



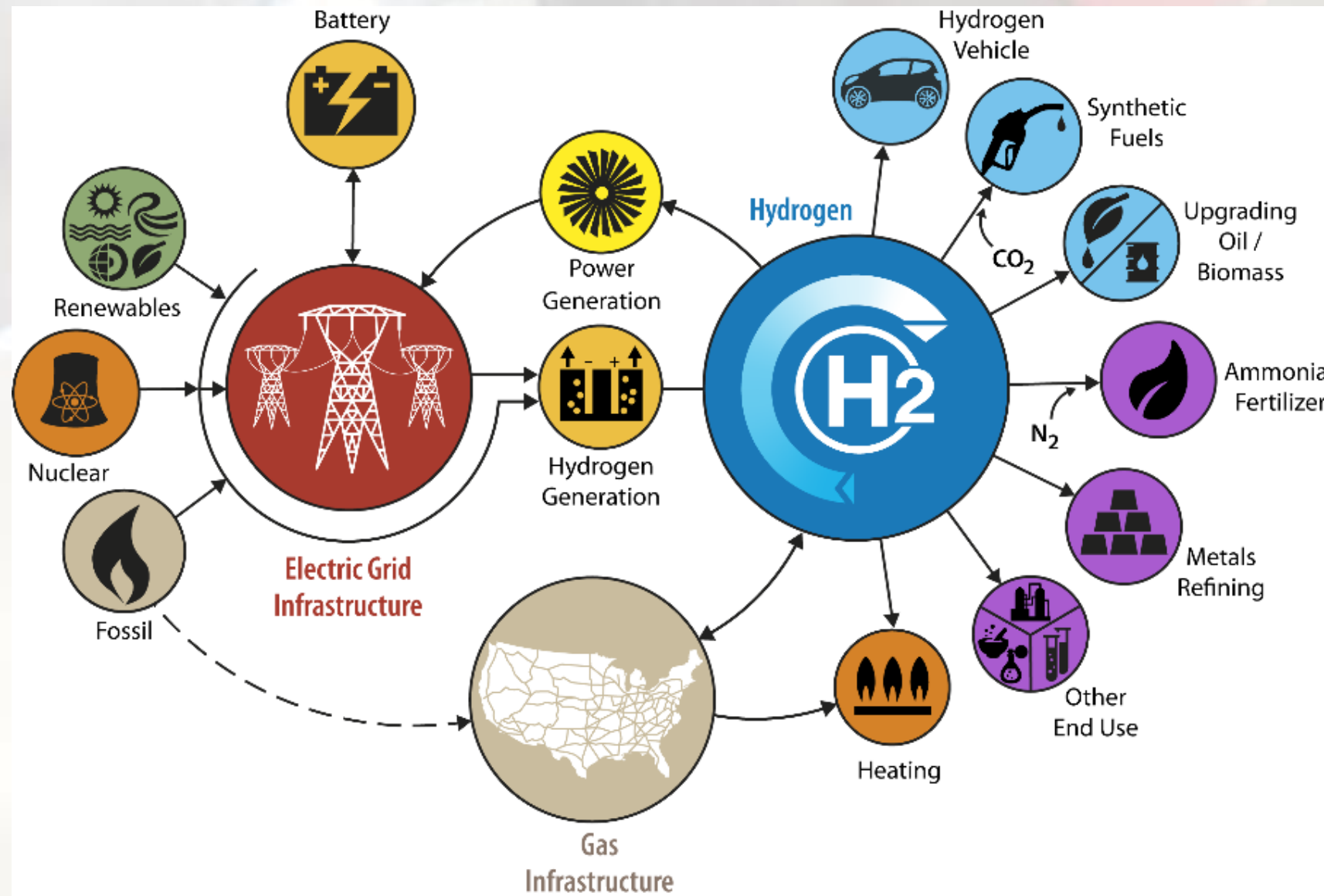
Energia tudományi Kutatóközpont

Vaskomplexek alkalmazása hidrogénfejlesztésben – tervek és lehetőségek

Keszei Soma

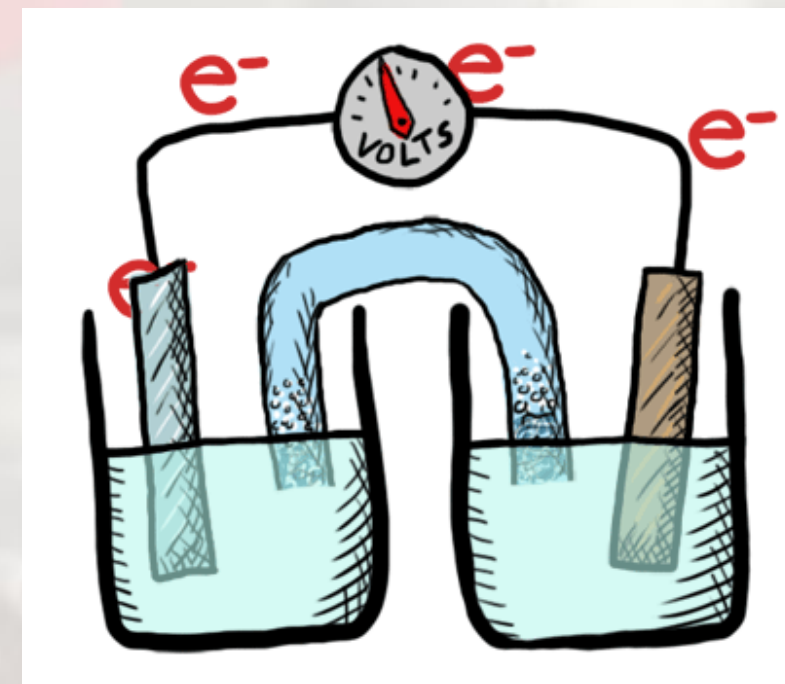
ELKH EK – MFA

- Bevezetés – téma aktualitása
- Irodalmi háttér
 - HER katalizátorok
 - Természetes és szintetikus fémvegyületek mint molekuláris katalizátorok
- Célkitűzés
- Kísérleti eredmények bemutatása
 - Homogénkatalitikus kísérletek
 - Komplexek MoS_2 /HOPG hordozón
- Összefoglalás és további tervek

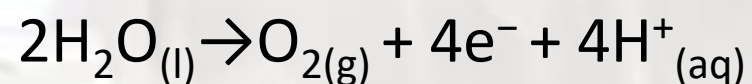


- Zöld energiaforrás és kémiai energiatároló és fontos vegyipari nyersanyag
- Hidrogéntermelés 96% a fosszilis nyersanyagokra épül, csupán 4% származik vízbontásból
- Glasgow-i klímacsúcs (COP26) – 2021: Fosszilis energiahordozók fokozatos kivezetése

