



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

**Természettudományi és Informatikai Kar
Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék
Környezetmérnöki MSc szak**

OTDK dolgozat

**CO₂ hidrogénezési reakciók szelektivitásának hangolása különböző
anionokkal dópolt réteges kettős hidroxid katalizátorokkal**

Biczók Brigitta

Témavezető: Dr. Sági András docens

Konzulens: Dr. Szabados Márton tudományos munkatárs

Szeged

2024

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	4
2	Irodalmi áttekintés	5
2.1	A CO ₂ negatív hatásai a környezetre és légköri koncentrációjának redukálási módjai	5
2.2	Katalízis és katalizátorok	7
2.3	Réteges kettős hidroxidok	9
2.4	Alumínium-hidroxid és alumínium gazdag LDH-k.....	10
2.5	Szén-dioxid hidrogénezés	11
2.6	A réteges kettős hidroxidok alkalmazása CO ₂ hidrogénezési reakciójában	13
3	Célkitűzés	14
4	Kísérleti munka	15
4.1	Felhasznált anyagok és eszközök.....	15
4.2	Különböző anionokkal hangolt NiAl ₄ -LDH-k szintézise	15
4.3	A szén-széndioxid aktiválási reakciók vizsgálata	16
4.4	Vizsgálati módszer	18
4.4.1	Röntgendiffraktometria (XRD).....	18
4.4.2	Az infravörös spektroszkópia (IR).....	19
4.4.3	Hőmérséklet-programozott redukció (TPR).....	19
4.4.4	Gázkromatográfia	20
5	Eredmények ismertetése és értékelése	22
5.1	Katalizátorok karakterizálása	22
5.2	Szén-dioxid hidrogénezés eredményei.....	28
5.2.1	Előkezelés hatásának vizsgálata	28
5.2.2	Különböző anionok beépülésének hatása a CO ₂ hidrogénezésre	28
6	Összefoglalás	37
7	Irodalomjegyzék	38
8	Köszönetnyilvánítás	42

Tartalmi összefoglaló

A CO₂ antropogén háttérű emissziója világszinten jelentkezik és jelentős negatív környezeti hatásai vannak jelen. A CO₂ probléma egyik megoldása lehet a molekula kémiai átalakítása. Atmoszférikus hidrogénezési reakciók során főként metán és szén-monoxid keletkezhet, ahol mindkét molekula hasznos lehet rendre a villanyenergia gázzá konvertálása (PtG) és a szintézis gáz egyik alapanyagának előállítása szintjén. Munkánk során különböző anionokkal hangolt nikkel tartalmú réteges kettős hidroxidokat állítottunk elő, és alkalmaztunk gázfázisú, atmoszférikus nyomáson történő CO₂ hidrogénezési reakciókban. A különböző anionokkal integrált katalizátorokkal jelentős mértékben érhető el nagyfokú metán-, ill. szén-monoxid szelektivitás is magas konverzió mellett. A kísérleti munka során különféle NiAl₄-LDH-k szintézisét ismert mechanokémiai módszer alapján végeztük el, így készült B₄O₇²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, HPO₃²⁻, H₂PO₂⁻ és NO₃⁻ rétegeközi anionokat tartalmazó LDH változatok. Az előállított katalizátorok jellemzésére röntgendiffraktometria (XRD), infravörös spektroszkópia (IR) és hőmérséklet programozott redukció (TPR) szolgált. A CO₂ hidrogénezési reakciókat gázkromatográffal (GC-FID-TCD) szerelt áramlásos csőreaktorban végeztük 200 – 550 °C tartományban, különböző előkezeléseket követően. A katalizátorok közül a legmagasabb aktivitást és a legnagyobb metán szelektivitást a nitrát tartalmú katalizátor prekursor mutatta, viszont a H₂PO₄⁻ ion beépítésével kapott katalizátor segítségével nagy mennyiségű szén-monoxid képződött.

Kulcsszavak: CO₂ redukálási módszer, réteges kettős hidroxid, katalizátor prekursorok, szén-dioxid aktiválás

1 Bevezetés

Napjainkban egyre fontosabbá vált a környezetvédelem, ennek ellenére még mindig jelentős mennyiségű környezetvédelmi probléma áll fenn. Számtalan kutatócsoport foglalkozik olyan technológiák kidolgozásán melyek megteremtik a fenntartható fejlődést. Az egyik központi környezetvédelmi probléma a légköri CO₂ koncentráció növekedés, mely elősegíti a globális felmelegedést. A CO₂ mennyiség az antropogén hatások miatt emelkedett. Egyik leggyakoribb tevékenység a fosszilis tüzelőanyagok égetése, mely során számottevően emelkedik a légköri CO₂ mennyiség. A CO₂ légköri mennyiségének csökkentésére számos globális kezdeményezés jelent meg. Egyik leghíresebb környezetvédelmi egyezmény a Kiotói, mely előírta az aláírók számára, hogy a 2008 és 2012 közti időszakban az 1990-es évekhez viszonyított CO₂ kibocsájtást redukálják 5,2%-kal. [1] Azonban ezek a kezdeményezések nem bizonyosodtak eredményezőnek. Előtérbe kerültek ezáltal olyan technológiák kifejlesztése mely lehetővé tették a CO₂ átalakítását. Egyik lehetséges átalakítási mód a katalitikus úton való kivitelezés.

A 19. század közepén felfedezték a hidrotalcitot, mely egy természetben előforduló réteges kettős hidroxid. Különböző LDH-k kutatása és előállítása egyre népszerűbb lett. A rétegek összetételének változtatása lehetővé teszi különféle munkaterületeken való előnyös alkalmazást. A tulajdonságok módosítását a rétegek közé beépülő (interkalálódott) anionok minősége, sajátossága adja, mely számos felhasználási alternatívát nyújt.

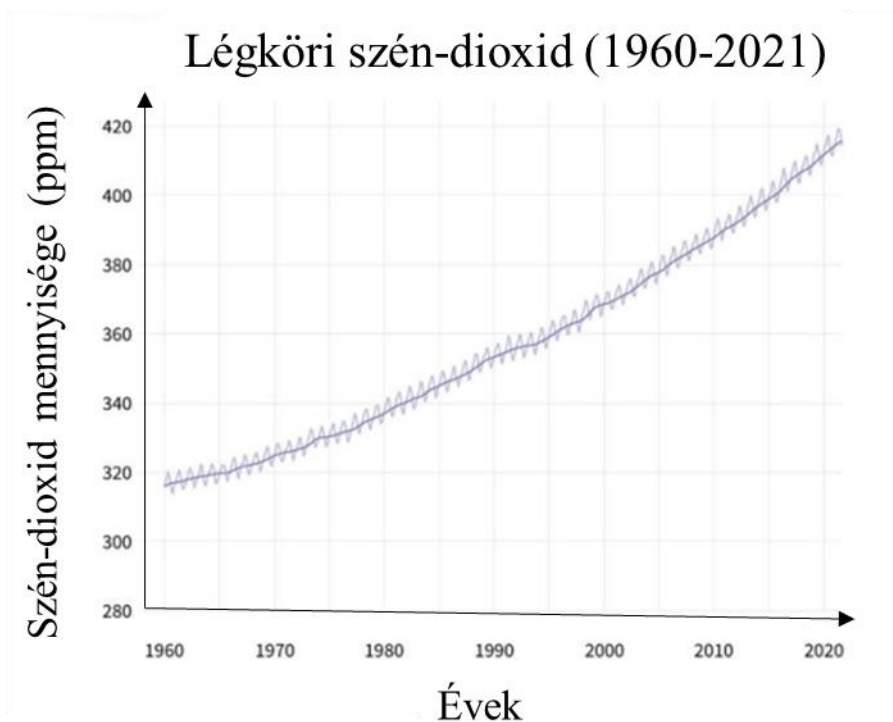
Növekedett CO₂ mennyiség csökkentése érdekében igyekeztünk katalizátor segítségével a CO₂-ot hasznos gázokká alakítani. Munkánk során különféle LDH-kat állítottunk elő, majd ezt követően katalitikus tulajdonságaikat CO₂ hidrogénezési reakciók segítségével vizsgáltuk.

2 Irodalmi áttekintés

2.1 A CO₂ negatív hatásai a környezetre és légköri koncentrációjának redukálási módjai

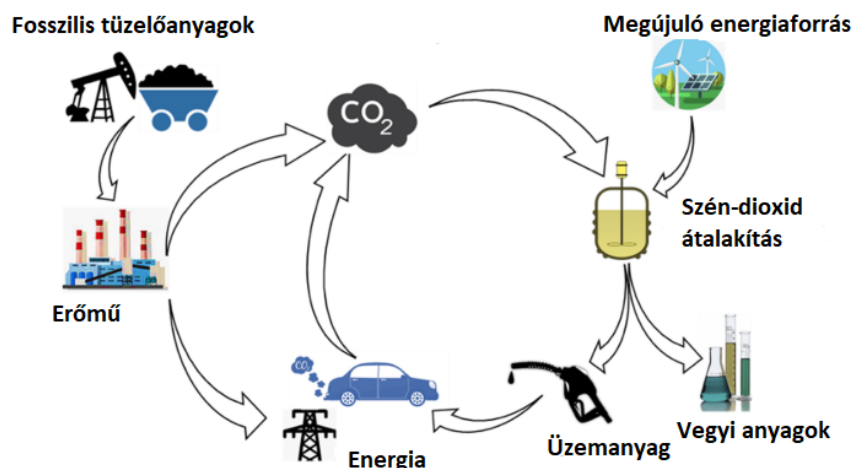
Napjaink egyik fő problémája a globális felmelegedés, amely számos negatív hatással van a környezetünkre és az egészségünkre. Legfőképp az emberi tevékenységek következménye, mivel ezek a cselekedetek hozzájárulnak az üvegházhatású gázok, mint például szén-dioxid, vízgőz, metán, koncentrációjának növekedéséhez.

Bolygónk üvegházhatás nélkül élnetlenné lenne, hiszen sokkal hidegebb átlaghőmérséklet dominálna a Földön. A napenergia és az üvegházhatású gázok kölcsönhatása okozza az üvegházhatást. Az üvegházhatású gázok szerkezetüknek köszönhetően képesek hő elnyelésére, így hozzájárul a földfelszín hőmérsékletének növekedéséhez és az alsó légkör réteg melegedéséhez. [2] A globális felmelegedésért túlnyomóan a vízgőz felelős, ezzel szemben a szén-dioxidot tekintik a felmelegedés szabályzó elemének. A szén-dioxid egy szénatomjához egy-egy oxigénatom kötődik szorosan a két oldalán keresztül. Ez a szerkezet lehetővé teszi, hogy egy abszorpció–emisszió–abszorpció cikluson keresztül biztosítsa a hőt a felszín közelében. A CO₂ mennyisége megváltoztathatja +3,8 °C-kal vagy -3,6 °C-kal a Föld átlagos felszíni hőmérsékletét, attól függően, hogy a jelenlegi mennyiséget növeljük vagy csökkentjük. [3] A 20. századtól kezdve az ipari forradalom eredményeképpen megnövekedett az energiaforrás igénye. A hagyományos fosszilis tüzelőanyagokat nagy energiasűrűség jellemzi, ennek következtében nagymértékű felhasználásra került sor, amely a légkörben CO₂ és további más üvegházhatású gáz koncentrációjának emelkedését okozta. Mindemellett a fogyasztó társadalom kialakulása által a globális energiaigény a többszörösére növekedett, amely következtében fokozódott a kibocsájtott CO₂ mennyiség. A szén körforgása során különböző közegek közt cserélődik a szén. Egyes közegekben termelődik a szén, miközben más közeg elnyeli. Az óceánok a legnagyobb szén-dioxid tárolók. Az ipari forradalom előtt 10 000 éven keresztül viszonylag stabil volt a szén körforgása. Ipari forradalom kiinduláspontjánál 278 ppm-et mértek, mialatt napjainkban 400 ppm-nél is magasabbra emelkedett a légkör szén-dioxid szintje (1. ábra), ami 40%-os emelkedést mutat. [4,5]



1. ábra: A hawaii Mauna Loa obszervatóriumban rögzített állomás havi átlagos szén-dioxid-méréseit mutatja 1960 óta 2020-ig

A kibocsátott szén-dioxid mennyiség csökkentésének érdekében és a növekvő energiaigény miatt, a hagyományos energiatermelő módszereket további megújuló energiaforrásokkal egészítették ki, viszont ezek mindössze a globális szükséglet összmenyiségének egytizedét fedezik. [6] Az energia átalakító és tároló technikák magas költségei mindazonáltal alacsony energiasűrűséggel rendelkeznek, amelyek kereskedelmi terjedésének egyik központi nehézsége. A megújuló energiaforrások további problémái az ingadozó villamos energia termelése, illetve az energiatárolás nehézsége, mely problémák megoldására kifejlesztették a power-to-gas technológiát. Előbb említett technológia elektrolízis folyamatán keresztül a felesleges villamos energiát átalakítja hidrogénné. Különböző szénhidrogéneket tudnak előállítani, akár közvetlenül szén-dioxidból, vagy elektrokémiai úton termelt hidrogén és CO₂ kémiai reakciójában. Ez egy jó lehetőség a szén-dioxid megkötésére és felhasználására, ezáltal a növekvő légköri szennyezés mérséklődne. [7]



