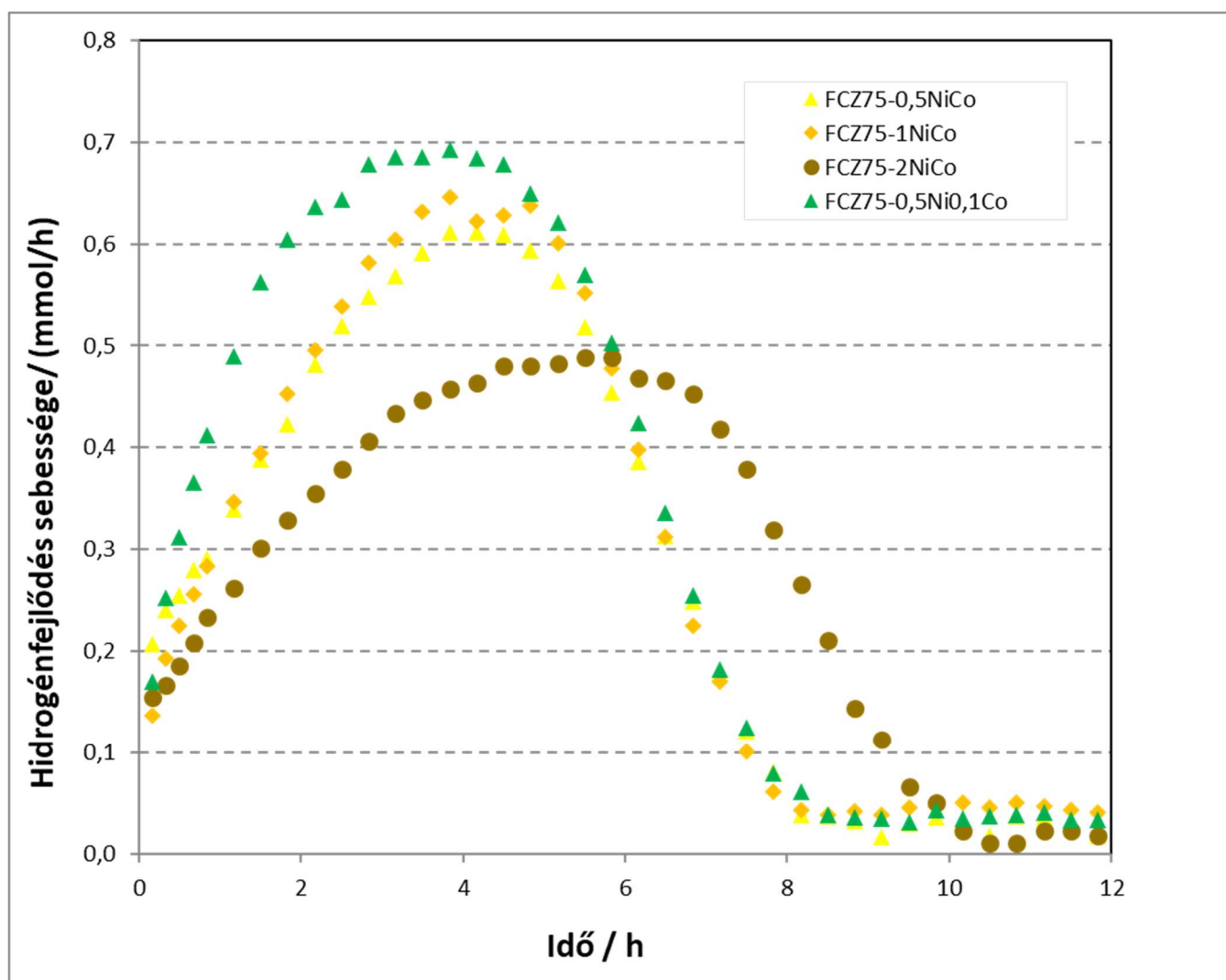


4-7. ábra Különböző Ni(II) koncentrációjú katalizátorok hidrogénfejlesztési grafikonja.

4.4 Kettős segédkatalizátor alkalmazása

Az irodalomban talált biztató adatok és kutatócsoportunk eddigi eredményei alapján indokoltta vált Ni(II) és Co(II) segédkatalizátorok együttes alkalmazása. Az elektroncsapdázó kobalt(II) és a lyukbefogó nikkell(II) egyszerre történő leválasztásával szinergikus hatás elérését vártam. A katalizátorok az eddigiekben leírt módon készültek a két fémsó oldatát 1:1 arányban