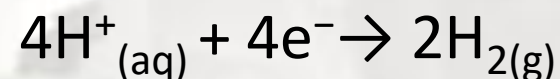
- Hidrogén mint kémiai energiatároló?
- Zöld és fenntartható hidrogéntermelés → elektrokémiai vízbontás?
- Katalizátorok?
- Katód: Hidrogénfejlődési reakció (HER)



http://forestchemistry.weebly.com/uploads/2/6/1/4/26143465/echem-cell4_orig.gif

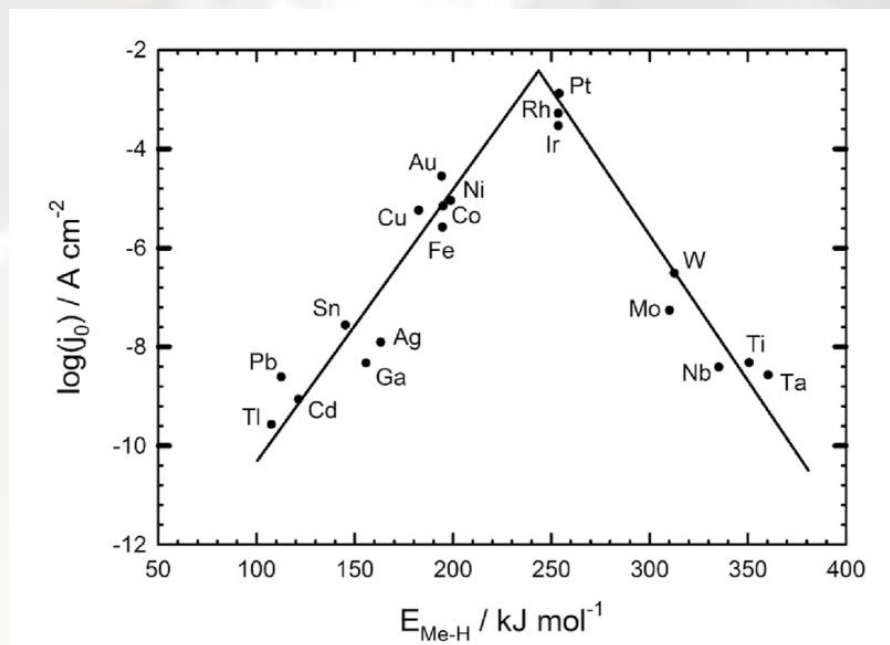


$$E^0 = +1,23 \text{ V vs.NHE}$$



$$E^0 = 0 \text{ V vs.NHE}$$

- Katalizátor $\approx$ Fém-H kötés erőssége

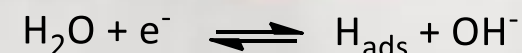


Quim. Nova, **2005**, 28, 1066–1075.

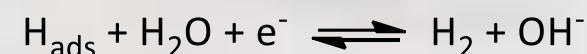
Nemesfémek

- Hatékony katalizátorok
- Nagyon drágák (Pt: 26 \$/g)

Volmer lépés:



Heyrovsky lépés:



Tafel lépés:

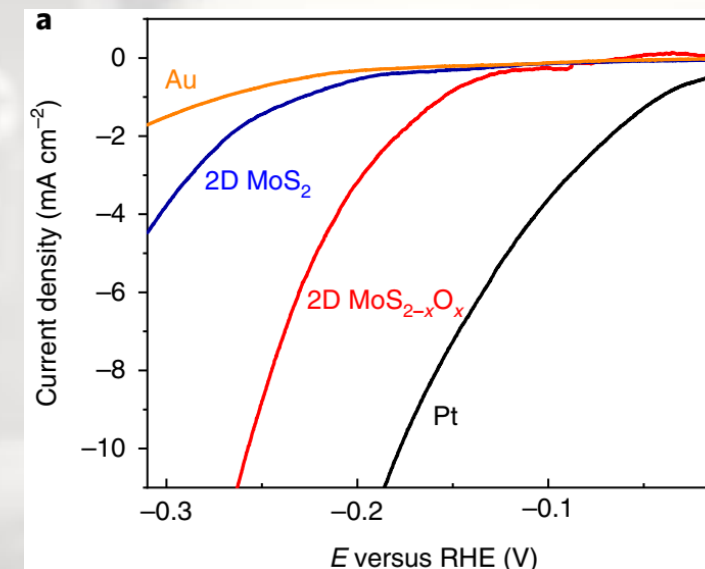


	Ár (\$/kg)
Fe	0,000154
Co	16,87
Ni	6,97
Cu	2,07
Zn	0,90
Mo	0,05
Pd	67,45
Pt	26,34
Ir	157,54
Rh	599,61

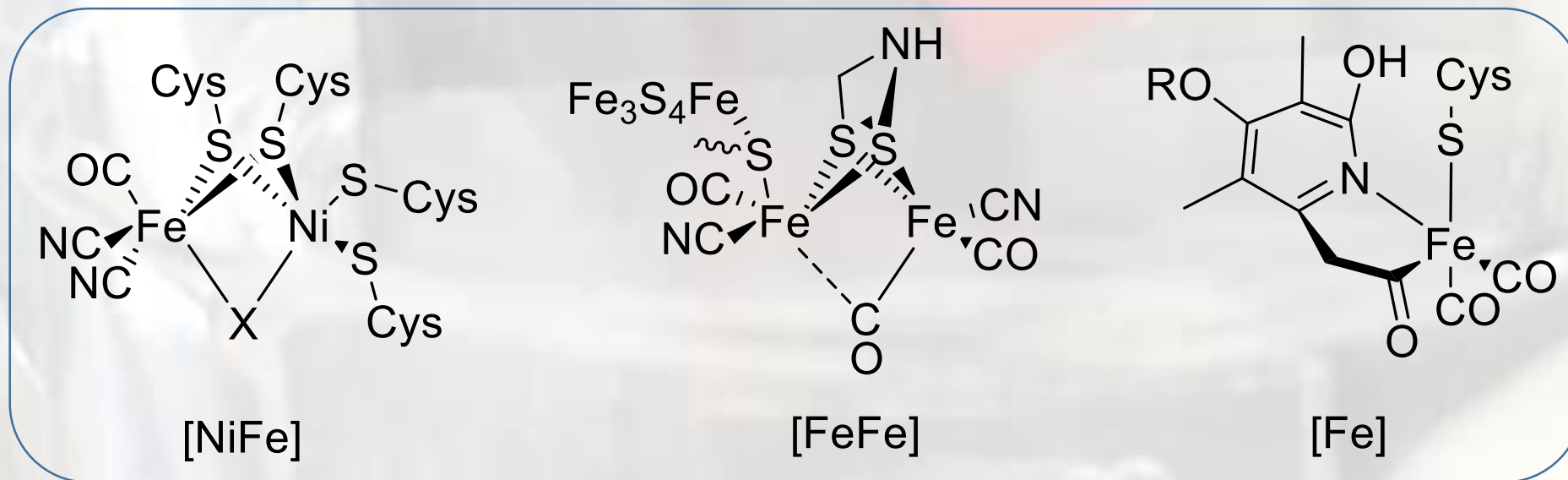
<https://www.dailymetalprice.com/>

Átmenetifém kalkogenidek

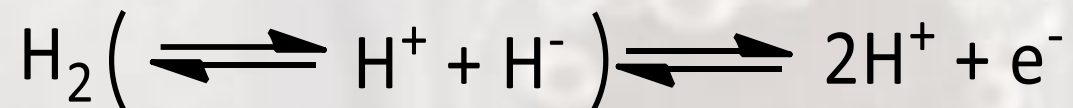
- Olcsó alternatíva
- Aktivitás tovább növelhető
kémiai módosítással