2. ábra: A mesterséges szén ciklust bemutató sematikus ábra [8]

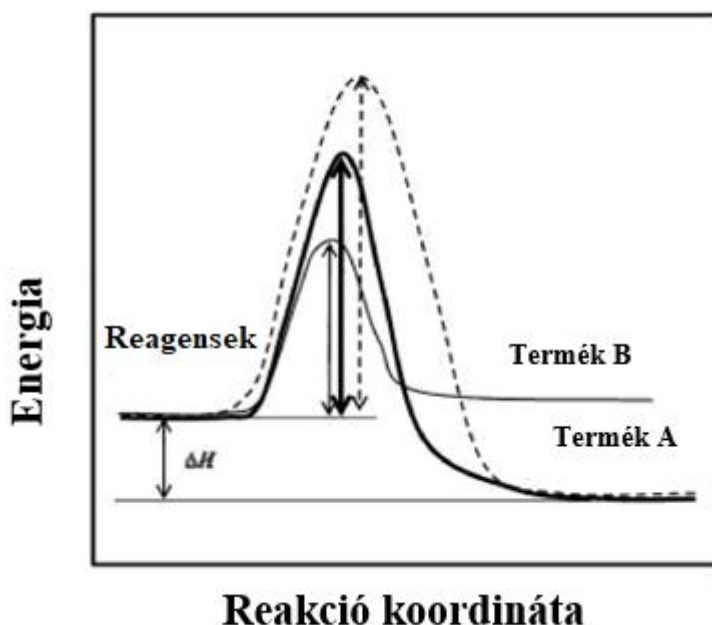
Fokozott figyelmet fordítanak a CO_2 üzemanyagokká, illetve vegyi anyagok összetevőelemeivé történő átalakítására. (2. ábra) Az elmúlt években számos tanulmány íródott, amelyek a CO_2 átalakítását javasolták. [9,10] Kémiai és biokémiai, valamint elektrokatalitikus és fotokatalitikus redukciós módszereket kutatták. A CO_2 redukciós reakciója során hasznos molekulákat állíthatnak elő, ilyen például a metán, hangyasav, és a szén-monoxid. Vizsgálatok során az elektrokatalitikus redukció bizonyult legalkalmasabb eljárásnak, mivel jól szabályozható reakciólépéssel és bizonyos fókig magas konverziós hatásokkal végezhető. A CO_2 konverzió folyamat nehézsége, hogy egy rendkívül stabil molekula, nagyfokú kinetikai inertséggel rendelkezik, így a reakciók lejátézkodásához nélkülözhetetlen hatékony katalizátorok kifejlesztése. [11] Az alacsony nyomású CO_2 hidrogénezés során főként metán és szén-monoxid kapható termékként. A metán a power-to-gas folyamatokban fontos, míg a CO egyéb nyersanyagok kiindulási anyaga lehet. A megfelelő reakció hangolással tervezhető a reakció iránya.

2.2 Katalízis és katalizátorok

A 20. század elejétől kezdve rohamos fejlődésen ment keresztül a katalízis szakterülete. Társadalmunk javát szolgálja a fejlődés, hiszen számos területen használják a katalizátorokat. Alkalmazzák magas színvonalú mezőgazdasági vegyszerek, gyógyszerek és különböző anyagok előállítására. Mindemellett a kőolaj feldolgozásának hatékonyságát fokozzák, amely eredményeként üzemanyagot és vegyi anyagokat állítanak elő. Manapság

nagyszámú kutatás folyik, amelyek célja környezetkímélő katalizátorok felhasználása olyan folyamatok esetén, amelyek környezeti problémákat okoznak. Új lehetőségeket keresnek a meglévő problémák helyreállítására. Kutatások célkitűzése az alacsonyabb toxicitás mellett az alacsonyabb költségek megközelítése. [12]

A katalizátor képes növelni a reakciósebességet, vagy megváltoztatni a reakció szelektivitását, ahhoz a körülményhez képest, mintha a reakció katalizátor hiányában játszódna le. Ezenkívül alacsonyabb aktiválási energiával rendelkezik a nem katalizált rendszerhez képest. Ezenfelül a katalizátor jelenlétével a termékeloszlást is módosíthatja (3.ábra).



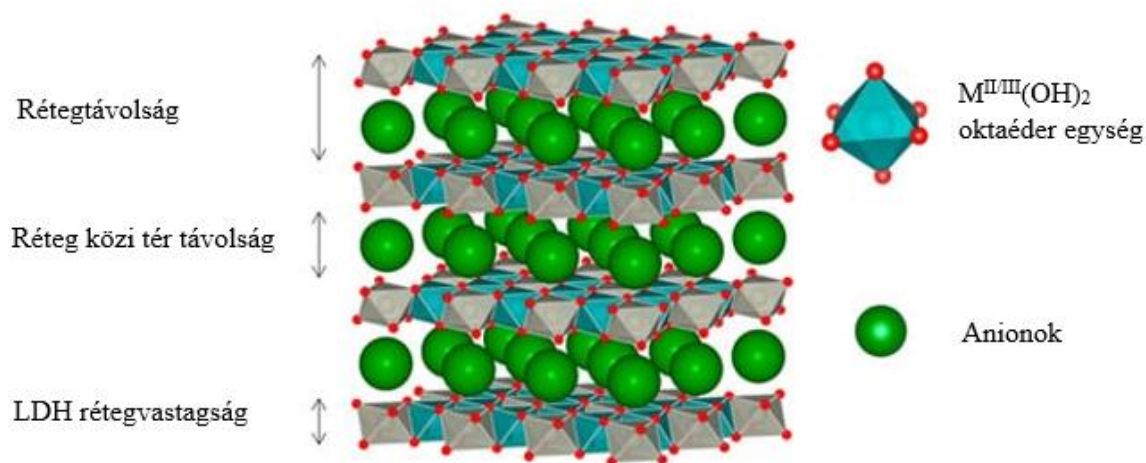
3. ábra: Az általános reakció energiadiagramon ábrázolt katalizátor hatás reakcióprofilon; szaggatott vonal jelzi a katalizátor nélküli folyamatot, vastag vonal a katalizált reakciót, amely megegyező termékhez vezet, vékony vonal a katalizált reakciót, amely eltérő termékhez vezet

Megkülönböztetnek homogén és heterogén katalizátorokat, később bevezették a heterogenizált katalizátorokat. Homogén katalizátor azonos fázisban működik, mint ahol a reakció lejátszódik. Homogenizált és heterogén katalizátorok esetén eltérő a két fázis. A homogén katalizátorokat alkalmazó eljárások során többségében folyékony fázisban megy végbe, míg heterogén katalizátor alkalmazása esetén a katalizátor szilárd halmazállapotú és a reakció gáz vagy folyékony fázisban játszódik le. A homogén katalizátorok aktívabbak és

szelektívek a hagyományos heterogén katalizátorral szemben, mivel minden egyes katalitikus egysége egyetlen aktívhelyként működhet. A heterogén katalizátorok előnye a homogén katalizátorokkal ellenben, hogy olcsóbb, könnyebb elválasztani és újrahasznosítani. A homogén katalizátorok heterogenizálásának a célja, hogy a fent említett előnyöket egyszerre lehessen megvalósítani. Ipari felhasználásra a heterogén katalizátor használata terjedt el, mivel a homogén katalizátorral szemben az elválaszthatósága könnyebb a reakcióterméktől és olcsóbb. [13]

2.3 Réteges kettős hidroxidok

A réteges kettős hidroxidok (az angol elnevezése Layered Double Hydroxides, mely rövidítése LDH) a természetben is megtalálhatók. Ezenfelül könnyen szintetizálhatóak laboratóriumi körülmények között. A soktagú vegyületcsaládot anionos agyagoknak is nevezik, a rétegeik között lévő anionokra utalva. A természetben bányászható megfelelőjük a hidrotalcit (HT) ásvány, ami egy magnézium-alumínium-hidroxil-karbonát. Megelőzően említett tulajdonságnak köszönhetően hidrotalcitszerű vegyületekként is említik néhány helyen [14]. A brucit kémiai képlete $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Az előbb említett kristály hasonló felépítésének eredményekképpen származtatható az LDH-ok szerkezete aszerint, hogy a kationion, azaz a Mg^{2+} ion részét egy háromértékű fémionokra cserélik. A Mg^{2+} ion oktaéderes elrendezésben van körül ölelve hat hidroxidionnal. Oktaéder egységek közös éllel rendelkeznek, amelyek végtelenlapokat képesek alkotni. Az LDH-ok szintézise esetén a kétértékű kationok egy részét háromértékű kationokkal cseréljük le, izomorf szubsztitúciós módon. Így a rétegeik jelentős pozitív töltéstöbblettel rendelkeznek, amelyet anionok és általában víz interkalációja kompenzál a rétegek között.



4. ábra: A réteges kettős hidroxid általános szerkezete [15]

Az LDH-ok általános képlete $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{m-})_{x/m} \cdot nH_2O$, ahol a kétértékű kation M^{2+} jelöli, az M^{3+} a három értékű kationt, az A egy ellen aniont m negatív töltéssel. Kétértékű kation lehet Mg^{2+} , Ni^{2+} , Ca^{2+} , és Zn^{2+} , háromértékű kation Al^{3+} , Fe^{3+} és Cr^{3+} . [16] A rétegek közötti anionok természete meglehetősen változatos. A 4. ábrán látható rétegtávolsága a réteg kitöltő anion méretétől függően változik. A közönséges szervetlen anionok, mint például halogenidok, CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} és szerves anionok mellett számtalan egyéb negatív töltésű anyagok előfordulhatnak, mint polioxo-metalátok, biomolekulák, polimerek, anionos gyógyszerek. [17]

A LDH-ok számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, amelyek napjaink ipari és környezetvédelmi problémáira megoldást jelenthetnek. A LDH-ok könnyen szintetizálhatóak, kiváló az anioncserélő képességük, relatív nagy felülettel rendelkeznek, emellett jellemzően magas a termikus és a kémiai stabilitásuk. Ezenfelül felépítésüknek sajátossága lehetővé teszi a nagyszámú, különböző lehetséges összetételek és fém-anion kombinációk szintézisét. Mindemelllett az interkalált anionok stabil tárolása/szállítása és magas biokompatibilitása miatt nagy figyelmet kaptak, mint biológiai és gyógyszerészeti kutatások szereplői. [14]

2.4 Alumínium-hidroxid és alumínium gazdag LDH-k

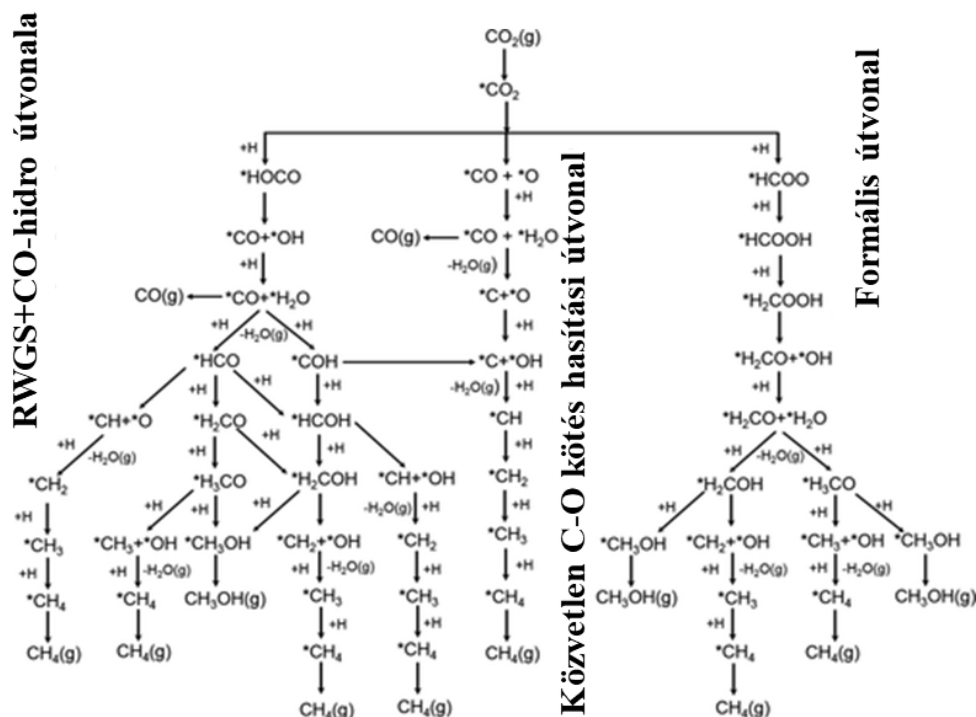
A természetben leggyakrabban előforduló alumínium-hidroxid ($Al(OH)_3$) polimorfjai a bayerit, a gibbszit és a nordstrandite. Szintézisüket megvalósították laboratóriumi

körülmények között. [18] A szintézis vizsgálata során megállapították, hogy a folyamatot javarészt a pH és különböző sók részvétele befolyásolja. A gibbszit savas, a bayerit bázikus, a nordstandite enyhén savas vagy semleges környezetben kristályosodott. [19] A rétegek egymáshoz viszonyított elhelyezkedése adja a legfontosabb szerkezeti eltérést $\text{Al}(\text{OH})_3$ polimorfjai közt. Bayerit esetén a hidroxil-ionok hengeres szimmetriával, míg gibbszit esetén tetraéderes szimmetriával rendelkeznek. [20] Egy kutatás eredményeként megállapították, hogy a bayeritből eredő, Al-ban gazdag LDH-ot tartalmazó kétértékű ion szerkezete, illetve a rétegek közötti kémiaja határozottan különbözik a brucit alapú megfelelőitől. Ennek köszönhetően fokozódott az LDH-ok sokoldalúsága, továbbá lehetővé tette a szélesebb alkalmazási körben való használatukat. [21] A Ni^{2+} -t gyakran használják különféle LDH-k előállítására, hiszen így elkerülhető a drága és ritka nemesfémek használata, ezenfelül környezetbarátabb és olcsóbb. A NiAl-LDH-ok esetében több munkában kimutatták, hogy az in situ kialakult vagy előredukált aktív Ni fázis diszperziója és a hidroxid/oxid fajták redukálhatósága a rétegekben alkalmazott Ni:Al molarány módosításával változtatható. A növekvő Ni:Al molarány magasabb CO_2 konverziót eredményez, ellenben a legalacsonyabb Ni:Al aránynál a magasabb hőmérsékleten (500-600°C) végzett redukációs lépések után a metánképző aktivitás válik uralkodóvá. Ez feltehetően a nagyobb fajlagos felületnek és a magas alumíniumtartalom a nikkal fém szinterézését gátló hatásának köszönhető. [22]