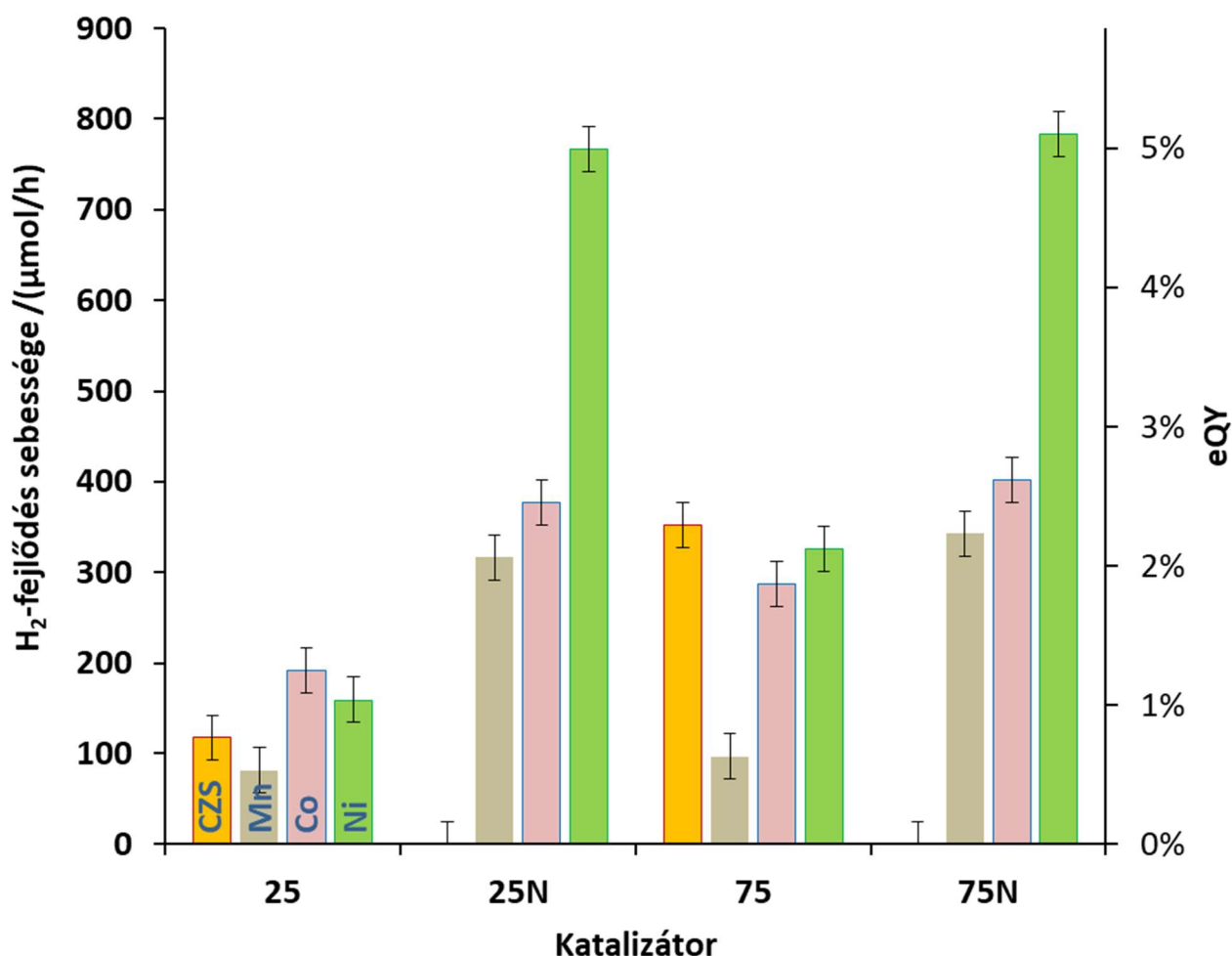
tartalmazó oldat hozzáadásával. Mivel Ni(II) módosításhoz szükséges az ammóniás közeg így azt alkalmaztam. A két fém különböző közegben történő beépítése jövőbeli terveim között szerepel. Az előző mérések alapján megállapítható volt, hogy alacsony kobaltkoncentráció is elegendő jelentős hatékonyság javulás eléréséhez. Ezért egy olyan mintát is készítettem, ami 0,5% Ni(II)-t és 0,1% Co(II)-t tartalmazott. A diagramon látható, hogy legjobb eredményt ez utóbbi minta hozta, azonban hatékonysága nem haladta meg a kobaltot nem tartalmazó minta hatékonyságát, így a szinergikus hatás egyelőre elmaradt. A legnagyobb fémtartalmú minta (1-1% Ni(II) és Co(II)) ez esetben is kisebb aktivitást mutatott.



4-8. ábra Különböző Ni(II)-Co(II) vegyes segédkatalizátor-tartalmú kompozitok hidrogénfejlesztési sebességei.

4.5 Fotokémiai kísérletek konklúziója

A fotokémiai kísérletek során mért H_2 -fejlődési átlagsebességeket a 4-9. ábra mutatja be. Minden esetben a sebességi görbe maximumának két órás környezetében néztem ezt az értéket. Jól látszik, hogy a legjobb fém-módosítónak továbbra is a nikkel bizonyult. Ezután következik a kobalt, végül a mangán. Ez alól csak a legrosszabb aktivitásokat mutató szobahőmérsékleten ammóniamentes közegből kapott kompozitok kivételek.