Nat. Chem, **2018**, 10, 1246–1251

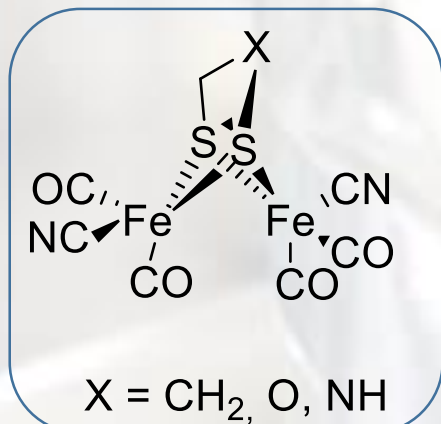


Chem. Rev. **2014**, 114, 4081–4148



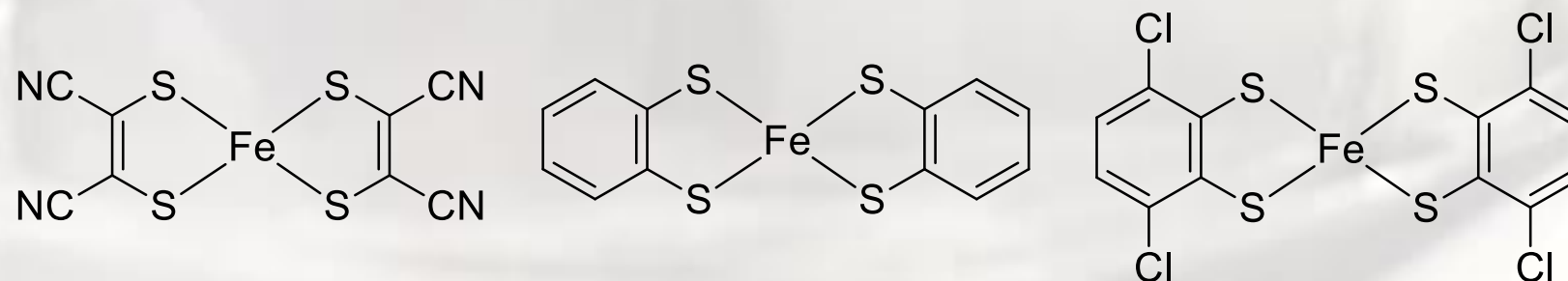
- Eltérő mechanizmusok
- Egy és kétmagvú komplexek, Fe és Ni központi atomok
- CO és CN terminális ligandumok, tiolát hídligandumok
- [FeFe] a legaktívabb enzimcsalád – „azaditiolát” bázikus kofaktor

- Kéntartalmú (tiolát és ditiolén) ligandumok:



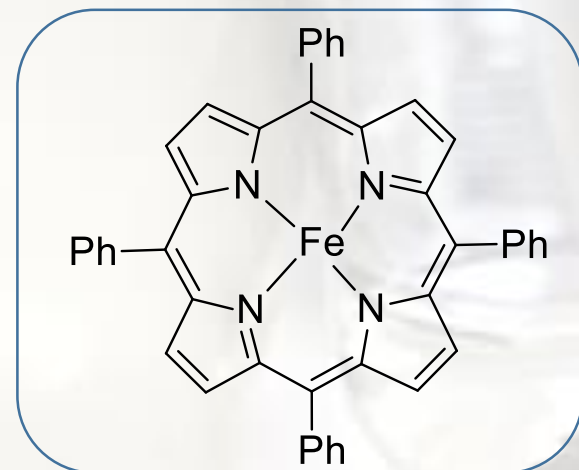
Nature **2013**, 499, 66-69;

Nat. Chem. Biol. **2013**, 9, 607-609



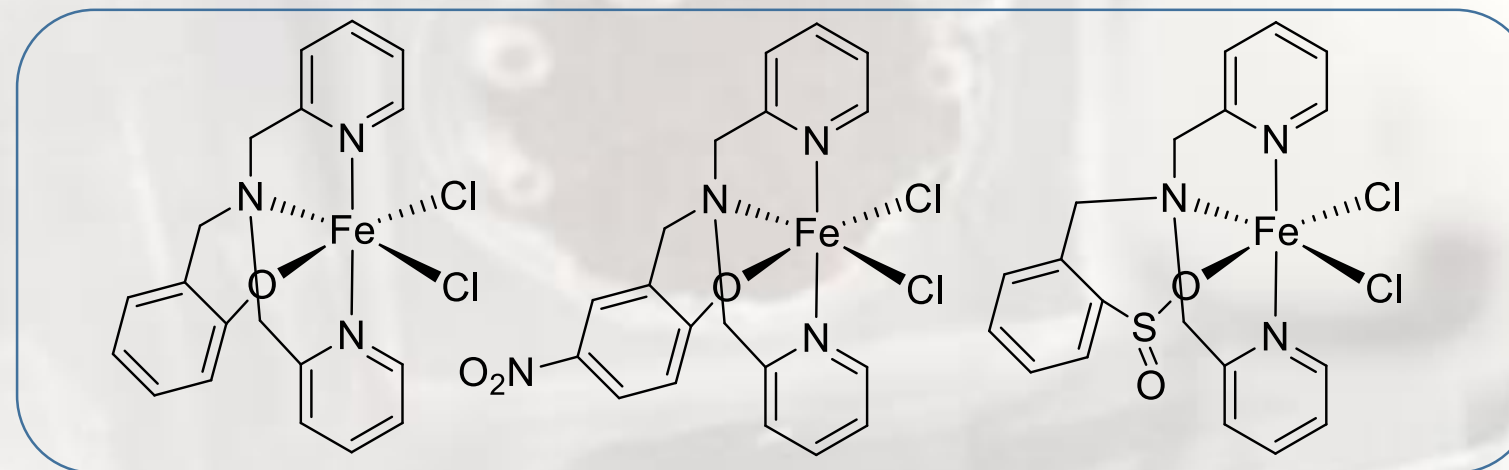
Inorg. Chem. Front., **2020**, 7, 37–71

- Porfirin:

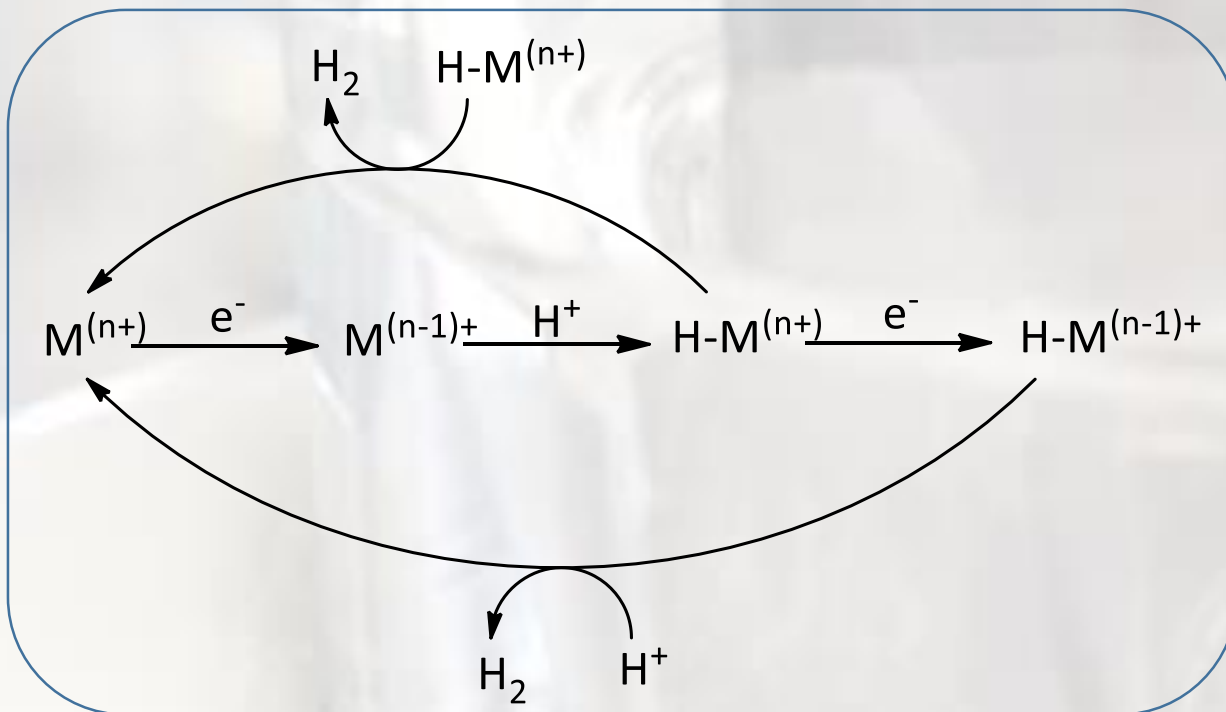


J. Am. Chem. Soc. **1996**, 118, 16, 3982–3983

- Polipiridil típusú ligandumok:

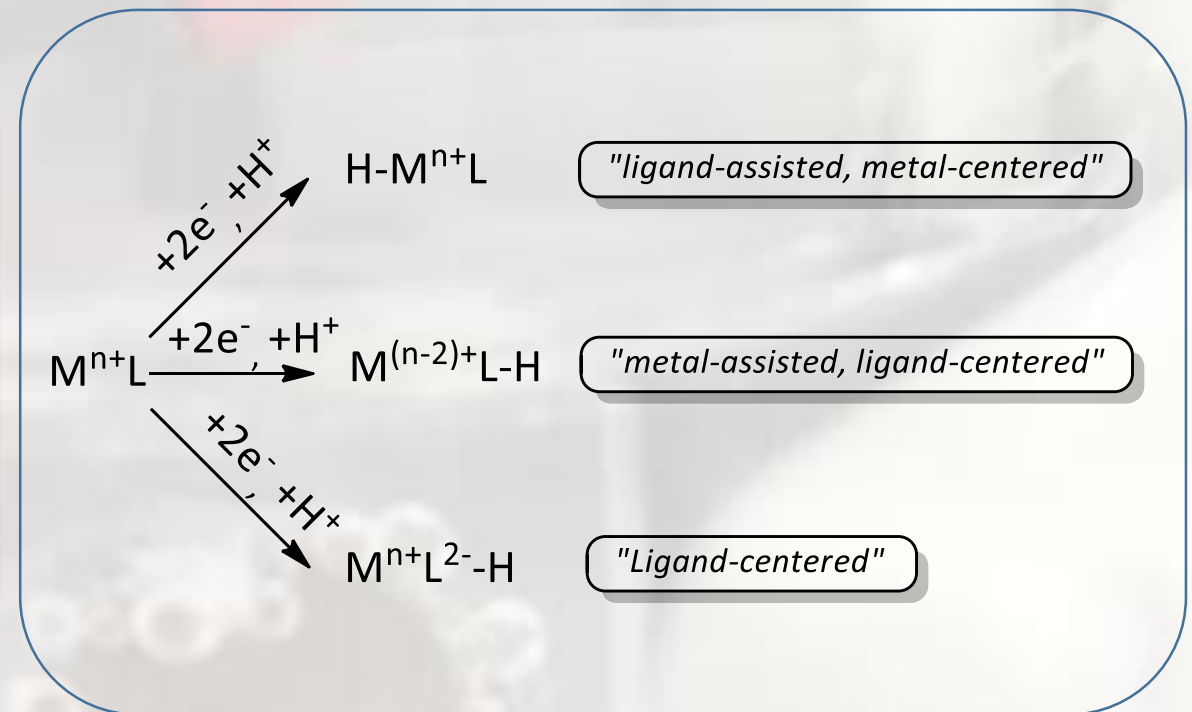


Inorg. Chem. **2014**, 53, 5408–5410; *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 3325–3330, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8865–8870



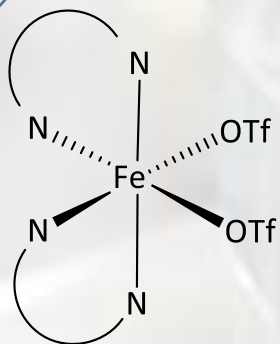
Inorg. Chem. Front. **2019**, 6, 343-354

- Elektrokémiai és kémiai lépések
- Fém-hidrid intermedierek
- Heterolitikus vagy homolitikus mechanizmus?

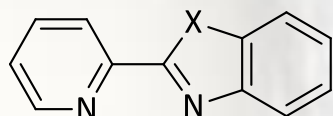


Inorg. Chem. Front., **2020**, 7, 37-71

- Ligandum szerepe?
- Redox aktív ligandumok
- Ligandum bázicitása

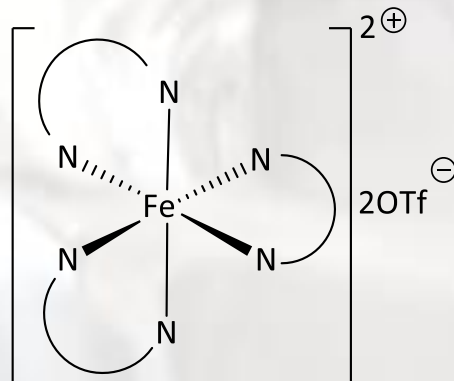


FePBO és FePBT

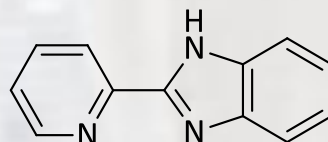


PBO: X = O

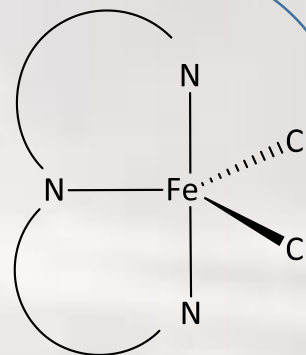
PBT: X = S



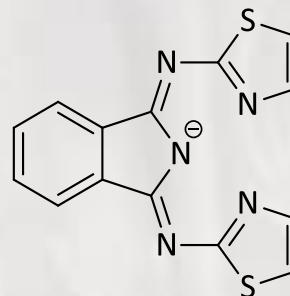
FePBI



PBI



Fe(tia-BAI)



tia-BAI

**OER katalizátor ITO és FTO
felületekre rögzítve vagy
homogén körülmények között**

Jo. Catal. **2020**, 381, 615–625

Reactions **2020**, 1, 16-36

Catalysts **2021**, 11, 577

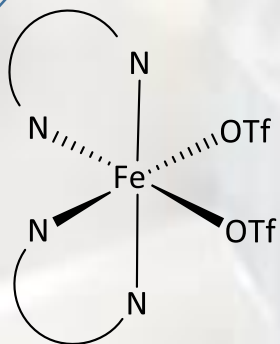
**Bioutánzó rendszerek
(kataláz, kateholáz modellek)**

C. R. Chim., **2021**, 24,. 351-360

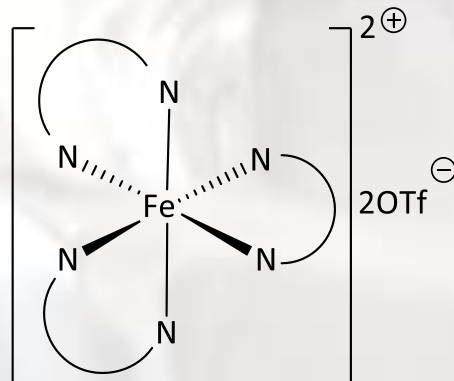
Chem. Commun., **2014**, 50, 1326

Inorg. Chem., **2013**, 52, 1559.