2.5 Szén-dioxid hidrogénezés

A légköri CO_2 koncentrációjának növekedése számos negatív következménnyel jár (1.1.). Különösképpen nagy figyelmet fordítanak a CO_2 kibocsátásának csökkentésére, hiszen ezáltal mérsékelhetik az üvegházhatást. A CO_2 mennyiségének csökkentésére jó néhány módszert és technológiai megközelítést feltártak immár. Egyik legnépszerűbb megoldásnak a CO_2 kémiai átalakítása bizonyul. Számtalan felhasználási mód létezik. A metanol elsődleges folyékony petrokémiai termék, amely kereslete folyamatosan növekszik a vegyiparban és az energiaiparban egyaránt. Katalizátorok felhasználásával szintézisgázból állítják elő kereskedelmi célra. [23] A CO_2 hidrogén által üzemanyaggá alakítható, ezenkívül vegyi anyagokat is termel, amelyek prekursorokként is használhatók valamennyi ipari és kémiai eljárásban. A CO_2 elektrokémiai redukciója és a CO_2 termokatalitikus redukciója

alapján valósítható meg. Ezeken a kémiai módokon a CO_2 -ot alkalmazható vegyi anyaggá lehet alakítani. Előbbi módszer szobahőmérsékleten történik, az utóbbi nagy nyomáson és magas hőmérsékleten. [24]



5. *ábra:* A CO_2 hidrogénezésének szén-monoxiddá, metanollá és metánná való lehetséges reakcióútjai

Fordított víz-gőz eltolódás-reakció ($\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$) CO_2 hidrogénezésének CO termékét alkalmazzák prekursor molekulaként, amelyet a Fischer–Tropsch eljárásban felhasználnak metanol szintézishez és más hosszabb szénláncú szénhidrogén előállításához. Ez a 5. ábrán látható a CO_2 hidrogénezés egyik lehetséges módjaként. [24]

A katalizátorok CO_2 hidrogénezése esetén befolyásolják a CO_2 átalakulás aktivitását és szelektivitását. A közelmúltban számtalan olyan tudományos publikáció jelent meg, amelynek célkitűzése egy olyan katalizátor előállítása, mely alacsony hőmérsékleten magas aktivitású, illetve termikusan stabil. A Ni alapú katalizátorok tanulmányozása elterjedt széleskörben, hiszen alacsony költsége és nehézség nélkül hozzáférhetősége miatt ideális ipari felhasználásra. Különböző technológiával kísérleteztek, mellyel a Ni-alapú katalizátorok stabilitását és katalitikus aktivitását fokozni tudják. Összehasonlították a Ni

nanorészecskék és Ni/Al₂O₃ katalizátor katalitikus viselkedését, melynek eredményeképpen tisztázódott, hogy a megfelelőbb katalitikus teljesítményt az 5:4 arányban előállított Ni/Al₂O₃ adta. [25]

2.6 A réteges kettős hidroxidok alkalmazása CO₂ hidrogénezési reakciójában

A reakció végterméke különféle szénhidrogének és üzemanyagok lehetnek. Az 1920-as évektől már alkalmaztak fém/fém-oxid katalizátorokat a CO₂ hidrogénezés során, amely lehetővé tette a metanol szintézisét. A ZnO-Al₂O₃ katalizátor a legelterjedtebb ezen területen. Ezek a katalizátorok számos hátránnyal rendelkeznek, mint például alacsony konverziós hatékonyság, továbbá nem megfelelő szelektivitás. Katalitikus teljesítmény növelés érdekében kutatni kezdték a réteges kettős hidroxid katalizátorokat. Az LDH-ből származó katalizátorok nagyobb felületet biztosítanak a hagyományos fém/fém-oxid részecskékkal összehasonlítva, amely elősegíti a magasabb teljesítmény elérését. [26] Egy kutatás során megállapították, hogy a Cu₂O-dal töltött Zn-Cr LDH katalizátor esetén a CO₂ fotokatalitikus szén-monoxiddá való redukálása hatékonyabb, mint az Zn₂Cr LDH katalizátor során, feltételezhetően az interkalálódott Cu₂O miatt, mely aktív helyeket biztosított a CO₂ redukciójához. [27] Kutatások során megfigyelték, hogy az LDH tulajdonságait hangolhatják interkaláció segítségével. [28] Készítettek kutatásokat, melyek során magnéziumban szegény és alumíniumban gazdag LDH-kba sikeresen interkaláltak H₂PO₄⁻ aniont. [29] A következő ionok: H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, H₂PO₄⁻, HPO₃²⁻, HCO₃⁻, CO₃⁻, B₄O₇²⁻ interkalációjára és katalitikus tulajdonságainak leírására és összehasonlítására nem találtunk szakirodalomban leírást. Dolgozatommal előbb említett hiányt igyekszem pótolni.

3 Célkitűzés

A kísérleti munkánk célja összehasonlítani a $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ katalizátort és az általunk szintetizált különféle egyéb anion tartalmú $\text{NiAl}_4\text{-LDH}$ katalizátorok hatását széndioxid aktiválási reakcióban. A $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ katalizátor előzetes szakirodalom kutatás során számunkra kedvező szelektivitással rendelkezett, mivel emelkedett az ipar metán igénye, hiszen a molekula hasznos a vegyipar számára.

Munkánk során különböző anionokkal hangolt nikkel tartalmú LDH-k szintézisét terveztük meg. A $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-B}_4\text{O}_7\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-HCO}_3\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-CO}_3\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-PO}_4\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-HPO}_4\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-HPO}_3\text{-LDH}$ és $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_2\text{-LDH}$ katalizátorokat mechanokémiai előállítási módszer alkalmazásával terveztük megvalósítani.

Következő kérdések foglalkoztattak minket:

- Beépíthető-e a felsorolt anionok az LDH-kba?
- Milyen hatással van az anion beépítése a CO_2 hidrogénezés aktivitására és szelektivitására?
- Mennyire stabil az elkészített katalizátor?
- Milyen előkezelés szükséges méréseink előtt?

Katalitikus tulajdonságait CO_2 hidrogénezés reakció segítségével vizsgáljuk meg. Katalízis során az idő és a hőmérséklet függést is megfigyeljük.

4 Kísérleti munka

4.1 Felhasznált anyagok és eszközök

Munkánk során a következő anyagokat használtuk fel:

- $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Sigma-Aldrich)
- $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ (Sigma-Aldrich)
- K_3PO_4 , $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- KH_2PO_4 , $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- K_2HPO_4 , $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- Na_2HPO_3 , $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- NaH_2PO_2 , $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- NaHCO_3 , $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- Na_2CO_3 , $\geq 98\%$ tisztaság (Sigma-Aldrich)
- Ioncserélt víz, H_2O
- Argon gáz, Ar (Messer)

4.2 Különböző anionokkal hangolt $\text{NiAl}_4\text{-LDH}$ -k szintézise

A kívánt nikkelfoszfor tartalmú LDH-okhoz közvetett eljárás módon keresztül jutottunk el, mivelhogy a $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ vízben nem oldódik. Szintézisünk első lépéseként előállítottunk a megfelelő LDH-ot ($\text{NiAl}_4(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_{12} \times 2\text{H}_2\text{O}$), ehhez analitikai mérleg segítségével 5 ml-es eppendorf csőbe bemértünk 100 mg örlött $\text{Al}(\text{OH})_3$ -t és 190 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ -t. Az $\text{Al}(\text{OH})_3$ őrlése 12 Hz-es frekvencián 4 órán keresztül történt vibrációs golyósmalom őrlőberendezésben. Az eppendorf csőbe 5 ml desztillált vizet kimértünk kézi állítású digitális pipettával. Ezt követően egy hőszabályozható mágneses keverőre helyeztük. 95°C -on 4 napon keresztül folyamatosan kevertettük, ez idő folyamán LDH keletkezik. Ezután vákuumszűrő berendezés segítségével elvégeztük a szűrést. A szűrés során $0,45\text{ }\mu\text{m}$ -es pórusátmérőjű szűrőpapírt használtunk fel. A szűrést mosással együtt végeztük, megközelítőleg 200 ml térfogatú desztillált vizet felhasználva mintánként. A

szűrést követően a szárítás következett, az LDH-okat infralámpa alá tettük. Miután teljes mértékben megszáradtak, finom apró szemcsés állagúra őröltük a szilárd LDH-okat achát dörzsmozsárban.



6. ábra: Az anionok beépülési folyamatának fényképe

A rétegeközi térben hipofoszfít/foszfít/foszfát/karbonát/borát anionokat szerettünk volna beépíteni, ezért egy új kevertetési lépésre volt szükség, mely lehetővé tette a kívánt anionok interkalációját, azaz az ioncserét. (6. ábra) A kevertetéshez a korábban elkészített LDH porok és a beépíteni kívánt anionok voltak szükségesek, ehhez felhasználtunk K_3PO_4 , KH_2PO_4 , K_2HPO_4 , Na_2HPO_3 , NaH_2PO_2 , $Na_2B_4O_7$, $NaHCO_3$ és Na_2CO_3 sókat. A szintézis folyamán a kvalitatív információkat a röntgendiffraktometriai (XRD) és az infravörös spektroszkópiai (IR) mérések biztosították.

4.3 A szén-széndioxid aktiválási reakciók vizsgálata

Légköri nyomáson végeztük a katalitikus CO_2 aktiválási reakciókat álló ágyas kvarc reaktorcsőben folyamatos áramlás mellett. Kimértünk megközelítőleg 100 mg katalizátort, ezt követően a reaktor közepére helyeztük, két oldalát kvarcgyapottal stabilizálva gátoltuk meg, hogy az áramlás folyamán a katalizátor komponensei elmozdulhassanak. (7. ábra) A

reaktor további üres részét kvarctörmelékkel töltöttük ki, majd a két végét szintén kvarcgyapottal stabilizáltuk. Szabályozható hőmérsékletű kályha körbevette a reaktorcsövet, mely állandó reakcióhőmérsékletet biztosított a végbemenő kísérleteink folyamán.



7. ábra: *Különböző anionokkal hangolt nikkel tartalmú réteges kettős hidroxid katalizátorok kvarccsőben*

Aera típusú tömegáram szabályozó segítségével 40ml/perc áramlási sebességgel áramoltattuk a rendszerbe a $\text{CO}_2\text{:H}_2$ reaktáns 1:4 arányú elegyet. Hewlett packard 5890 series II gázkromatográf alkalmazásával végeztük a reakciótermékek vizsgálatát. A képződött termékek elválasztásához Porapak S és Porapak Q kolonna típusokat párhuzamos elrendezésben működtettük lángionizációs (FID) és hővezetési detektorral (TCD). Lángionizációs detektor az éghető anyagok analízisét tette lehetővé, miközben a nem éghető vagy kevésbé ionizáló anyagokat a hővezetési detektorral mértük. A TCD segítségével CO , CO_2 , H_2 gázokat, a FID segítségével metán mérését végeztük. Minden egyes mérés előtt előkezeltük a katalizátorainkat. Előkezelés során redukciót alkalmaztunk 60 percig 550°C -on. A mintavételek $200\text{--}550^\circ\text{C}$ -on történtek, ezt követően izoterm körülmények között 550°C -on tartottuk. Mintavételezés során adott mérési időpontban a mintatérfogatban lévő összetevők anyagmennyiségét határoztuk meg eredményképpen.