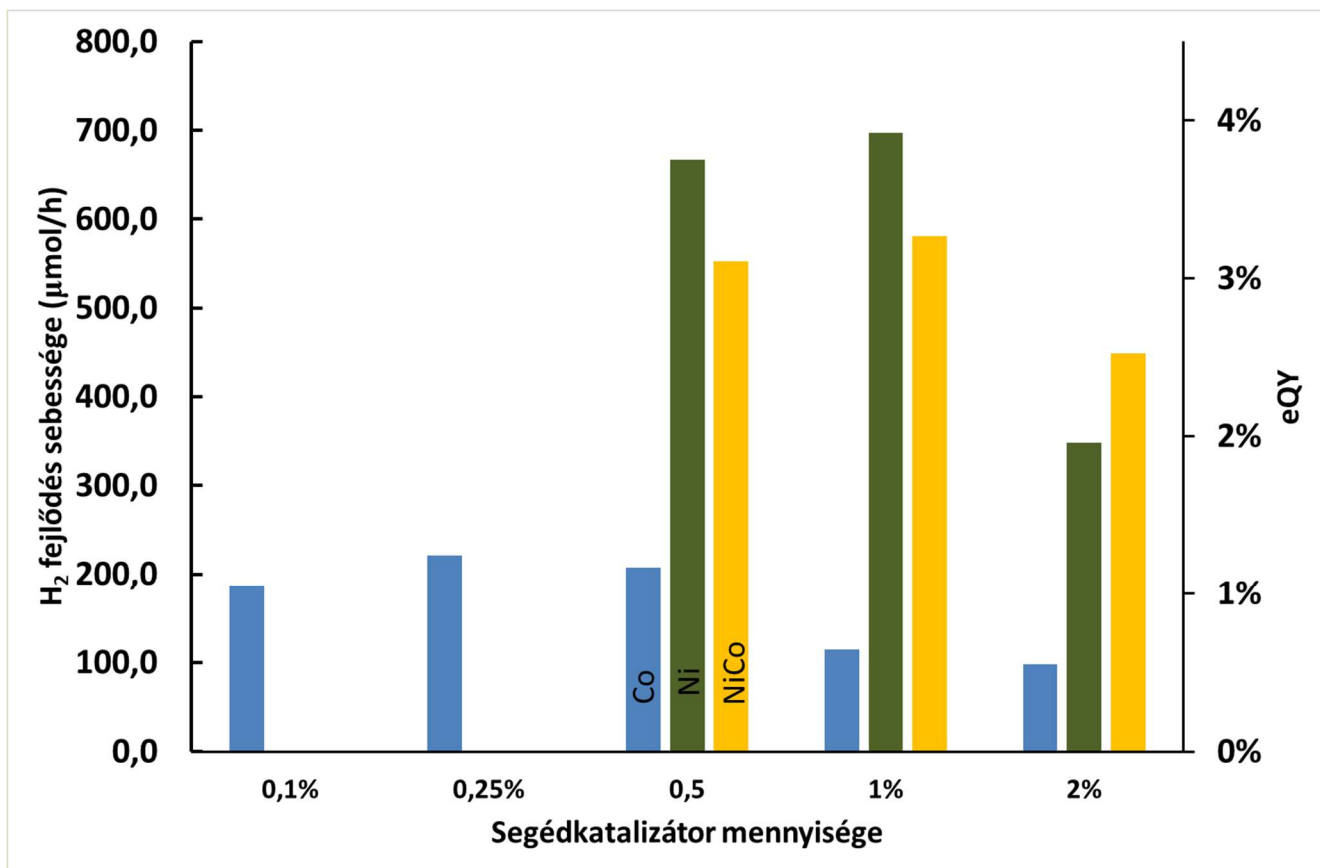


4-9. ábra A katalizátorok hidrogénfejlesztési sebességének átlaga és a külső kvantumhasznosítási tényezője (eQY) 20 mg katalizátort tartalmazó lebontandó oldatból 2 db 7W 6000K hidegfehér LED fényforrást alkalmazva. Az adott katalizátorhoz tartozó RHP a bal oldali, míg a hozzá tartozó eQY értékek a jobb oldali tengelyen olvashatók le.

Általánosan elmondható, hogy az ammónia komplexképző alkalmazása mindhárom fémnél jelentősen növelte a hatásfokot, amit annak tulajdonítunk, hogy az ammónia stabil komplexet képez a $Cd(II)$ - és $Zn(II)$ -ionokkal, ezáltal elősegíti a felületen lejátszódó ioncsere folyamatokat. Ugyanakkor az is látszik, hogy ammóniás közegből történő módosítás esetén az alapkatalizátor hőkezelése nem változtat a hatékonyságon.

A hőkezelés ugyan jelentősen növelte az alapkatalizátor hatékonyságát (CZS75 > CZS25), és az is elmondható, hogy a hőkezelt katalizátor módosításával jobb eredményeket értem el, mint a szobahőmérsékleten előállított alapkatalizátoréval (CZS75-X > CZS25-X), de ezek hatékonysága ammóniás közeg alkalmazása nélkül nem érte el a módosítatlan katalizátorét (CZS75-X < CZS75).

Kobalt segédkatalizátor alkalmazása esetén a többszöri bevilágítások során növekedés érhető el, ha nincs jelen ammónia, így kobalt módosításnál elhagyható az NH₃-ás közeg.



4-10. ábra A különböző mennyiségű fémeket tartalmazó katalizátorok hidrogénfejlesztési sebességének átlaga és a külső kvantumhasznosítási tényezője

75 °C-os hőkezelést és megfelelő közeg alkalmazva megállapítottam az optimális módosító fémek mennyiségét. Ez Co(II) esetén 0,25%, Ni(II) esetén 0,5–1,0%, ami jelentősen csökkentheti az előállítási költségeket ipari mértékű megvalósítás esetén.

Kettős segédkatalizátor alkalmazásával nem értem el jelentősebb előrelépést, kis fémionkoncentrációnál is stabil fotokatalizátorokat sikerült előállítani, amik hatékonysága nem sokkal marad csak el a legjobb nikkelmódosított mintáétól.

Ahogy az irodalmi áttekintésben is említettem (2.3.4. fejezet), a katalizátorok hatékonyságának két legfontosabb mérőszáma az RHP és a kvantumhasznosítási tényező. Kísérleteim alapján külső kvantumhasznosítási tényező meghatározására van lehetőségem,