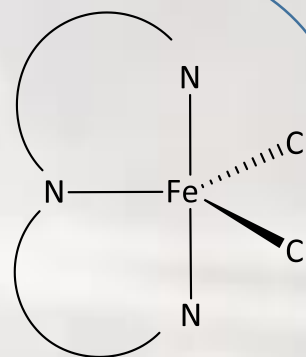
HER katalizátor???



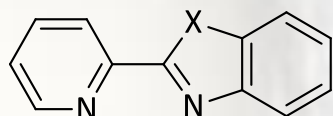
FePBO és FePBT



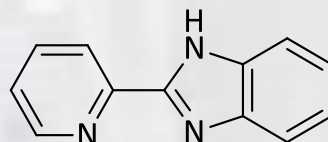
FePBI



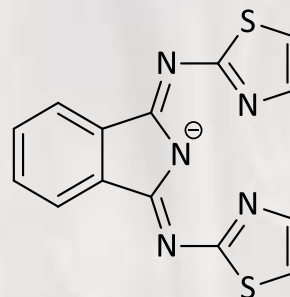
Fe(tia-BAI)



PBO: X = O



PBI

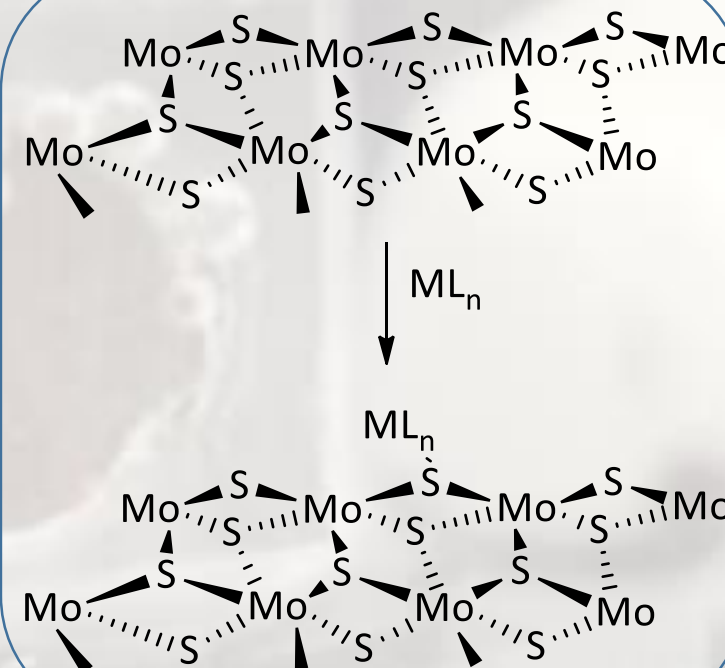


tia-BAI

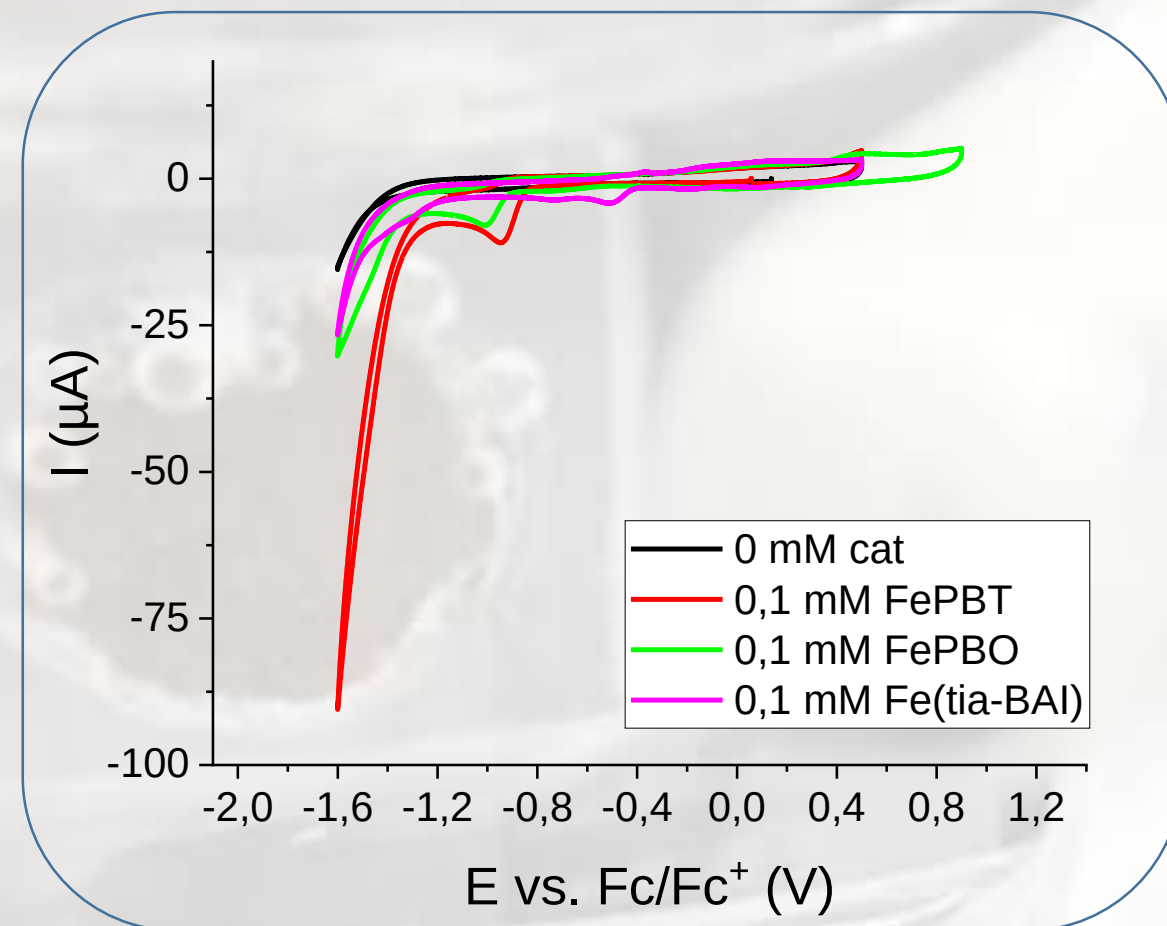
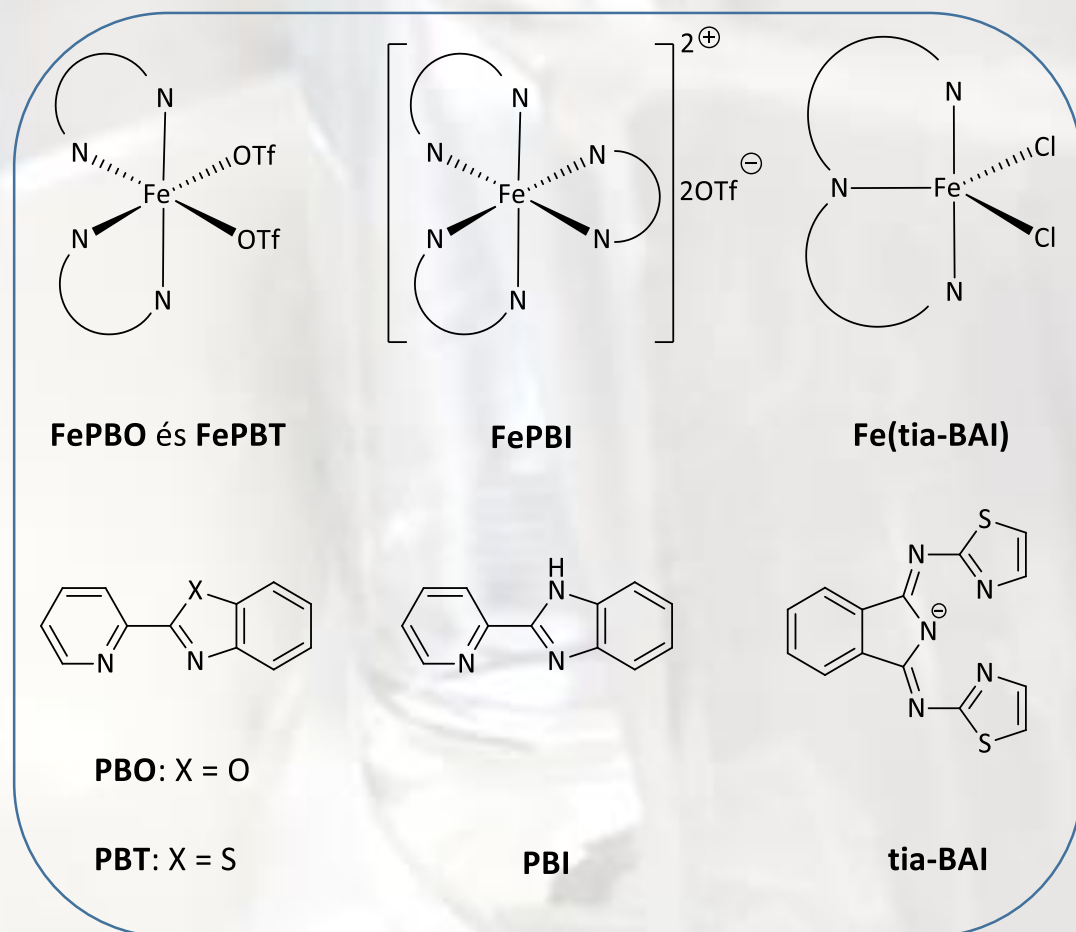
HER katalizátor???