Agilent ChemStation nevű szoftver segítségével végeztük a gázkromatográf vezérlését és kiértékelését. Az anyagmennyiségből Microsoft Excel szoftver segítségével reaktánsok különböző paraméterét kalkuláltuk ki, mint például a konverzióját, szelektivitását és képződési sebességét. OriginPro 2018 szoftveren ábráztuk eredményeinket.

4.4 Vizsgálati módszer

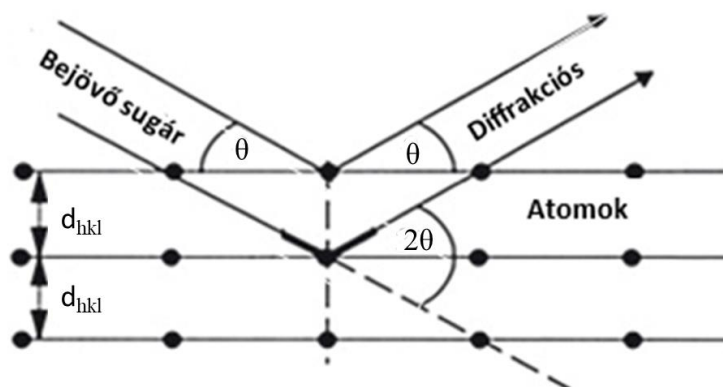
4.4.1 Röntgendiffraktometria (XRD)

Munkánk során az XRD vizsgálati módszert a szilárd anyagok szerkezeti vizsgálatára alkalmaztuk. A műszer segítségével a minták kvantitatív és kvalitatív tulajdonságaik meghatározhatóak. Vizsgálhatóak por vagy szilárd állapotú szervesetlen minták, polikristályos és amorf formában. A módszer esetén a minta rugalmas kölcsönhatásba kerül az anyaggal, ezáltal nincs energiaátadás. A módszer előnye, hogy a mintát roncsolásmentesen lehet vizsgálni. Az XRD vizsgálat folyamán a minta elektromágneses hullámmal, röntgensugárzással hat kölcsön, a sugárnyaláb elnyelődhet vagy szóródhat. A módszer során azokat a sugarakat vesszük figyelembe, melyek a mintáról különböző irányba szóródnak. A szórt sugár összetevői vagy erősítik, vagy kioltják egymást, így létrejön köztük az interferencia. Ezáltal kapunk egy elhajlási képet, más néven diffrakciós képet, amelyből kiszámítható a szórócentrumok távolsága, ha összemérhető a sugár hullámhosszával. A vizsgált minta atomjai megkülönböztetéséhez 0,1 nm-es nagyságrendű sugár hullámhossz szükséges.

A geometriai feltételt a Bragg-egyenlet (1.) írja le:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (1.)$$

Az egyenletben n a diffrakció rendjét jelöli, λ a röntgensugárzás hullámhosszát d a rácssíkok közötti távolságot, θ a diffrakciós szöget. [30]



8. ábra: A röntgensugárzás diffrakciója [31]

A részecskeméret kiszámítható diffraktogram fő csúcsai kiszélesedéséből. A részecskeméret meghatározásához a Scherrer-egyenletet (2.) használják:

$$D = \frac{(K \times \lambda)}{(\beta \times \cos\theta)} \quad (2.)$$

Az egyenletben a D jelöli a kristály méretet, K a Scherrer állandót, λ az alkalmazott sugárforrás hullámhosszát, β radiánban számított félértékszélességet, θ a vizsgált csúcs középpértékéhez tartozó szöget. [31]

MiniFlex II diffraktométerrel végeztük méréseinket. A mérések folyamán alkalmazott 2θ értékek 4° és 60° közé estek, a mérési sebességet $4^\circ/\text{percre}$ állítottuk be.

4.4.2 Az infravörös spektroszkópia (IR)

Az infravörös spektroszkópia hozzájárul a roncsolásmentes, illetve elsősorban a kvalitatív mérésekhez. A vizsgálat során eredményül a molekula forgási és rezgési állapotához kapcsolódó információk nyerhetők ki. A vizsgálandó minta lehet szerves vagy szervetlen molekula, viszont szükséges kémiaiag inertnek lennie. A módszer 780 nm és $300 \mu\text{m}$ közötti hullámhossztartományban lévő elektromágneses sugárzás és a vizsgálni kívánt minta közötti kölcsönhatáson alapul. Az infravörös spektrum $1500\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ hullámszámú tartományát alkalmazzák a referencia és a vizsgált minta összehasonlítására. Ezt a tartományt „ujjlenyomat- tartománynak” nevezik. Viszonylag kis molekulák megállapítására alkalmas, nagyobb molekula esetén részinformációkat szolgáltat. Egy sáv abban az esetben jelenik meg az infravörös spektrumban, ha a hozzá rendelhető rezgés folyamán megváltozik a molekula dipólusmomentumának bizonyos része. A mérés alatt úgynevezett belső reflexió vagy csillapított teljes reflexió jelenség segítségével a detektorba jutó sugarak intenzitása mérhető. [32] JASCO FT/IR-4700 műszert alkalmaztam méréseim folyamán.

4.4.3 Hőmérséklet-programozott redukció (TPR)

A hőmérséklet-programozott redukció a szilárd anyagok kémiai jellemzésére használt technika. A módszer lényege, hogy szilárd anyagot gázzal redukálnak, mialatt a rendszer

hőmérsékletét változtatják előre meghatározott módon. Általánosságban a szilárd anyagokat hidrogén áramoltatásával redukálják, melynek koncentrációját a reaktor után detektor segítségével mérik, ezáltal a hidrogénfogyást figyelik meg. Légnemű termékek elemzéséből származtatják a kémiai információkat. [33] TPR mérések előtt mintáinkat egy órán keresztül szárítottuk argon gázban 120°C-on. Ezt követően szobahőmérsékletre hűtöttük mintáinkat, majd 10% hidrogént tartalmazó argonba áramoltattuk. A hőmérsékletet 1100°C-ig emeltük meghatározott sebességgel. A H₂-fogyását hővezetési detektorral detektáltuk.

4.4.4 Gázkromatográfia

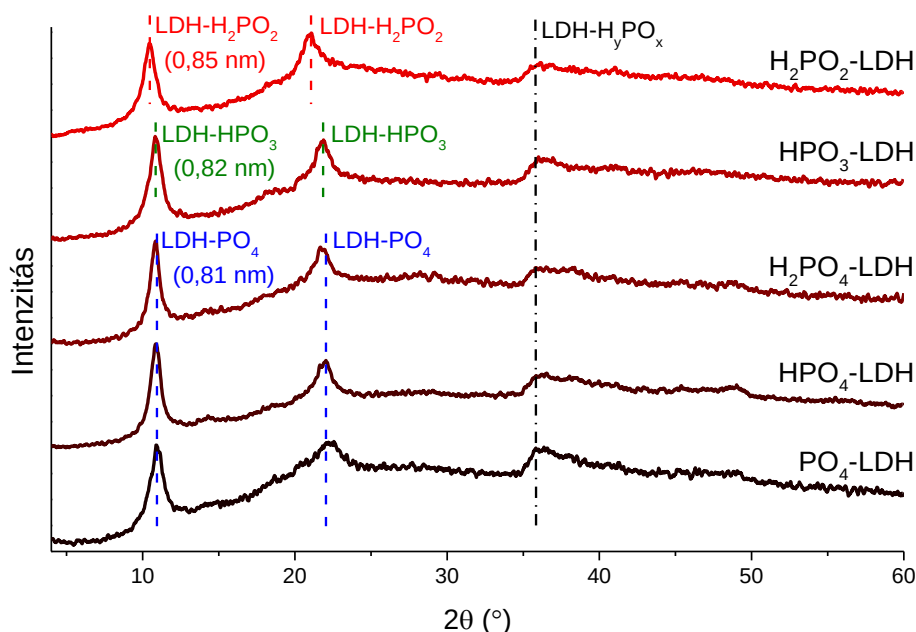
A.T. James és A.J.P. Martin feltalálta a modern kémia egyik legszélesebb körében alkalmazott gázkromatográfiáját, mely az analitikai kémia egyik elválasztástechnikai módszere. A technika összetett keverékek komponenseinek szétválasztására alkalmas. [34] A módszer használatának célja a kvantitatív mérések, előnye, hogy képes kis anyagmennyiség kimutatására egyaránt. Mindennapjaink során az élet sok területén alkalmazzák, mint például a gyógyszeriparban elemzésre, vegyipar és környezetvédelmi szektorokban analízisre. Gázkromatográfiában a kapilláris kolonnák használata nagyobb teret hódított, mint a töltött oszlop. Gázkromatográfia esetén a mozgófázis, az eluens kizárólag gáz lehet, míg az állófázis a mozgófázissal nem elegyedő, szilárd vagy folyékony halmazállapotú lehet. A mérendő anyag komponensei berendezésben azonos irányba haladnak, viszont eltérő sebességgel, így bizonyos idő után elkülönülnek egymástól, mivel különböző erősségű kölcsönhatásuk az állófázissal. A rendszer kolonnáján folyamatosan áramlik a mozgófázis, mely a minta összetevőit eljuttatja a kolonna végén lévő detektorba. A mozgófázis és az állófázis kölcsönhatásának intenzitásának fordított sorrendjének alapján hagyják el a rendszert. A minta alkotóelemei különböző sávokra elkülönülnek. Detektorokat működési elv szerint csoportosítják. Lángionizációs detektorral (FID) és hővezetési detektorral (TCD) felszerelt gázkromatográfiás készüléket használtunk méréseink során. A FID az egyik legelterjedtebb detektáló eszköz, amely a legtöbb szerves anyagok kimutatására alkalmas, kivéve a hangyasav és formaldehid. A detektorra érkező gázhoz hidrogént adnak hozzá, ezután a gázáram mikroégőbe kerül, mely elektródként funkcionál. Mikroégő végén a hidrogént meggyújtják. A mikroégőt levegő eleggyel táplálják, hogy az égéshez szükséges oxigént biztosítsák. A szerves anyag ionizál, ha a detektor lángjába jut,

ennek eredményeképpen megnő a detektorjel, mivelhogy nagymértékű ionáram növekedés történik. A TCD univerzálisak, minden olyan anyag mérhető, amely a vivőgáztól eltérő hővezetőképességgel rendelkezik. Általában azokat az anyagokat vizsgálják vele, amelyet előbb említett detektorral, vagy más detektorral nem lehet mérni. Működési elve a vivőgáz hővezetőképességének változásán alapul. Konstans sebességgel, folyamatosan áramoltatják a gázelegyet a rendszeren keresztül. Amennyiben a gázelegy komponensei megváltoznak, akkor a megelőző stabil állapot megszűnik, ha a fűtött elem felmelegszik, akkor a megjelenő komponens gyengébben vezeti, míg lehűlés esetén, jobban vezeti a hőt. Hőmérséklet változás hatására az ellenállás úgyszintén módosul. Hídkapcsolással mérik az ellenállás változást. Gyakran alkalmaznak hidrogént és héliumot vivőgázként, hiszen hővezetőképességük jelentősen nagyobb a többi gázhoz viszonyítva. A hibák elkerülése érdekében differenciakapcsolást alkalmaznak, amely lényege, hogy két hővezetőképesség-mérő cellát használnak fel, az egyik a referencia, ezen csak a vivőgáz áramlik, miközben a másik cellán kolonnáról érkező gázáram halad át. A két cella jelének eltérését mérik. [32]

5 Eredmények ismertetése és értékelése

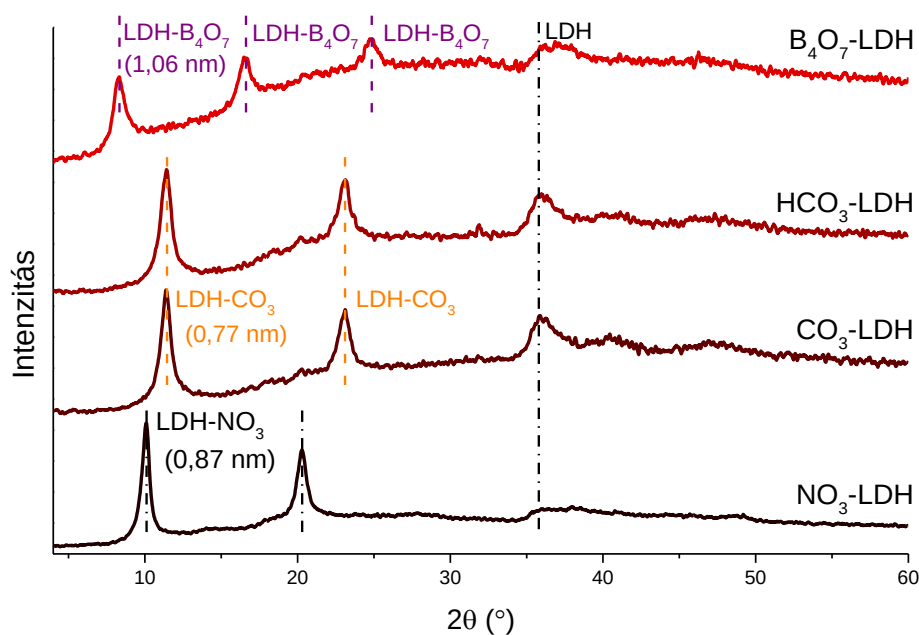
5.1 Katalizátorok karakterizálása

A szén-dioxid aktiválási reakciók mérése előtt az elkészített katalizátorokat különböző karakterizáló módszerekkel vizsgáltuk. Elsőként a röntgen diffraktometriás méréseket hajtottuk végre.