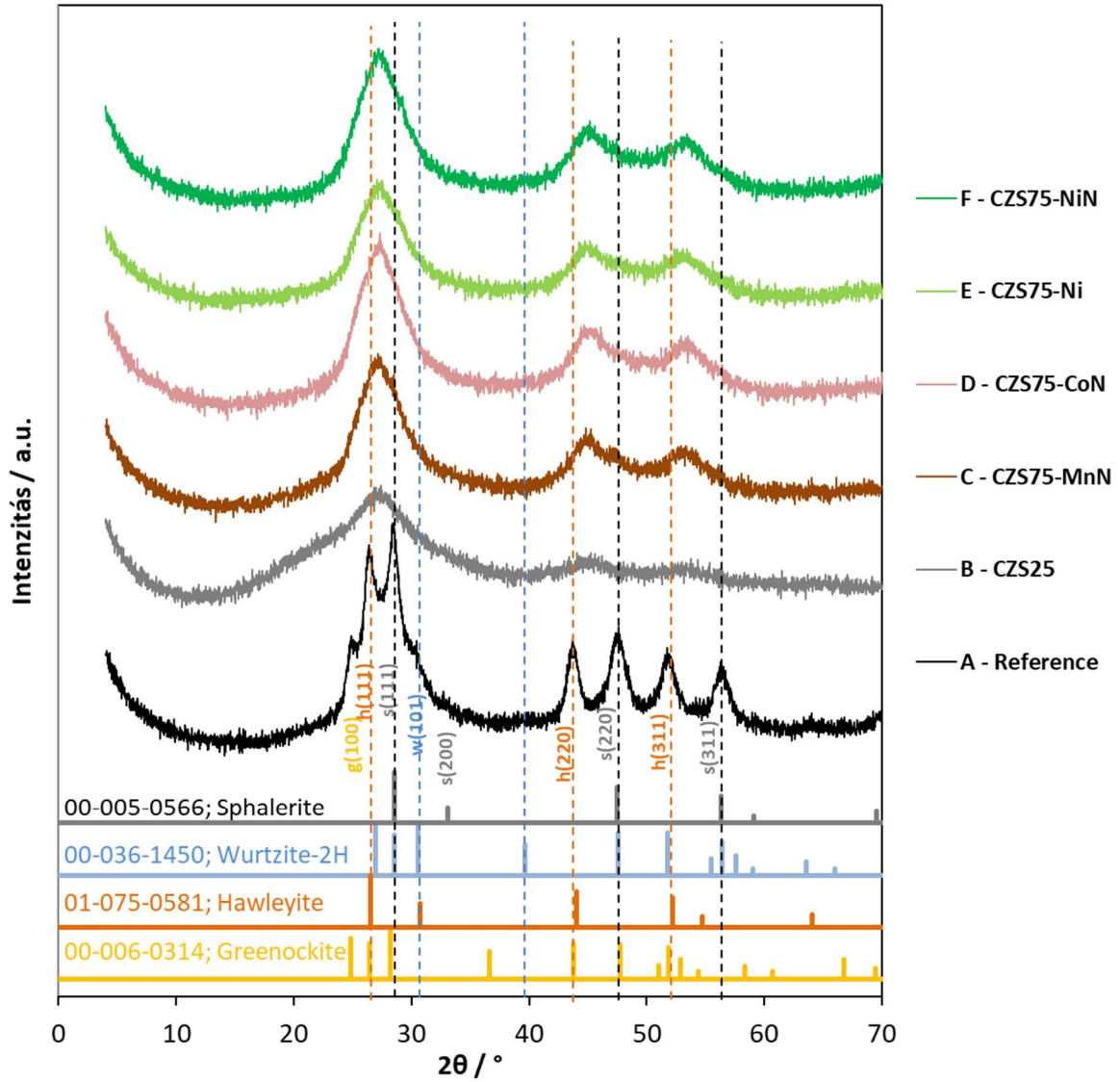
mivel a ráeső fotonok száma aktinometrálassal jól meghatározható, de az ebből elnyelt fotonok arányára legfeljebb durva becslést tudunk tenni. Mivel a kísérletek során mindig azonos geometriai elrendezést használtam – azaz az eQY definíciójában szereplő nevező azonos (2.11 egyenlet) – a mért RHP értékek arányosak az eQY-nal, ezért egy ábrán ábrázolható a kettő (4-9. ábra). A leghatékonyabb (CZS75-NiN) katalizátorra kapott RHP érték $783 \mu\text{mol/h}$ vagy egységnyi katalizátortömegre vonatkoztatva $39,15 \text{ mmol/g/h}$. Felhasználva az aktinometrálassal kapott reaktorra eső összes fotonok számát ($30,74 \text{ mmol/h}$) a számolt külső kvantumhasznosítási tényező $\text{eQY} = 5,86\%$.

4.6 Katalizátorok szerkezeti jellemzése

A hidrogénfejlesztési kísérletek eredményeinek értelmezésében nagy segítséget jelenthet a katalizátorok szerkezetének minél alaposabb megismerése, ezért néhány jól megválasztott kompozitról XRD, DRS és mikroszkópos felvételeket készítettünk. A vizsgálandó katalizátorok kiválasztásánál cél volt a különböző fémmódosítások összehasonlítása, amikhez a legjobb hatékonyságot mutató 75°C -on kezelt alapkatalizátorból ammóniás közegben módosított kompozitokat választottuk. Ezentúl a leghatékonyabb fémmódosítás esetében (Ni) összehasonlítottam az ammóniás, ill. ammóniamentes közegben előállított katalizátort.