Homogén körülmények között?

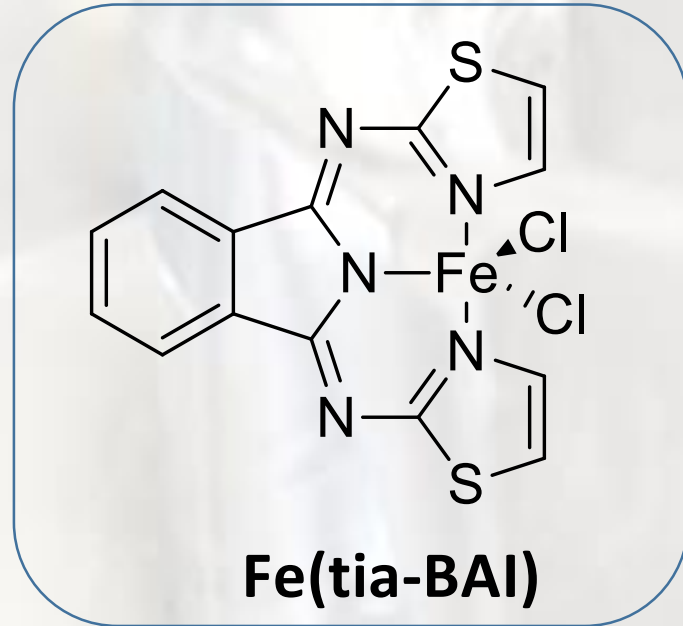
MoS₂ felületére rögzítve?



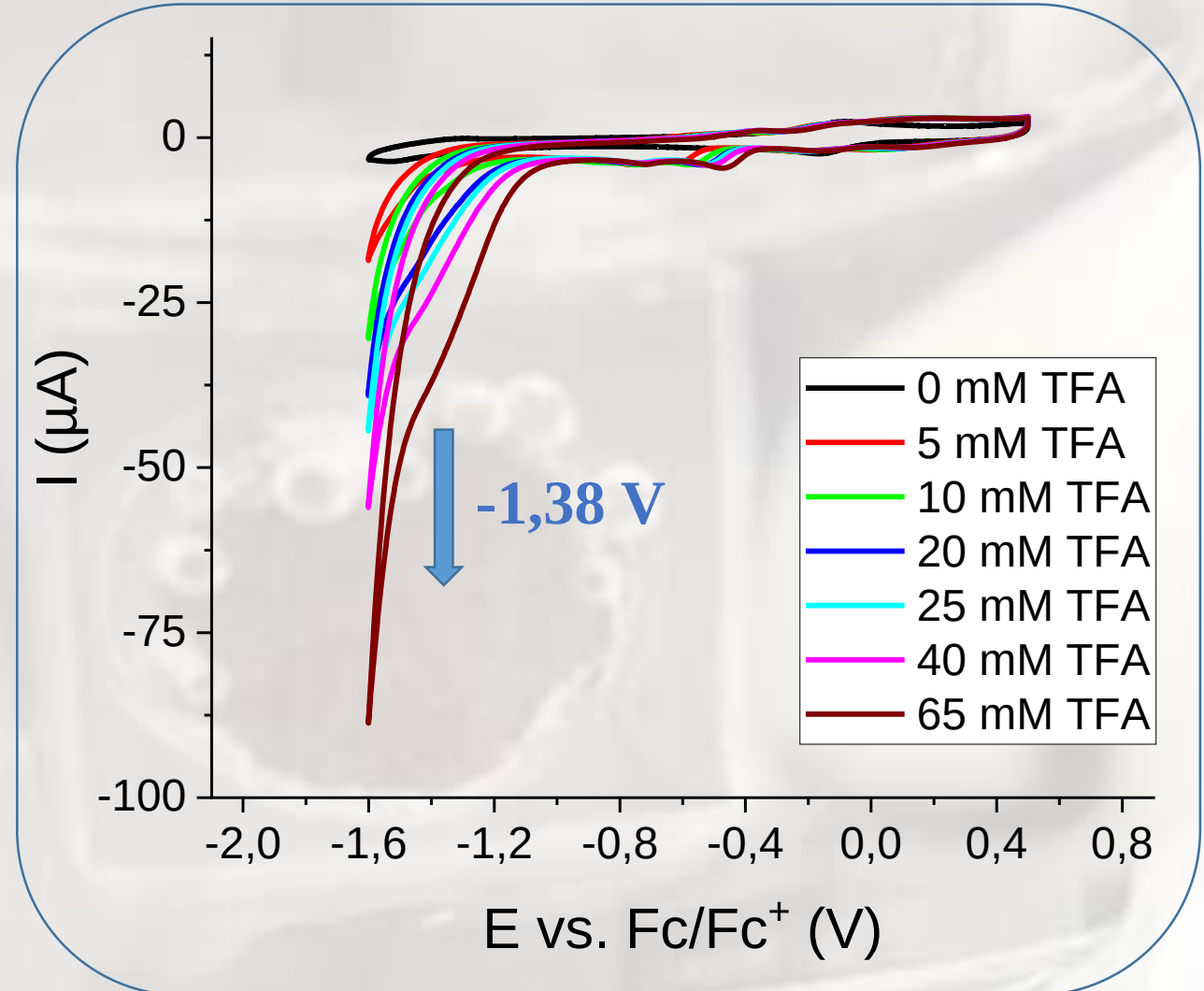
- Oldószer: Acetonitril
- Szubsztrát: H^+ (25 mM Trifluoroecetsav (TFA))
- FePBI katalitikus aktivitása elhanyagolható