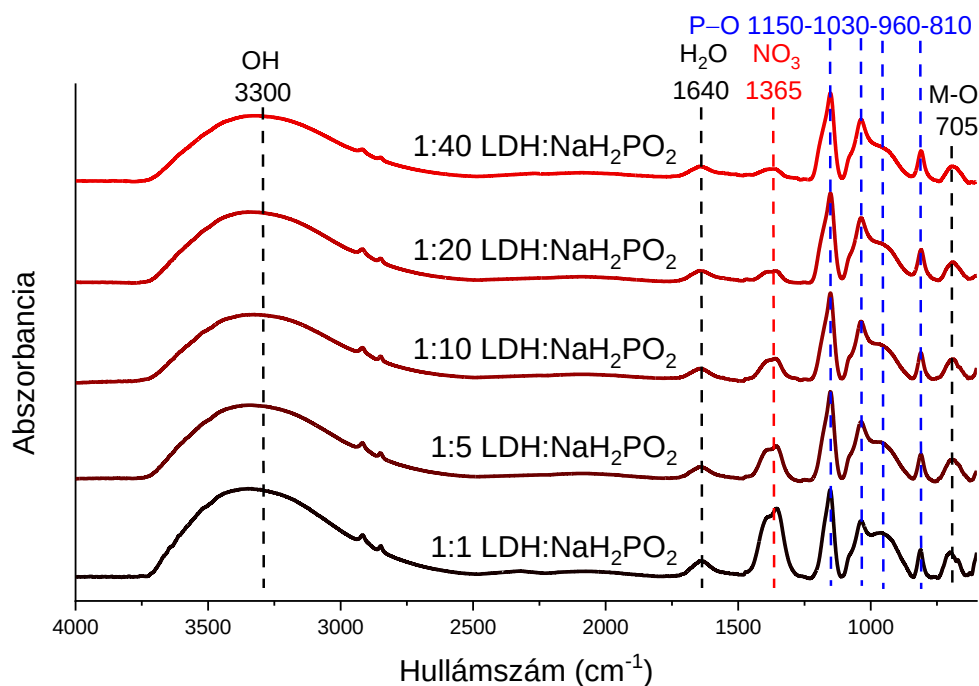
9. ábra: A NiAl₄-LDH különböző foszfát, hipofoszfít és hidrogén-foszfít rétegekben anionokkal bekövetkező szerkezeteknek a röntgen diffraktogramjai

A 9. ábrán XRD eredményei láthatóak, amelyek igazolják a foszfát, foszfít és hipofoszfít sikeres interkalációját. Foszfátonok interkalációja során az első reflexiók 2θ értékei a 11° 2θ értékhez tolódtak. A 10. ábrán látható NiAl₄-NO₃-LDH-hoz hasonlítottuk mintáinkat, mely 10° 2θ értéknél mutatta az első éles reflexiót. 0,87 nm-ről interkaláció után 0,81 nm-re való csökkenésből adódik, hogy egy rétegben és egy rétegek közötti tér szerkezetének módosulása összesen 0,06 nm. A rétegtávolság csökkenéséből arra következtethetnénk, hogy a foszfátonok kevesebb helyett foglalnak el, mint a nitrát anionok. Utóbb említett ion nagyobb térkitöltésének látszatának oka, hogy a nitrát anionok nagyobb szöget zárnak be a rétegekkel, mint a foszfátonok, ugyanis a nitrát anionok taszítják egymást, ezáltal jobban szétnyitják a rétegeket, amellyel növelik a rétegek közötti tér nagyságát.



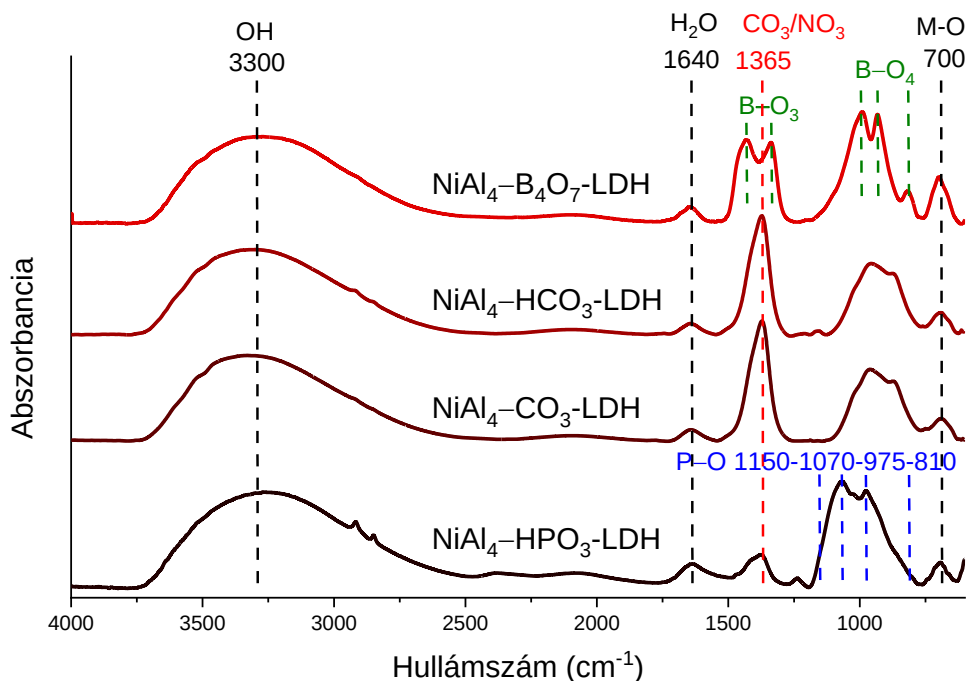
10. ábra: A $\text{NiAl}_4\text{-LDH}$ különböző rétegeközi anionokkal képzett szerkezetének a röntgen diffraktogramjai

A 10. ábrán megfigyelhető a $\text{NiAl}_4\text{-LDH}$ -ba a különböző anionok beépülése utáni XRD eredmények. XRD diffraktogramokon látható reflexiós eltolódások bizonyították a karbonátionok és borátionok beépülését. Karbonát ionok interkalációja esetén 0,77 nm-re csökkent a LDH rétegtávolsága, mely kisebb térkitöltésre utalhat. A szerkezeti változás összesen 0,10 nm. A borát ionok beépülése során 1,06 nm-re növekedett a távolság, amelyből arra lehet következtetni, hogy nagyobb térkitöltéssel rendelkezik a nitrát anionokhoz képest.



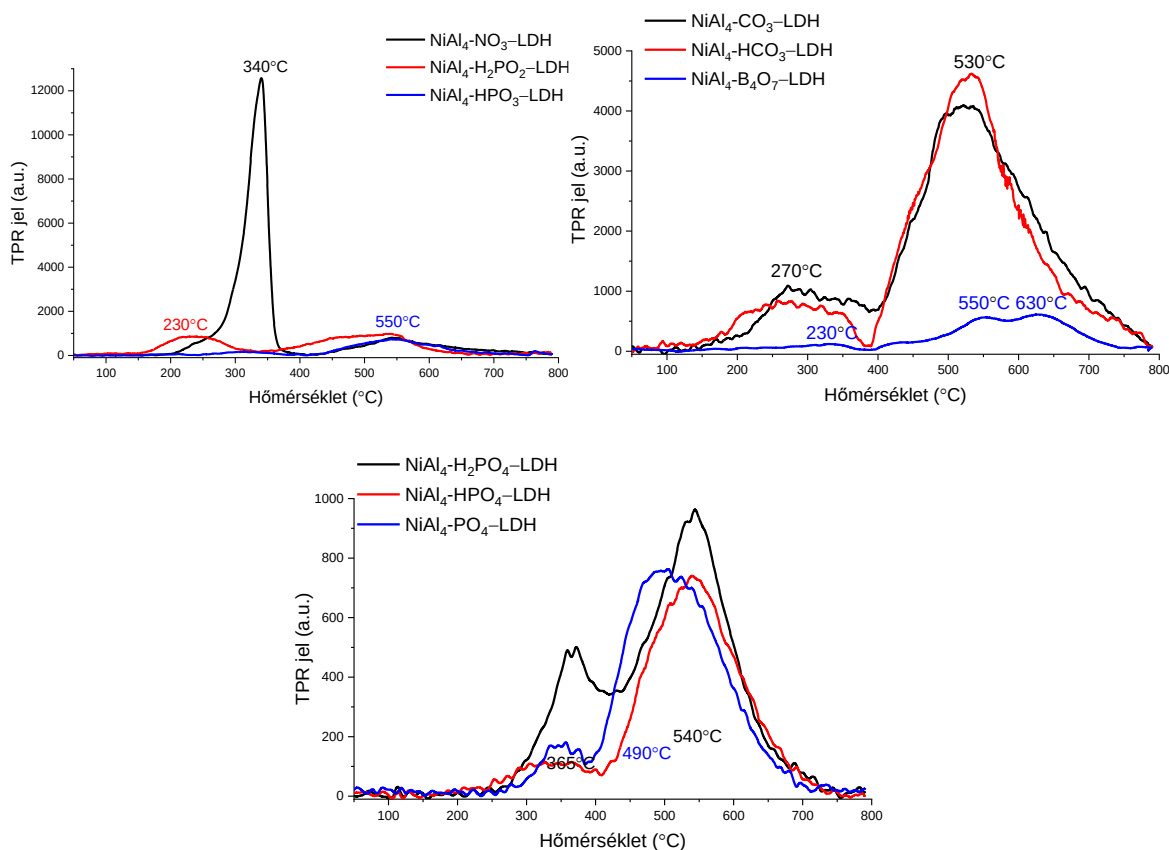
11. ábra: A $\text{NiAl}_4\text{-LDH}$ IR spektrumai különböző Ni:P bemérési arányú hipofoszfít interkaláció esetén

A 11. ábrán a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_2\text{-LDH}$ eltérő bemérési Ni:P arányú IR mérések eredményei láthatóak. A spektrumok közötti jelentős eltérés 1365 cm^{-1} hullámszámnál valósul meg, amely a NO_3^- anion rezgése. Jól látható a spektrum ezen részén a következő: minél magasabb arányban adtunk nátrium-hipofoszfítot (NaH_2PO_2) mintánkhoz annál kisebb a csúcs. Interkalációnk annál sikeresebb minél kisebb csúcs jelentkezik a spektrum ezen szakaszán, mivel annál nagyobb mennyiségben sikerült lecserélni a nitrát anionokat és beépíteni a rétegek közti térbe a hipofoszfítokat. Szintézisünk során 1:40 arányt alkalmaztunk, ennél magasabb arányt nem lehetett elérni, mivelhogy ilyen magas arány esetén már telített oldatot kapunk, melyben több NaH_2PO_2 nem tudunk oldani. A többi mintánk esetén feleslegesnek bizonyult az 1:1-nél magasabb arány használata.



12. ábra: A $\text{NiAl}_4\text{-LDH}$ IR spektrumai különböző anion interkaláció esetén

A 11. és 12. ábrán az infravörös spektrumon az új anionok interkalációját igazolja a mért 1200 és 800 cm^{-1} közötti rezgések. A foszfát csoport rezgései 1150 , 1070 , 1030 , 975 , 960 és 810 cm^{-1} hullámszámnál regisztráltak. A karbonátcsoport rezgései 1365 cm^{-1} hullámszámnál jelentek meg. Jól elkülönül a B-O_3 és a B-O_4 rezgésük. A B-O_4 tetraédes a B-O_3 háromszög elrendezésű hálót alkotnak. [35] Az OH rezgések megközelítőleg 3300 1/cm hullámszámnál figyelhetők meg, amelyek az LDH rétegekből és a köztes vízmolekulákból erednek. 1640 cm^{-1} -nél megjelenő csúcs a víz rezgésének hatása. 700 és 705 cm^{-1} hullámszámoknál M-O rezgések csúcs jelei láthatók, melyek a fém-oxigén vázrezgéséből származik.