4.6.1 XRD felvételek

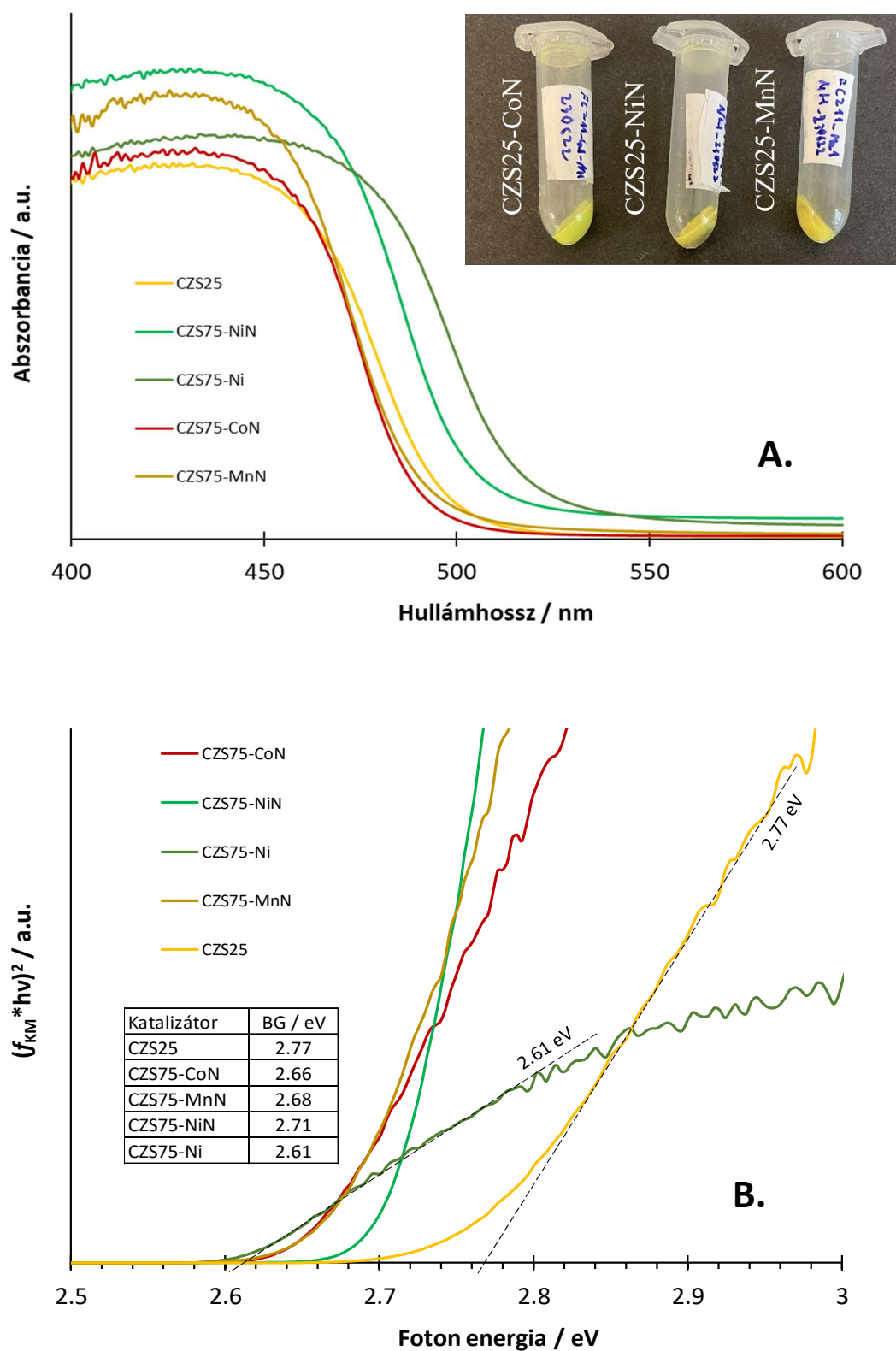
A 4-11. ábra XRD felvételeket mutat be amelyekből jól látszik, hogy a különböző 75°C -on kezelt alapkatalizátorból módosított kompozitok felvételei nem mutatnak szembevető eltérést, ami arra utal, hogy az impregnációs módosítás nem változtatja meg a fázisösszetételt észrevehető mértékben, és a fémtartalom sem éri el a kimutathatósági határt. A referenciával összehasonlítva a vizsgált kompozitokat megállapítható, hogy a CdS és a ZnS csúcsai nem jelennek meg külön, helyettük egy-egy csúcs jelenik meg $27,5$; $45,3$ és $53,2$ 2θ értékeknél. Ez a várakozásnak megfelelően igazolja, hogy az előállítás során a CdS és a ZnS nem egymás mellett válik le, hanem a Cd(II)- és Zn(II)-ionok egymást helyettesítik a szfalerit-szerkezetű kristályrácsban szilárd oldatot képezve. Szembetűnő a szobahőmérsékleten kapott minta kiszélesedő csúcsai, ami kisebb krisztallit-méretre utalnak. A Rietveld-féle módszerrel meghatározott krisztallit-méretnek megfelelően $14 \text{ \AA}$ lett a CZS25 katalizátorra, míg a 75°C -on kezeltké $22\text{-}25 \text{ \AA}$ közötti értékeknek adódtak. Ez az eredmény megfelel annak, a várakozásnak, hogy a hőkezelés során a minta öregedik, növekszik a szemcseméret, és ezáltal csökken a fajlagos felület.



4-11. ábra. Szobahőmérsékleten előállított módosítatlan katalizátor (B), illetve a 75 °C-on kezelt, majd fémmel (C: Mn(II), D: Co(II), E és F: Ni(II)) módosított kompozitok XRD felvételei. A módosítás C, D és

F esetben ammóniás közegben történt. A fekete (A) referencia felvétel a CdS:ZnS 1:1 molarányú keverékéből készült. A szaggatott vonalak a szfalerit (szürke), a hawleyit (narancs) és a wurtzit (kék) jellemző csúcsait jelzik.

4.6.2 Diffúz reflexiós színeképek



4-12. ábra Az ábrán jelölt kompozitok diffúz reflexiós színeképeiből Kubelka-Munk módszerrel számolt abszorbancia-arányos színeképek (A), illetve a Tauc-ábrázolás (B) alapján meghatározott tiltószélességek értékei (beszúrt táblázat).

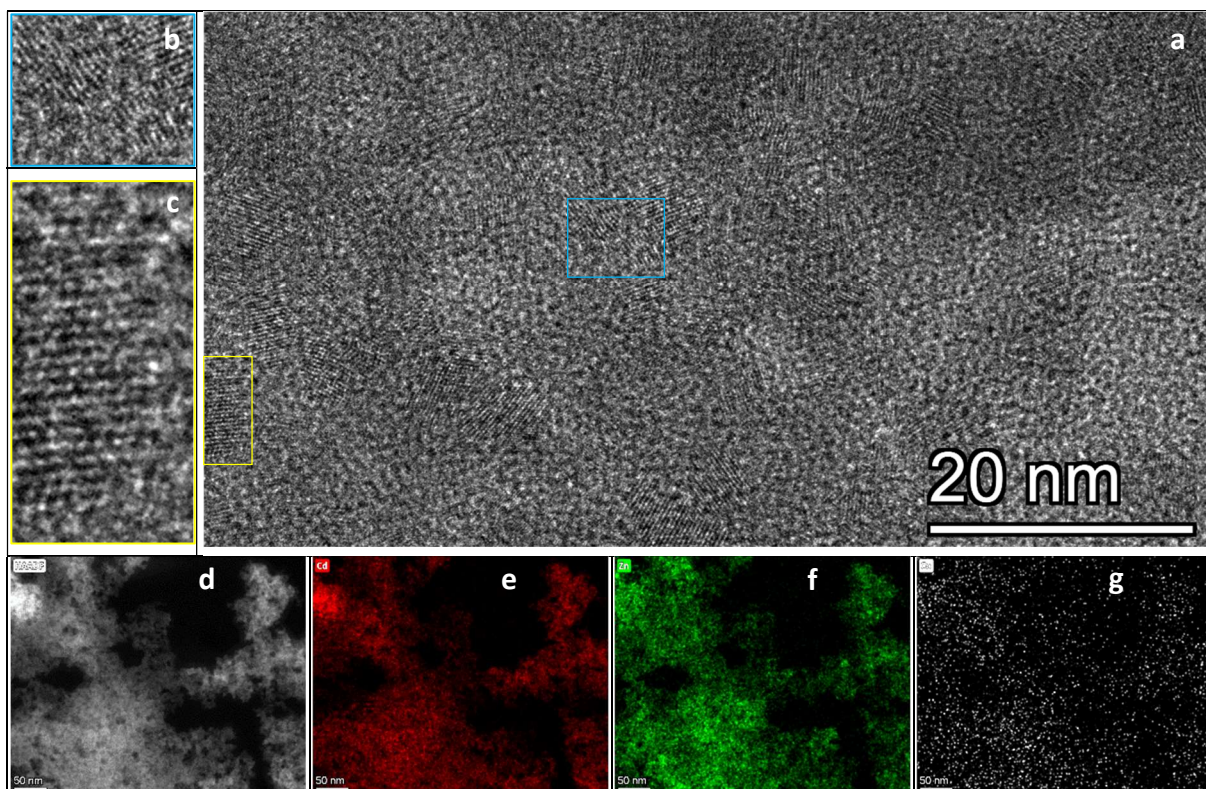
Ni-módosításnál vöröseltolódás az abszorpciós élben (4-12. A ábra), ami összhangban van a katalizátorkészítésnél tapasztalt enyhe zöldes színváltozással.