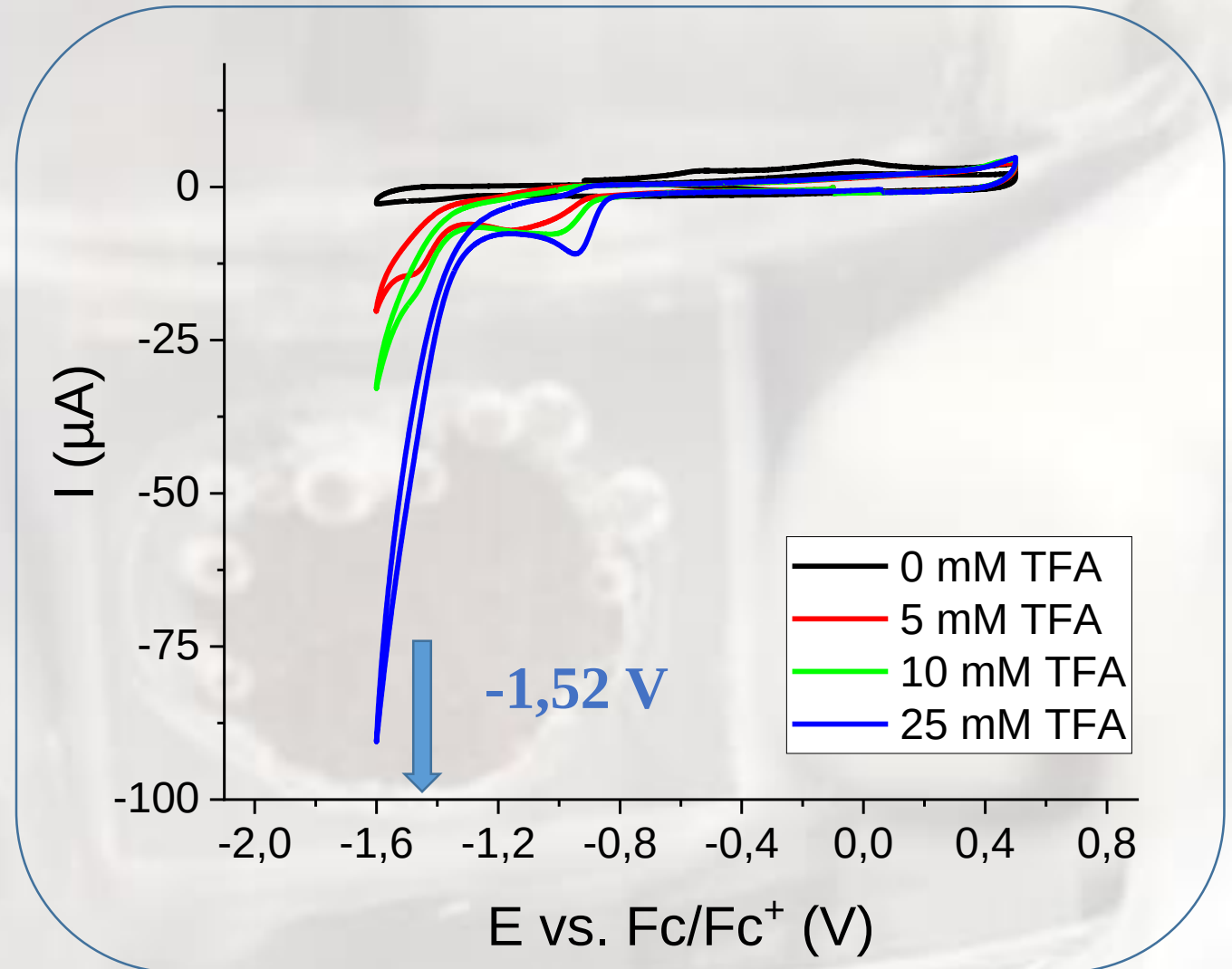
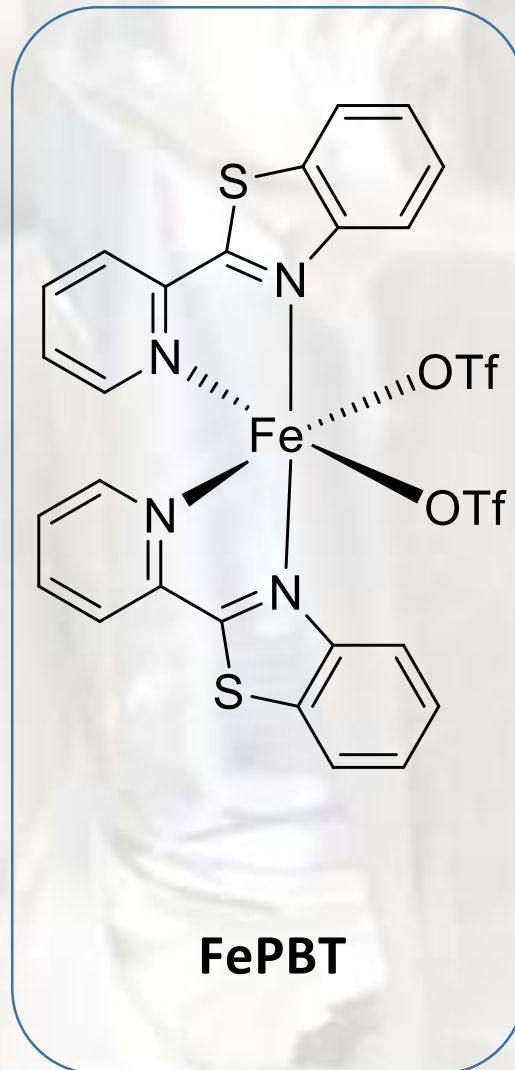
a) $\text{Fe}(\text{tia-BAI})\text{Cl}_2$