13. ábra: A $\text{NiAl}_4\text{-LDH}$ hőmérséklet programozott redukció (TPR) ábrái különböző anion interkaláció esetén

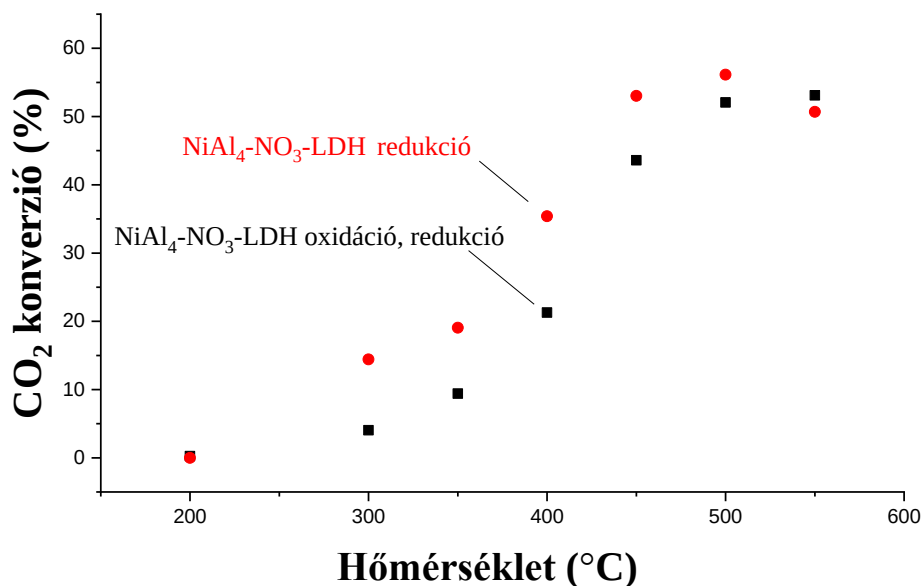
A 13. ábra a hőmérséklet programozott redukció mérésének eredményeit mutatja be, amely alapján megterveztük a szén-dioxid aktiválási reakciók mérését megelőző előkezelést. Ábráról leolvasva megállapítottuk, hogy 550°C redukciós előkezelés többé kevésbé mindenhol szükséges volt a nikkel redukálásához. Valószínűleg a borát ionok akadályozzák a Ni ionok fém nikkellé redukálódását, előbbi következtetésünket a mért $\text{NiAl}_4\text{-B}_4\text{O}_7\text{-LDH}$ minta csúcsai ábrázolásából vontuk le, mely eltér a többi mintához képest. A TPR mérések alapján készített H_2 fogyást az 1. táblázatba foglaltuk össze.

1. táblázat: A NiAl₄-LDH hőmérséklet programozott redukció (TPR) mérések alapján készített H₂ fogyasztás táblázata különböző anion interkalációja esetén

Katalizátor	Hőmérséklet (°C)	H ₂ fogyás (mmol/g)	Hőmérséklet (°C)	H ₂ fogyás (mmol/g)
NiAl ₄ -NO ₃ LDH	~340	7.0550	~545	1.59
NiAl ₄ -HPO ₄ LDH	~330	0.1900	537	1.48
NiAl ₄ -H ₂ PO ₄ LDH	~365	0.5900	542	1.73
NiAl ₄ -PO ₄ LDH	~345	0.1700	499	1.65
NiAl ₄ -HPO ₃ LDH	~200	0.0365	~550	1.30
NiAl ₄ -H ₂ PO ₂ LDH	~230	1.2730	~530	2.16
NiAl ₄ -CO ₃ LDH	272	0.4600	521	2.40
NiAl ₄ -HCO ₃ LDH	270	0.3900	532	2.30
NiAl ₄ -B ₄ O ₇ LDH	~330	0.1940	~630	1.53

5.2 Szén-dioxid hidrogénezés eredményei

5.2.1 Előkezelés hatásának vizsgálata



14. ábra: Különböző előkezelési módok alapján végzett szén-dioxid hidrogénezés $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ mintán

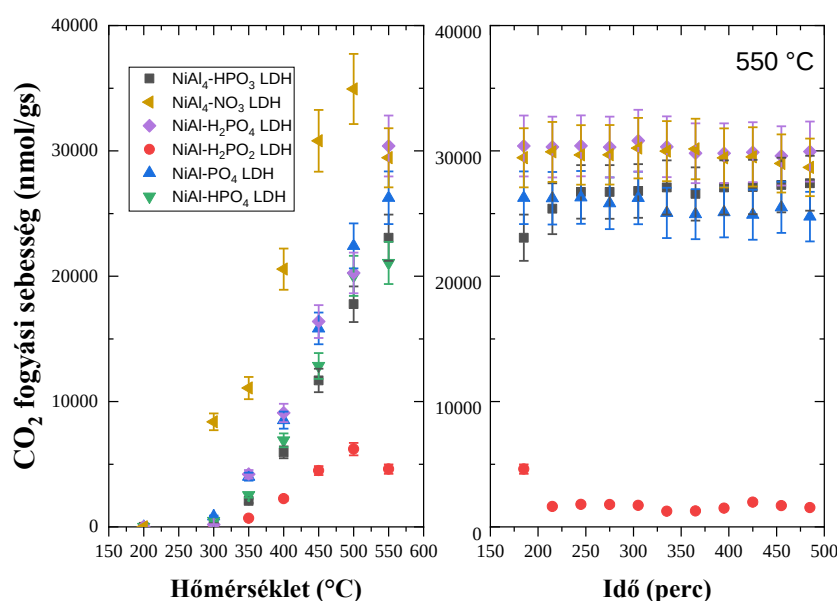
$\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ minta CO_2 konverziói alapján különböző hőmérsékleteken kettő előkezelési módot hasonlítottunk össze (14. ábra). Egyik előkezelési mód során 30 perc 550°C -on oxidációt és azt követően 60 perc 550°C -on redukciót alkalmaztunk. Ebben az esetben az oxidáció eredményeképp NiAl_4O_7 spinell részecskék keletkeznek, melyek nehezítik a Ni redukálódását. A másik előkezelési eset, amikor mindössze 60 perc redukciót alkalmaztunk, ekkor előző előkezelés alkalmazásához képest a konverzió megközelítőleg 10%-nyi értékkel növekedett. Későbbiekben ezt az előkezelési módot használtuk fel minden egyes mérésünk előtt.

5.2.2 Különböző anionok beépülésének hatása a CO_2 hidrogénezésre

A reakciók folyamán három főtermék képződött. Metán (CH_4), szén-monoxid (CO) és víz keletkezett. Méréseinket gázkromatográfiás módszer segítségével valósítottuk meg, így

a képződött víz termék mennyiségének pontos meghatározására nem volt lehetőségünk, ebből fakadóan termék ábrázolások során a víz, mint termék megjelenítésétől eltekintetünk.

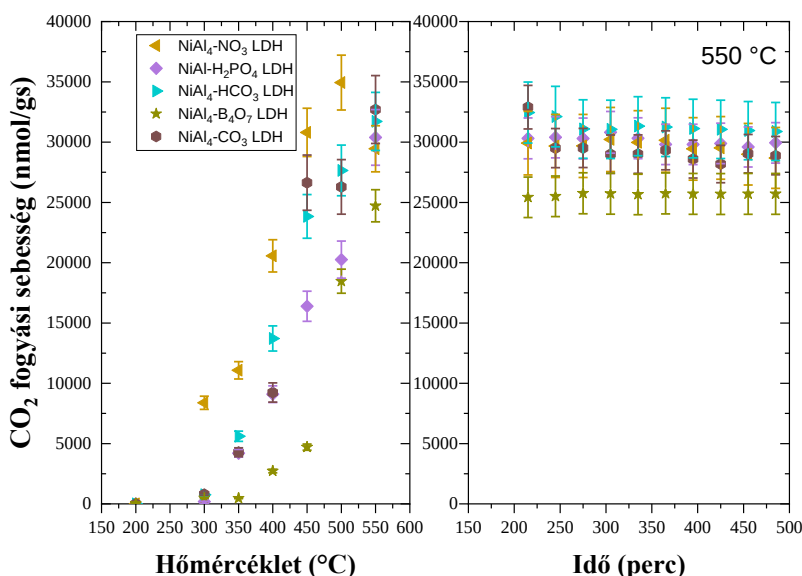
Méréseink folyamán több szempont alapján értékeltük eredményeinket. Figyelembe vettük a szén-dioxid fogyási sebesség mértékét, továbbá a metán, illetve a szén-monoxid képződési sebességét, valamint vizsgáltuk a katalizátor szelektivitását meghatározott hőmérsékleten. Eredményeim már ismert, szakirodalomban leírt $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátorral hasonlítottam össze, amelyet magas metán szelektivitása miatt választottunk és mert kiindulási anyagként használtuk a LDH-ok ioncsere szintézise során.



15. ábra: A CO_2 fogyási sebesség hőmérséklet (bal oldali) és idő (jobb oldali) függvényében az öt foszfor, valamint a nitrát tartalmú katalizátor esetén

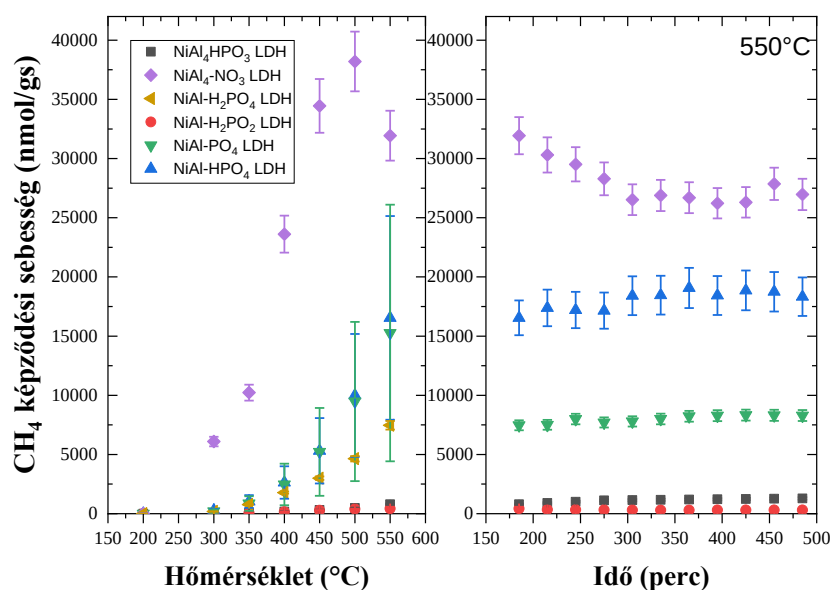
A 15. ábrán a CO_2 fogyási sebességét a hőmérséklet és az idő függvényében ábrázoltam. A bal oldali ábrán jól látható, hogy a foszfor tartalmú katalizátorok a reakció kezdetén nem kezdenek aktivitást mutatni 300°C-ig, ezzel szemben a nitrát tartalmú katalizátor már 200°C-on aktív. Az ábráról könnyen leolvasható, hogy a nitrát tartalmú katalizátor CO_2 fogyási sebesség magasabb, ezáltal aktívabb a foszfor tartalmú katalizátorokhoz képest. Foszfor tartalmú katalizátorok közül a legnagyobb aktivitást $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$ alapú katalizátor mutatta, a legkisebb aktivitást a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_2\text{-LDH}$ prekursor katalizátor. A jobb oldali ábra az időfüggést mutatja be. A mintákat 5 órán keresztül folyamatosan 550°C-on tartottuk, mindeközben a katalizátorok stabilitását vizsgáltuk. A $\text{NiAl}_4\text{-PO}_4\text{-LDH}$ alapú katalizátor mérése technikai okok miatt nem készült el, így a későbbiekben sem látható az

időfüggést megjelenítő ábrákon. A katalizátorok viszonylag stabilak, változás a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_2\text{-LDH}$ prekursor katalizátor esetén látható, ahol az 185. perctől 215. percig csökken az aktivitása.



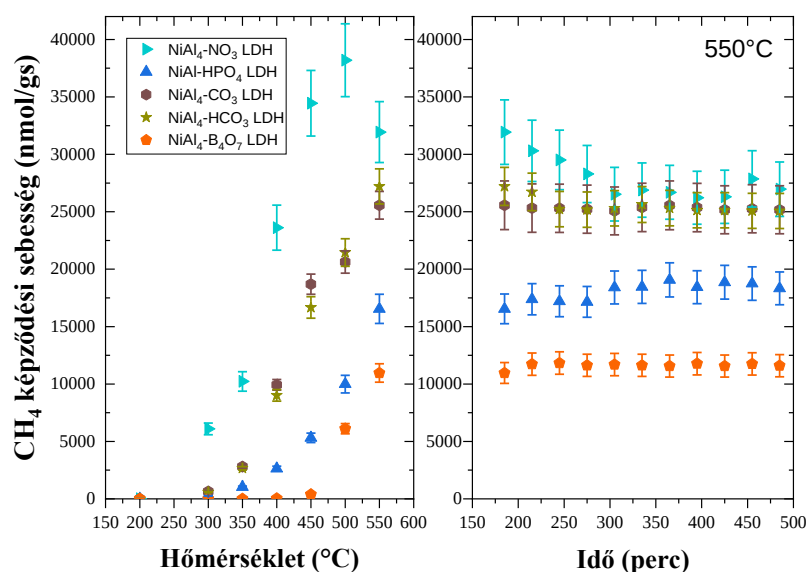
16. ábra: A CO_2 fogyasztási sebesség hőmérséklet (bal oldali) és idő (jobb oldali) függvényében a nitrát, a foszfor, a két szén, valamint a bór tartalmú katalizátorok esetén

A 16. ábrán foszfor minták közül mindössze a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$ prekursor katalizátort ábrázoltam, amely a foszfor tartalmú minták között a legmagasabb aktivitást mutatta az előző ábra alapján. A 16. ábrán összehasonlítottam az előbb említett katalizátort a nitrát, a két szén, valamint a bór tartalmú katalizátorokkal. A szén tartalmú katalizátorok 300°C-tól, míg a bór tartalmú katalizátor 350°C-tól kezdett aktivitást mutatni. A $\text{NiAl}_4\text{-B}_4\text{O}_7\text{-LDH}$ prekursor katalizátor a legkisebb aktivitást, míg a legnagyobb aktivitású katalizátor előző összehasonlításhoz hasonlóan a $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátor érte el. A $\text{NiAl}_4\text{-CO}_3\text{-LDH}$ és a $\text{NiAl}_4\text{-HCO}_3\text{-LDH}$ prekursor katalizátorok, azaz a két széntartalmú katalizátor esetén magasabb aktivitást értünk el a foszfor tartalmú katalizátorhoz képest. Az időfüggést ábrázoló diagram szerint katalizátorok aránylag stabilak.