A módosítatlan szobahőmérsékleten előállított CZS25 alapkatalizátor tiltotsáv-szélessége 2,77 eV. A többi vizsgált minta ehhez képest kisebb BG-értékeket eredményezett (2,61–2,71 eV) (4-12. B ábra). A csökkenés (0,06-0,16 eV) ugyan kis mértékben növeli az elnyelt fotonok mennyiségét, de csak kb. 5–10%-kal [22], így ez nem indokolhatja a hatékonyság jelentős növekedését. Ez arra utal, hogy a fémmódosítás nem módosítja a $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$ alapkatalizátor rácsszerkezetét, ami összhangban van az XRD felvételek tapasztalataival. Ezt megerősíti, hogy a hasonló módon előállított, de eltérő fémeket tartalmazó kompozitok BG értékei alig mutatnak nagyobb eltérést a mérési hibánál, ami $\sim 0,03$ eV. Mindez azt sugallja, hogy a BG értékek kismértékű csökkenése a hőkezelésnek tulajdonítható. Ehhez hasonló jelenségről már többen is beszámoltak, ugyan ez esetekben a 170 °C-os hidrotermiás kezelést alkalmazták [32]. Ha a fémmódosítás nem változtatja meg a rácsszerkezetet, mégis a fém minőségétől jelentősen függ a katalitikus aktivitás, arra utal, hogy a fém-vegyületek a felületen segédkatalizátor-szerepet töltenek be.

4.7 TEM

Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia alkalmazásával megállapítottuk, hogy a szemcsék többsége 3-8 nm átmérőjű uniform egyedi szemcsék aggregátuma (4-13. ábraa. ábra), amelyek nagyrészt szabályos szfalerit szerkezetűek (4-13. ábrab. ábra), de kevés szfalerit-wurtzit ikresedés is megfigyelhető (4-13. ábrac. ábra).

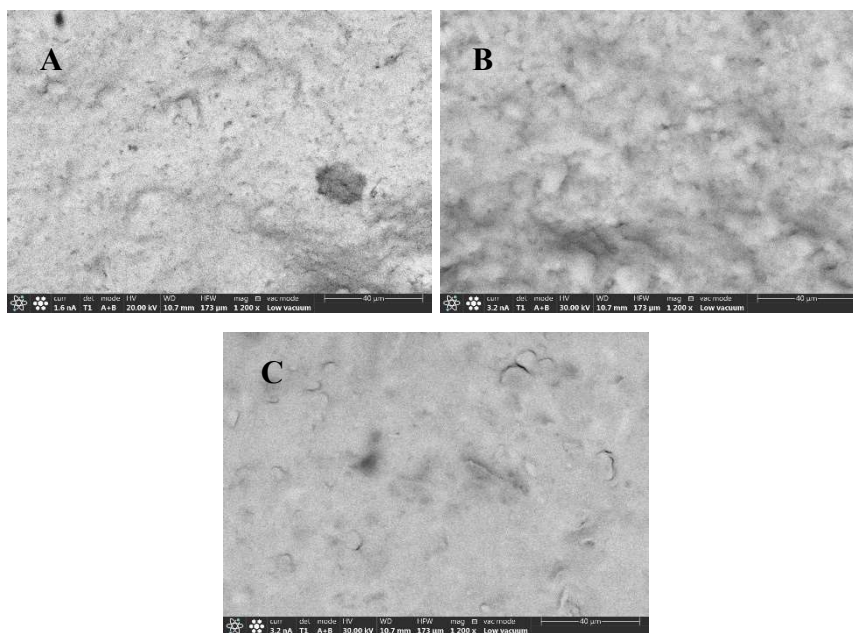
Az elemösszetétel tanulmányozásához a Co(II)-módosított CZS75-CoN mintát választottuk. A 4-13. ábra d-g. ábrákon megfigyelhetjük, hogy a Zn-Cd ionok eloszlása homogén, sem Cd- sem Zn-feldúsulás nem számottevő. Kb. $20 \times 20 \text{ nm}^2$ területeken ellenőrizve az összetételt 40–60% megoszlásnál szélsőségesebbet nem találtunk. A Co mennyisége ugyan csak 1%-a a Cd és a Zn összes mennyiségének, így a beütésszám jóval kisebb, de az jól látszik, hogy a Co eloszlása nagyon egyenletes, beborítja a teljes szemcsét, és nem észlelhető szemcsén kívüli feldúsulás. Ez ugyan mutatja a sikeres (terv szerinti) előállítást, de a kis mennyiséggel párosulva kizárja annak az esélyét, hogy meghatározhassuk a hozzá kapcsolódó anion minőségét. Korábban kutatócsoportunkban ezzel a módszerrel igazolható volt, hogy a Ni(II) nem NiS-ként, hanem $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ként fordul elő a $\text{Zn}_{0.75}\text{Cd}_{0.25}\text{S}$ felületén, vagy részben azok között feldúsulva.



4-13. ábra A CZS75-CoN katalizátor TEM felvételei. Az a-c ábrák HRTEM képek, a b és a c nagyított képek szélessége rendre 8 nm és 4 nm. A d ábra a katalizátor nagy felbontású STEM-HAADF képe, az e-g ábrák pedig az egyes alkotók elemtérképe: piros (e) – Cd, zöld (f) – Zn és fehér (g) – Co.

A DRS, XRD és TEM szerkezetvizsgálati eredmények arra utalnak, hogy a fémmódosítás nem befolyásolja sem a katalizátor fő tömegének szerkezetét, sem a tiltott sáv szélességét olyan mértékben, ami a jelentős hatékonyságnövekedést eredményezné. Az aktivitásnövekedésben tapasztalt eltérések oka valószínűleg a felületen megkötődött fémvegyület minőségével magyarázható, azonban ennek igazolásához további mérések (elektrokémiai és XPS) szükséges.

4.8 SEM



4-14. ábra CZS75-2NiCoA), CZS75-2Ni (B) és CZS25* (C) katalizátorok visszaszórt elektronok detektálásával készült SEM felvételei.

Pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételek alapján (4-14. ábra) megállapítható, hogy a katalizátorok homogének. EDS mérések alapján összetételük mérési hibán belül megfelel az elméleti értéknek. Így a Zn/Cd arány 0,977-1,1 közötti, míg a S/(Zn+Cd) arány 1,08-1,06 közötti, ami megfelel az irodalomban is közölt értékekkel [22].

A mérésekből szintén megállapítható, hogy a hozzáadott kobalt közel 100%-ban megkötődött a katalizátoron, míg a nikkel csak 50–60%-ban.

5 Összefoglalás

Munkám során $\text{Cd}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{S}$ katalizátorokat állítottam elő és módosítottam különböző módszerekkel, amelyekkel vizsgáltam a Na_2S -oldat fotokatalitikus bontásával képződött H_2 fejlődési sebességét.

Vizsgálatom során elsősorban az átmenetifémek használatára koncentráltam, de komplexképző alkalmazásának és a hőkezelésnek a hatásait is vizsgáltam. Tapasztalataim alapján a leghatékonyabb katalizátort Ni(II) -módosítással lehet előállítani, NH_3 komplexképző alkalmazása mellett. Co(II) -módosítással nagy stabilitású katalizátor keletkezett, aminek H_2 termelési sebessége folytonos növekedést mutatott, mind az adott, mind pedig az egymást követő bevilágítások során. A reakciómechanizmus további vizsgálatokat igényel. A Mn(II) módosítással készült katalizátorok bizonyultak a legrosszabbnak, fotostabilitásuk is alacsony volt.

Általánosan megállapítható a komplexképző fontossága. Alkalmazása minden esetben javított a hidrogénfejlődés sebességén, és a legjobb eredmények mind ammóniás közegben leválasztott katalizátorral születtek. A hőkezelés önmagában sokat javít a hatásfokon, de hőkezelt katalizátor fémmódosítása nem eredményezett javulást. Ez alapján a hatékonyságot elsősorban a választott fém és komplexképző használata befolyásolja.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Fodor Lajos tanár úrnak, a dolgozatom elkészítésében nyújtott szakmai segítségéért és fejlődésemért megtett erőfeszítése miatt. Ezen kívül köszönetemet fejezem ki Dr. Kristófné dr. Makó Évának az XRD mérések elvégzéséért, Vágvölgyi Veronikának az ICP mérésekért és Pekker Péternek a TEM felvételek elkészítéséért. Nélkülük ez a dolgozat nem jöhetett volna létre. Továbbá szeretném köszönetem kifejezni a TKP2021-NKTA-21 és a PA-SZR-ösztöndíj-0126/2024 azonosító számú projekteken keresztül nyújtott anyagi támogatásokért.

6 Irodalomjegyzék

1. Rahim Malik, F.; Yuan, H.-B.; Moran, J.C.; Tippayawong, N. Overview of hydrogen production technologies for fuel cell utilization. *Engineering Science and Technology, an International Journal* **2023**, *43*, 101452 doi.10.1016/j.jestch.2023.101452.
2. Sassi, M.; Gupta, A.K. Sulfur Recovery from Acid Gas Using the Claus Process and High Temperature Air Combustion (HiTAC) Technology. *Am J Environ Sci* **2008**, *4*, 502–511 doi.10.3844/ajessp.2008.502.511.
3. 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.
4. *UV-Visible Photocatalysis for Clean Energy Production and Pollution Remediation*; Wang, X., Anpo, M., Fu, X., Eds.; Wiley, 2023; ISBN 9783527350506.
5. Chen, S.; Takata, T.; Domen, K. Particulate photocatalysts for overall water splitting. *Nat Rev Mater* **2017**, *2*, 17050 doi.10.1038/natrevmats.2017.50.
6. Song, H.; Luo, S.; Huang, H.; Deng, B.; Ye, J. Solar-Driven Hydrogen Production: Recent Advances, Challenges, and Future Perspectives. *ACS Energy Lett* **2022**, *7*, 1043–1065 doi.10.1021/acseenergylett.1c02591.
7. Yang, X.; Wang, D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. *ACS Appl Energy Mater* **2018**, *1*, 6657–6693 doi.10.1021/acsaem.8b01345.
8. *Heterogeneous Photocatalysis*; Colmenares, J.C., Xu, Y.-J., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2016; ISBN 978-3-662-48717-4.
9. Gunawan, D.; Zhang, J.; Li, Q.; Toe, C.Y.; Scott, J.; Antonietti, M.; Guo, J.; Amal, R. Materials Advances in Photocatalytic Solar Hydrogen Production: Integrating Systems and Economics for a Sustainable Future. *Advanced Materials* **2024** doi.10.1002/adma.202404618.
10. Chan, C.-C.; Chang, C.-C.; Hsu, C.-H.; Weng, Y.-C.; Chen, K.-Y.; Lin, H.-H.; Huang, W.-C.; Cheng, S.-F. Efficient and stable photocatalytic hydrogen production from water splitting over ZnxCd1-xS solid solutions under visible light irradiation. *Int J Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 1630–1639 doi.10.1016/j.ijhydene.2013.11.059.
11. 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.
12. Zagorac, J.; Zagorac, D.; Šrot, V.; Randelović, M.; Pejić, M.; van Aken, P.A.; Matović, B.; Schön, J.C. Synthesis, Characterization, and Electronic Properties of ZnO/ZnS Core/Shell Nanostructures Investigated Using a Multidisciplinary Approach. *Materials* **2022**, *16*, 326 doi.10.3390/ma16010326.
13. 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.