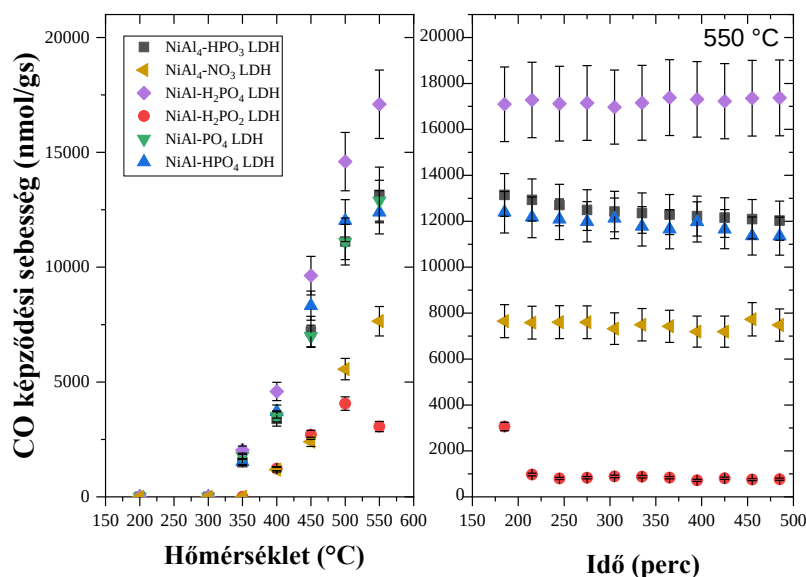
17. ábra: A CH₄ képződési sebesség hőmérséklet (bal oldali) és idő (jobb oldali) függvényében az öt foszfor, valamint a nitrát tartalmú katalizátorok esetén

A 17. ábrán a metán képződési sebességét a hőmérséklet és az idő függvényében ábrázoltam. A bal oldali ábra jól mutatja, hogy a reakció elején kizárólag a NiAl₄-NO₃-LDH alapú katalizátor esetén figyelhető meg a metán képződés, míg az öt különböző foszfortartalmú mintával végzett kísérletek során nem tapasztalható. A metán termékként 200°C-tól jelent meg a nitrát tartalmú katalizátor esetén, később 300°C-tól a foszfor tartalmú katalizátorok esetén is megjelenik. A nitrát tartalmú katalizátor kiemelkedő metán képződést mutat a többi foszfor tartalmú katalizátorral szembe. A foszfor tartalmú katalizátorok közül a NiAl₄-HPO₄-LDH prekursor katalizátor jelzett a legtöbb CH₄ termelődést, miközben a legkevesebbet a NiAl₄-H₂PO₂-LDH prekursor katalizátor. Utóbbi katalizátorhoz hasonlóan a NiAl₄-HPO₃-LDH alapú katalizátor esetén is elenyésző mennyiségben képződött metán. A NiAl₄-PO₄-LDH prekursor katalizátor hasonlóképpen termelt metánt, mint a NiAl₄-HPO₄-LDH alapú katalizátor, szignifikáns eltérés 500°C-tól jelenik meg. A NiAl₄-NO₃-LDH prekursor katalizátor esetén 550°C-fokon mért időfüggés vizsgálata során látható csökkenés a metán képződésében. A többi minta esetén a CH₄ termelődés viszonylag stabil.



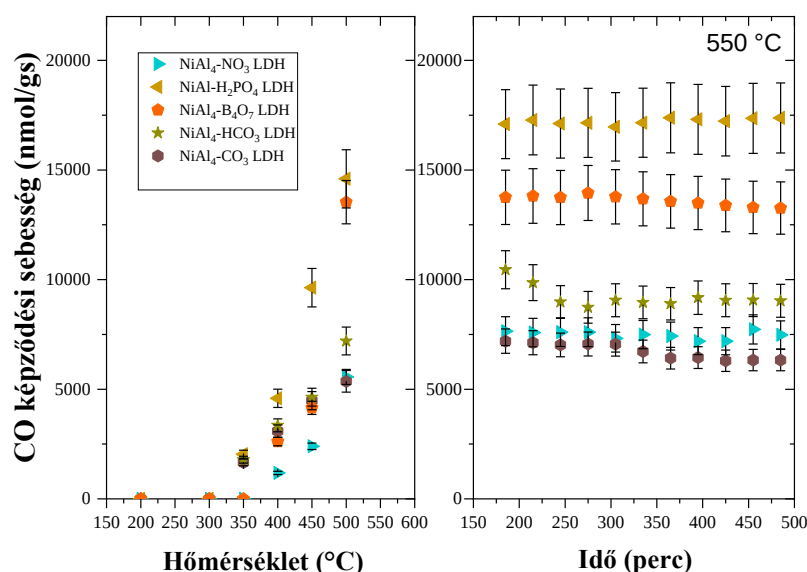
18. ábra: A CH₄ képződési sebesség hőmérséklet (bal oldali) és idő (jobb oldali) függvényében a nitrát, a foszfor, a két szén, valamint a bór tartalmú katalizátorok esetén

A 18. ábrán mindössze a legtöbb CH₄ termelő NiAl₄-HPO₄-LDH prekursor katalizátort ábrázoltam a foszfor tartalmú minták közül. A 17. ábrán az előzőleg említett katalizátort a nitrát, a két szén, valamint a bór tartalmú katalizátorokat hasonlítottam össze. A katalizátorok közül a NiAl₄-NO₃-LDH alapú katalizátor során képződött a legtöbb metán, a legkevesebb a NiAl₄-B₄O₇-LDH prekursor katalizátor esetén. A NiAl₄-CO₃-LDH és a NiAl₄-HCO₃-LDH alapú katalizátorok a foszfor tartalmú mintához képest több metánt termeltek. A NiAl₄-B₄O₇-LDH alapú katalizátor esetén 450°C-tól képződött jelentősebb mennyiségű metán, míg a többi katalizátor már 300°C-tól, kivétel a nitrátos katalizátor, amely 200°C-tól termelt CH₄-t. Az időfüggést ábrázoló diagram szerint a NiAl₄-CO₃-LDH alapú katalizátor a legstabilabb.



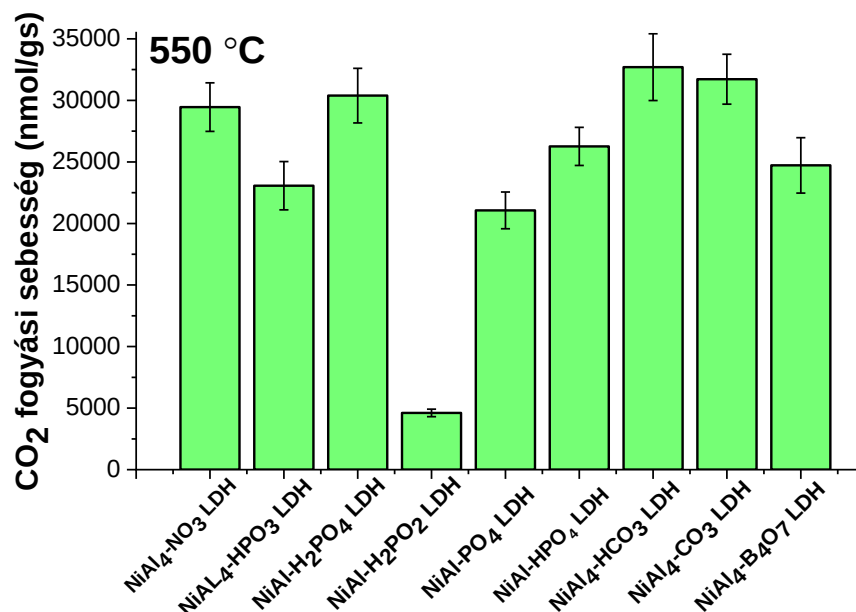
19. ábra: A CO képződési sebesség hőmérséklet (bal oldali) és idő (jobb oldali) függvényében az öt foszfor, valamint a nitrát tartalmú katalizátorok esetén

A 19. ábrán a szén-monoxid képződését hőmérséklet és idő függvényében ábrázoltam. A NiAl₄-H₂PO₄-LDH alapú katalizátor esetén termelődött a legtöbb CO, míg a legkevesebb NiAl₄-H₂PO₂-LDH prekursor katalizátor során figyelhető meg. Utóbb említett katalizátorhoz képest a nitrát tartalmú minta kis mennyiséggel termelt több CO-ot. A NiAl₄-H₂PO₂-LDH és NiAl₄-NO₃-LDH alapú katalizátorok során 350°C-tól, míg a többi foszfor tartalmú katalizátor esetén 300°C-tól tapasztalható CO képződés. Jobb oldali, időfüggést ábrázoló ábra alapján megfigyelhető a NiAl₄-H₂PO₂-LDH katalizátor esetén 185. perctől 215. percig nagymértékben visszaesik a CO termelődés.



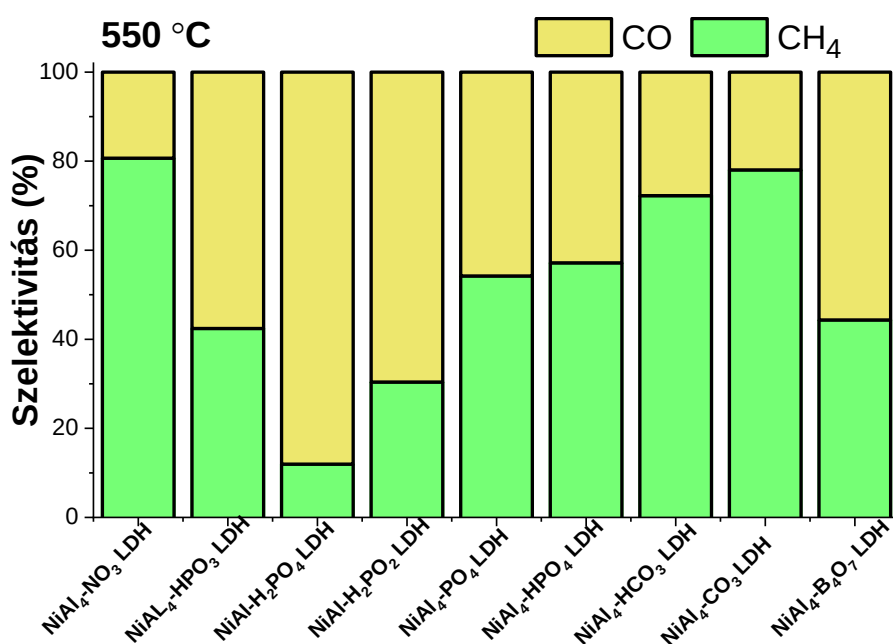
20. ábra: A CO képződési sebesség hőmérséklet (bal oldali) és idő (jobb oldali) függvényében a nitrát, a foszfor, a két szén, valamint a bór tartalmú katalizátorok esetén

A 20. ábrán a foszfor tartalmú katalizátorok közül mindössze a legnagyobb CO mennyiséget termelő a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$ prekursor katalizátort ábrázoltam. Az előbb említett mintát CO képződési sebesség alapján összehasonlítottam a nitrát, a két szén, illetve a bór tartalmú katalizátorokkal. A legnagyobb mennyiségben a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$ alapú katalizátor esetén képződött a legtöbb szén-monoxid, amíg a legkisebb mértékben a $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátor esetén. A szén-monoxid képződési sebesség diagramon megfigyelhető, hogy a reakció elején nem termelődik CO, ugyanakkor hőmérséklet emelkedés esetén megjelenik a CO mint termék. A bór és nitrát tartalmú katalizátorok 350°C -tól, míg a többi katalizátor 300°C -tól mutatható ki. A $\text{NiAl}_4\text{-B}_4\text{O}_7\text{-LDH}$ prekursor katalizátor során 450°C -tól megfigyelhető egy nagyfokú emelkedés az ábrán, ettől a pillanattól jelentős mennyiségű CO képződött. Az időfüggést megjelenítő ábra szerint a $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátor a legstabilabb. A $\text{NiAl}_4\text{-HCO}_3\text{-LDH}$ alapú minta esetén a reakció elején tapasztalható, hogy a szén-monoxid képződés kismértékben visszaesik, majd 245. perctől már a CO képződése stabilitást mutat az ábrán.



21. ábra: A nitrát, az öt foszfor, a két szén, valamint a bór tartalmú katalizátorok CO₂ fogyasztási sebessége 550°C-on, 100 mg bemért anyag esetén

A 21. ábrán a CO₂ fogyasztási sebességet ábrázoltam 550°C-on. Az 550°C-os hőmérséklet azért került kiválasztásra, mivel itt mértük a legnagyobb aktivitást minden egyes katalizátor esetén, kivétel a NiAl₄-NO₃-LDH alapú katalizátor, mely 500°C-on mutatta a legnagyobb aktivitást. A NiAl₄-HCO₃-LDH alapú katalizátor mutatta a legnagyobb aktivitást 550°C-on, viszont a NiAl₄-CO₃-LDH prekursor katalizátor esetén is magas aktivitást kaptunk. A legkisebb aktivitást a NiAl₄-H₂PO₂-LDH prekursor katalizátor érte el.



22. ábra: *A nitrát, az öt foszfor, a két szén, valamint a bór tartalmú katalizátorok szelektivitása 550°C-on, 100 mg bemért anyag esetén*

A 22. ábrán a metán és a szén-monoxid szelektivitását vizsgáltam 550°C-on. A legnagyobb metán szelektivitással a $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátor rendelkezik, amely elérte a 80%-ot. Az általunk előállított katalizátorok közül a két széntartalmú mintákkal, azaz a $\text{NiAl}_4\text{-CO}_3\text{-LDH}$ és a $\text{NiAl}_4\text{-HCO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátorokkal is legmagasabb metán szelektivitásokat értük el. Viszont a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$ prekursor katalizátor mutatta, a legnagyobb CO szelektivitást (88%). Jól látható, hogy a rétegek közti tér anionjainak változtatásával hangolható a reakció szelektivitása. Az 550 °C-on előkezelt minta esetében az LDH szerkezete megváltozik, főként NiAl_4O_7 spinel struktúra alakul ki [36], ahol az egyes anionok a nikkel/spinel rendszer határfelületeit, struktúráját hangolják. A pontos mechanizmus felderítés érdekében a jövőben XPS, IR és XRD vizsgálatokat végzünk a teljes kép kialakításához.

6 Összefoglalás

Munkám folyamán szén-dioxid hidrogénezési reakcióban általunk előállított, különböző katalizátorok katalitikus tulajdonságait összehasonlítottam a szakirodalomból ismert $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátorral. Kutatásunk célja olyan katalizátor előállítása mely magas aktivitást, és nagy metán vagy szén-monoxid szelektivitást mutat. Kezdeként mechanokémiaileg segített módszer alkalmazásával $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ -okat szintetizáltunk. Később H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , H_2PO_4^- , HPO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_3^- és $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ ionokat építettünk be a nitrát anionok helyére a LDH-okba, így a következő katalizátor prekursorokat kaptuk: $\text{NiAl}_4\text{-B}_4\text{O}_7\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-HCO}_3\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-CO}_3\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-PO}_4\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-HPO}_4\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-HPO}_3\text{-LDH}$ és $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_2\text{-LDH}$. Az elkészített mintáinkat különféle karakterizáló módszerekkel vizsgáltuk (XRD, IR, TPR), melyek segítségével megállapítottuk réteges kettős hidroxidok (LDH-ok) szerkezete és morfológiája teljesíti az irodalmi leírást. Ezt követően mintáink katalitikus tulajdonságait vizsgáltuk. A CO_2 hidrogénezési reakciókat álló ágyas kvarc reaktorcsőben folyamatos gáz áramoltatás mellett végeztük.

Katalitikus tulajdonság vizsgálataink előtt összehasonlítottunk három különböző előkezelési módot, melynek eredménye alapján előkezelésként 60 perc redukciót alkalmaztunk minden mérésünk előtt. A katalízis folyamán főtermékként metán és szén-monoxid képződött. Összehasonlításunk során megállapítottuk, hogy a $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátor mutatta a legnagyobb aktivitást és a legmagasabb metán szelektivitást, továbbá a reakció elején már 200°C hőmérsékleten jelez aktivitást, míg a többi katalizátor esetben 300°C -tól jellemző. Ezt követte a szén tartalmú katalizátorok ($\text{NiAl}_4\text{-HCO}_3\text{-LDH}$, $\text{NiAl}_4\text{-CO}_3\text{-LDH}$), melyek közel hasonló magas metán szelektivitást és nagy aktivitást mutattak. 550°C -on a $\text{NiAl}_4\text{-HCO}_3\text{-LDH}$ alapú katalizátor érte el a legmagasabb aktivitást, ezen a hőmérsékleten megelőzte a $\text{NiAl}_4\text{-NO}_3\text{-LDH}$ prekursor katalizátort is. A foszfor taralmú katalizátor közül a $\text{NiAl}_4\text{-H}_2\text{PO}_4\text{-LDH}$ alapú katalizátor esetén értük el a legkisebb metán szelektivitást, viszont ebben az esetben több szén-monoxid képződött és magasabb szén-monoxid szelektivitást detektáltunk, ami egyaránt hasznos az ipar számára.

Munkánk során megfigyeltük, hogy a $\text{Ni-Al}_4\text{-LDH}$ katalizátorok szelektivitása hangolható az anionok beépítésével. Jövőben in-situ IR és XPS vizsgálatok segítségével szeretnénk megtudni miért az előbb említett katalizátorok érték el a legmagasabb szelektivitást.

7 Irodalomjegyzék

- [1] C. Breidenich, D. Magraw, A. Rowley, J. W. Rubin: The Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change; The American Journal of International Law, 92, 2, 315-331, 1998
- [2] D. W. Kweku, O. Bismark, A. Maxwell, K. A. Desmond, K. B. Danso, E. A. Oti-Mensah: Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming; Journal of Scientific Research & Reports, 17(6), 1-9, 2017
- [3] L. Al-Ghussain: Global warming: review on driving forces and mitigation; Special Section on Carbon Dioxide, 38, 1, 13-21, 2018
- [4] S. Elias, R. Holloway: Greatly Increased CO₂; Encyclopedia of the Anthropocene; Volume 1 Geologic History and Energy; Elsevier, 2018
- [5] R. Lindsey: Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide; NOAA Climate.gov, 2022
- [6] REN21, Renewables 2016 Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat); 2016
- [7] A. Lewandowska-Bernat, U. Desideri: Opportunities of Power-to-Gas technology; Energy Procedia, 105, 4569-4574, 2017
- [8] A. Adamu, F. Russo-Abegao, K. Boodhoo: Process intensification technologies for CO₂ capture and conversion – a review; BMC Chemical Engineering 2, 2020
- [9] J. Low, J. Yu, W. Ho: Graphene-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction to Solar Fuel; The Journal of Physical Chemistry Letters, 6, 21, 4244–4251, 2015
- [10] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, J. B. Joshi: Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies; Chemical Engineering Research and Design, 92, 11, 2557-2567, 2014
- [11] A. Vasileff, Y. Zheng, S. Z. Qiao: Carbon Solving Carbon's Problems: Recent Progress of Nanostructured Carbon-Based Catalysts for the Electrochemical Reduction of CO₂; Advanced Energy Materials, 7, 21, 2017
- [12] D. W. Stephan: Catalysis, FLPs, and Beyond; Chem, 6, 7, 1520-1526, 2020
- [13] E. Farnetti, R. D. Monte, J. Kaspar: Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry Volume II, 2009

- [14] V. Rives: Layered Double Hydroxides: Present and Future; Nova Science Publishers, 2001
- [15] A. C. Teixeira, A. F. Morais, I. G. N. Silva, E. Breynaert, D. Mustafa: Luminescent Layered Double Hydroxides Intercalated with an Anionic Photosensitizer via the Memory Effect; Crystals, 9(3), 153, 2019
- [16] G. Mishra, B. Dash, S. Pandey: Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, Applied Clay Science 153, 172-186, 2018
- [17] D. Tichit, G. Layrac, C. Gérardin: Synthesis of layered double hydroxides through continuous flow processes: A review; Chemical Engineering Journal, 369, 302-332, 2019
- [18] A. M. Fogg, A. J. Freij, G. M. Parkinson: Synthesis and anion exchange chemistry of rhombohedral Li/Al layered double hydroxides; Chemistry of Materials 14,1, 232-234, 2002
- [19] R. I. Barnhisel, C. I. Rich: Gibbsite, bayerite, and nordstrandite formation as affected by anions, pH, and mineral surfaces; Soil Science Society of America Journal, 29, 5, 531-534. 1965
- [20] R. Schoen, C. E. Roberson : Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications.; American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials 55, 1-2, 43-77, 1970
- [21] S. Britto, P. V. Kamath: Polytypism, disorder, and anion exchange properties of divalent ion (Zn, Co) containing bayerite-derived layered double hydroxides; Inorganic Chemistry, 49.24: 11370-11377, 2010
- [22] M. Szabados, T. Szabados, R. Mucsi, K. Baán, J. Kiss, Á. Szamosvölgyi: Tuning Activity and Selectivity of CO₂ Hydrogenation by Using Different Interlayer Anions Over Mechanochemically Pretreated Gibbsite-Based, Nickel-Poor Layered Double Hydroxides; SSRN, 2022
- [23] A. Wagner, C. D. Sahm, E. Reisner: Towards molecular understanding of local chemical environment effects in electro- and photocatalytic CO₂ reduction; Nature Catalysis 3, 775-786, 2020

- [24] S. Kattel, P. Liu., J. G. Chen: Tuning Selectivity of CO₂ Hydrogenation Reactions at the Metal/Oxide Interface; *Journal of the American Chemical Society*, 139, 29, 9739–9754, 2017
- [25] X. Su, J. Xu, Binglian Liang, H. Duan, B. Hou, Y. Huang: Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methane: A review of recent studies; *Journal of Energy Chemistry*, 25, 4, 553-565, 2016
- [26] X. Fang, C. Chen, H. Jia, Y. Li, J. Liu, Y. Wang: Progress in Adsorption-Enhanced Hydrogenation of CO₂ on Layered Double Hydroxide (LDH) Derived Catalysts; *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 95, 16-27, 2021
- [27] H. Jiang, K. Katsumata, J. Hong, A. Yamaguchi, K. Nakata, C. Terashima: Photocatalytic reduction of CO₂ on Cu₂O-loaded Zn-Cr layered double hydroxides; *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, 783-790, 2018
- [28] J. Wan, S. T. Lacey, Jiaqi Dai, W. Bao, M. S. Fuhrer, L. Hu: Tuning two-dimensional nanomaterials by intercalation: materials, properties and applications; *Chemical Society Reviews*, 24, 2016
- [29] R. Chitrakar, Y. Makita, A. Sonoda, T. Hirotsu: Synthesis of a novel layered double hydroxides [MgAl₄(OH)₁₂](Cl)₂·2.4H₂O and its anion-exchange properties; *Journal of Hazardous Materials*, 185, 2–3, 30, 1435-1439, 2011
- [30] G. Náray-Szabó, A. Bodor, L. Dévényi., V. Harmat: *Kémia; Akadémiai Kiadó*, 2006
- [31] J. Epp: 4 - X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization; *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 81-124, 2016
- [32] Gy. Pokol, R. E. Gyurcsányi, A. Simon, L. Bezúr, Gy. Horvai, V. Horváth: *Analitikai kémia*, Typotex Elektronikus Kiadó Kft., 2017
- [33] A. Jones: *Temperature-Programmed Reduction for Solid Materials Characterization*; Marcel Dekker, 1986
- [34] K. D. Bartle, P. Myers: History of gas chromatography; *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 9–10, 547-557, 2002

- [35] O. Annalakshmi, M. T. Jose, U. Madhusoodanan, J. Sridevi, B. Venkatraman, G. Amarendra, A. B. Mandal: Radiation-induced defects in manganese-doped lithium tetraborate phosphor; *Radiation Protection Dosimetry*, 163, 1, 2015
- [36] M. Szabados, T. Szabados, R. Mucsi, A. Sápi, Z. Kónya, Á. Kukovecz: Facile preparation of nickel-poor layered double hydroxides from mechanochemically pretreated gibbsite with a variety of interlamellar anions and their use as catalyst precursors for CO₂ hydrogenation; *Materials Research Bulletin*, 157, 112010, 2023

8 Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném hálás köszönetem kifejezni témavezetőmnek Dr. Sági András docensnek, hogy figyelemmel kísérte dolgozatom készülését, valamint számomra hasznos tanácsaival hozzájárult dolgozatom elkészítéséhez. Továbbá szeretném megköszönni Dr. Szabados Mártonnak és Mucsi Róbertnek a szakmai tanácsokat, illetve méréseim elkészítéséhez nyújtott segítséget. Köszönöm Dr. Kónya Zoltánnak, hogy lehetővé tette számomra, hogy elkészíthessem a dolgozatomat az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken. Emellett köszönöm a tanszéken dolgozó munkatársaknak, akik dolgozatom elkészítése folyamán hasznos tanácsokkal láttak el.