14. Zhao, W.; Jin, Y.; Gao, C.H.; Gu, W.; Jin, Z.M.; Lei, Y.L.; Liao, L.S. A simple method for fabricating p–n junction photocatalyst CuFe₂O₄/Bi₄Ti₃O₁₂ and its photocatalytic activity. *Mater Chem Phys* **2014**, *143*, 952–962 doi.10.1016/j.matchemphys.2013.10.026.
15. Páll, B.; Mersel, M.-A.; Pekker, P.; Makó, É.; Vágvolgyi, 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.
16. Mendoza-Damián, G.; Hernández-Gordillo, A.; Fernández-García, Ma.E.; Acevedo-Peña, P.; Tzompantzi-Morales, F.J.; Pérez-Hernández, R. Influence of ZnS wurtzite–sphalerite junctions on ZnOCore–ZnSShell-1D photocatalysts for H₂ production. *Int J Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 10528–10540 doi.10.1016/j.ijhydene.2019.02.193.
17. Lam, S.W.; Chiang, K.; Lim, T.M.; Amal, R.; Low, G.K.-C. The effect of platinum and silver deposits in the photocatalytic oxidation of resorcinol. *Appl Catal B* **2007**, *72*, 363–372 doi.10.1016/j.apcatb.2006.11.019.
18. Li, Z.; Meng, X. Recent development on palladium enhanced photocatalytic activity: A review. *J Alloys Compd* **2020**, *830*, 154669 doi.10.1016/j.jallcom.2020.154669.
19. Zhu, H.; Yuan, X.; Yao, Q.; Xie, J. Shining photocatalysis by gold-based nanomaterials. *Nano Energy* **2021**, *88*, 106306 doi.10.1016/j.nanoen.2021.106306.
20. Yang, H.; Yang, B.; Chen, W.; Yang, J. Preparation and Photocatalytic Activities of TiO₂-Based Composite Catalysts. *Catalysts* **2022**, *12*, 1263 doi.10.3390/catal12101263.
21. Jiang, D.; Zhu, L.; Irfan, R.M.; Zhang, L.; Du, P. Integrating noble-metal-free NiS cocatalyst with a semiconductor heterojunction composite for efficient photocatalytic H₂ production in water under visible light. *Chinese Journal of Catalysis* **2017**, *38*, 2102–2109 doi.10.1016/S1872-2067(17)62956-5.
22. Mersel, M.-A.; Fodor, L.; Pekker, P.; Makó, É.; Horváth, O. Effects of Preparation Conditions on the Efficiency of Visible-Light-Driven Hydrogen Generation Based on Ni(II)-Modified Cd_{0.25}Zn_{0.75}S Photocatalysts. *Molecules* **2022**, *27*, 4296 doi.10.3390/molecules27134296.
23. Li, N.; Zhou, B.; Guo, P.; Zhou, J.; Jing, D. Fabrication of noble-metal-free Cd_{0.5}Zn_{0.5}S/NiS hybrid photocatalyst for efficient solar hydrogen evolution. *Int J Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 11268–11277 doi.10.1016/j.ijhydene.2013.06.067.
24. Wang, W.; Li, T.; Komarneni, S.; Lu, X.; Liu, B. Recent advances in Co-based co-catalysts for efficient photocatalytic hydrogen generation. *J Colloid Interface Sci* **2022**, *608*, 1553–1575 doi.10.1016/j.jcis.2021.10.051.
25. Qiu, B.; Zhu, Q.; Du, M.; Fan, L.; Xing, M.; Zhang, J. Efficient Solar Light Harvesting CdS/Co₉S₈ Hollow Cubes for Z-Scheme Photocatalytic Water Splitting. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56*, 2684–2688 doi.10.1002/anie.201612551.
26. Liu, Y.; Ding, S.; Shi, Y.; Liu, X.; Wu, Z.; Jiang, Q.; Zhou, T.; Liu, N.; Hu, J. Construction of CdS/CoOx core-shell nanorods for efficient photocatalytic H₂ evolution. *Appl Catal B* **2018**, *234*, 109–116 doi.10.1016/j.apcatb.2018.04.037.

27. Zhao, Y.; Lu, Y.; Chen, L.; Wei, X.; Zhu, J.; Zheng, Y. Redox Dual-Cocatalyst-Modified CdS Double-Heterojunction Photocatalysts for Efficient Hydrogen Production. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12*, 46073–46083 doi.10.1021/acsami.0c12790.
28. 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.
29. Pinaud, B.A.; Benck, J.D.; Seitz, L.C.; Forman, A.J.; Chen, Z.; Deutsch, T.G.; James, B.D.; Baum, K.N.; Baum, G.N.; Ardo, S.; et al. Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. *Energy Environ Sci* **2013**, *6*, 1983 doi.10.1039/c3ee40831k.
30. 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.
31. 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.
32. Chen, M.; Wu, P.; Zhu, Y.; Yang, S.; Lu, Y.; Lin, Z. Enhanced photocatalytic H₂ production activity of CdZnS with stacking faults structure assisted by ethylenediamine and NiS. *Int J Hydrogen Energy* **2018**, *43*, 10938–10949 doi.10.1016/j.ijhydene.2018.04.218.