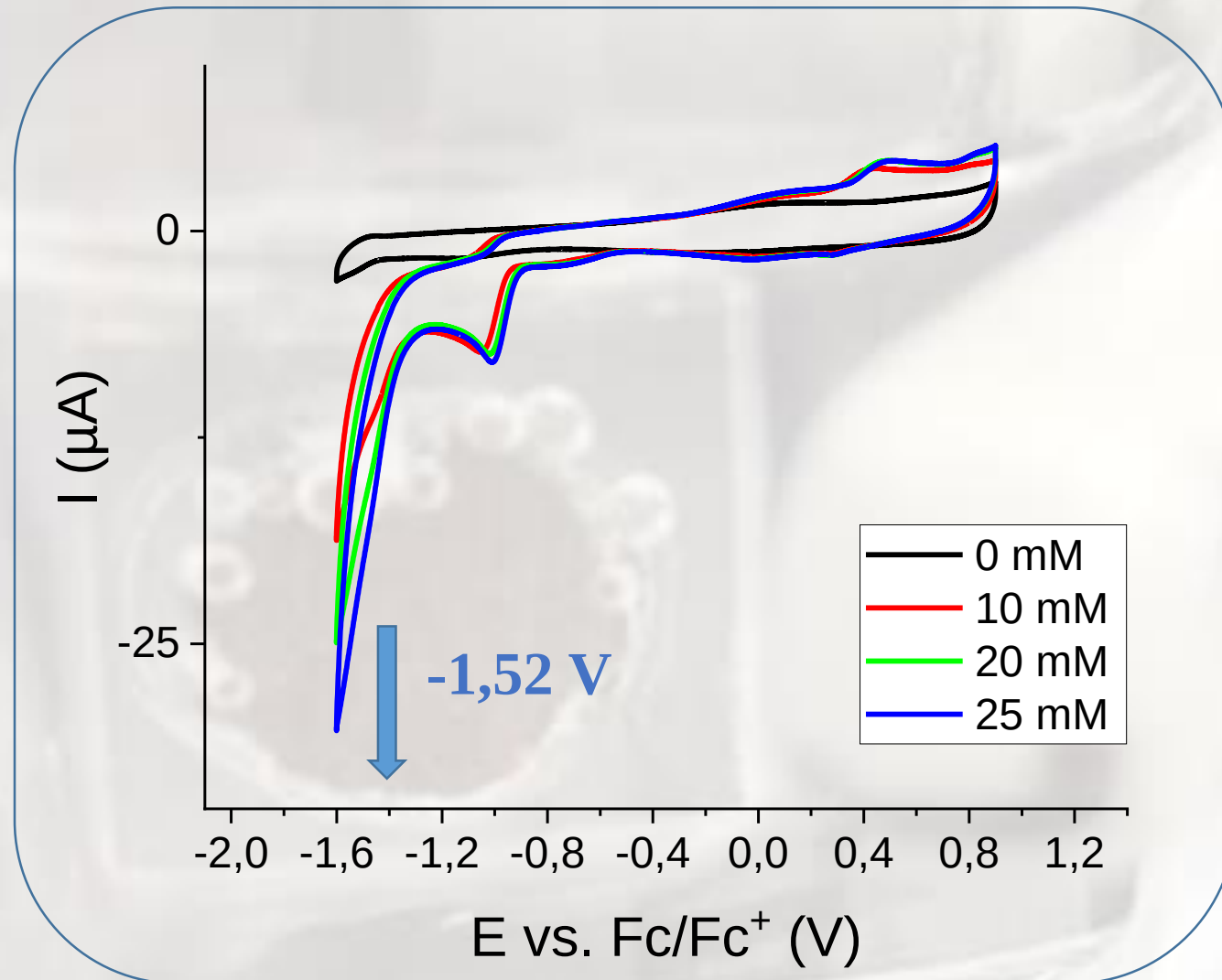
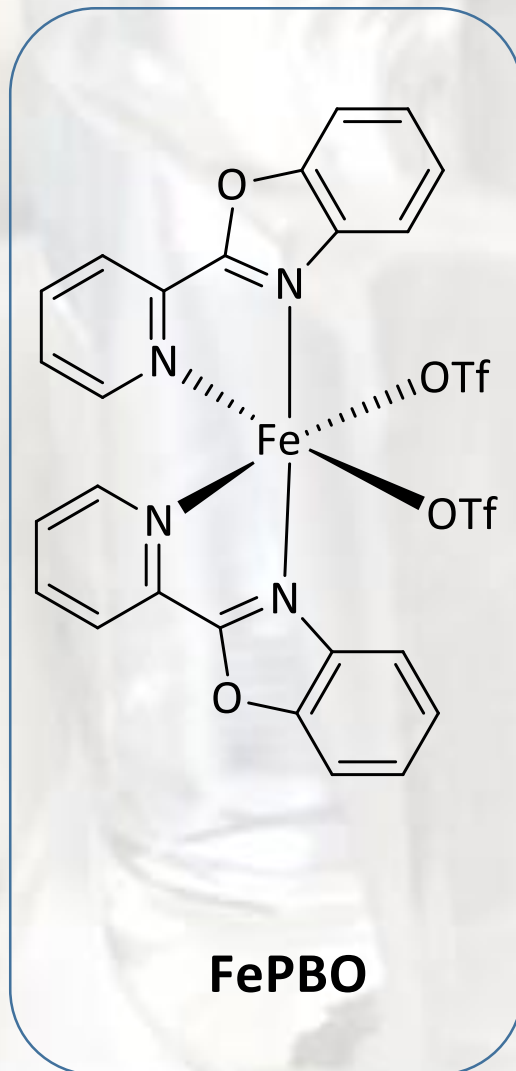
- Oldószer: Acetonitril
- Szubsztrát: H^+ (Trifluoroecetsav (TFA))
- Növekvő áram -1,38 V potenciálnál
→ katalitikus áram?

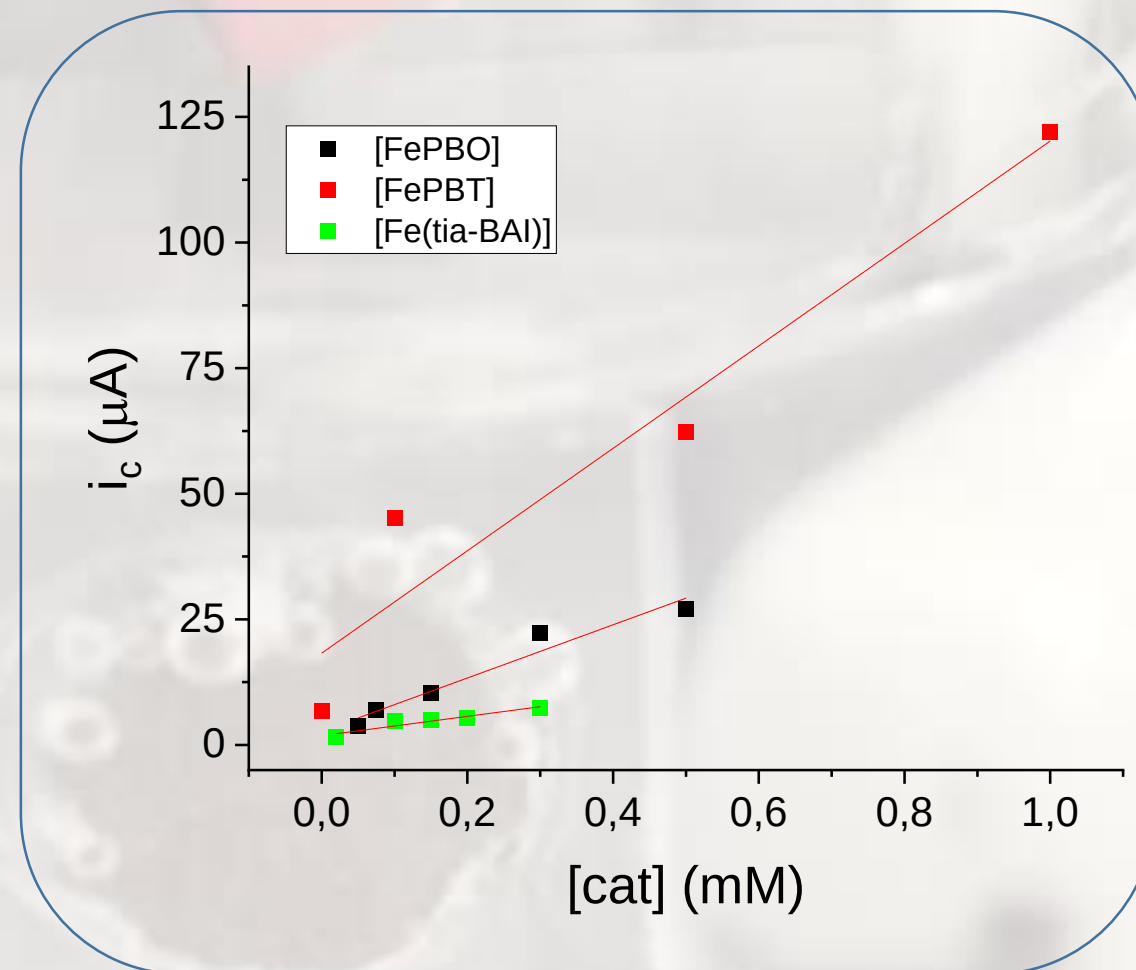
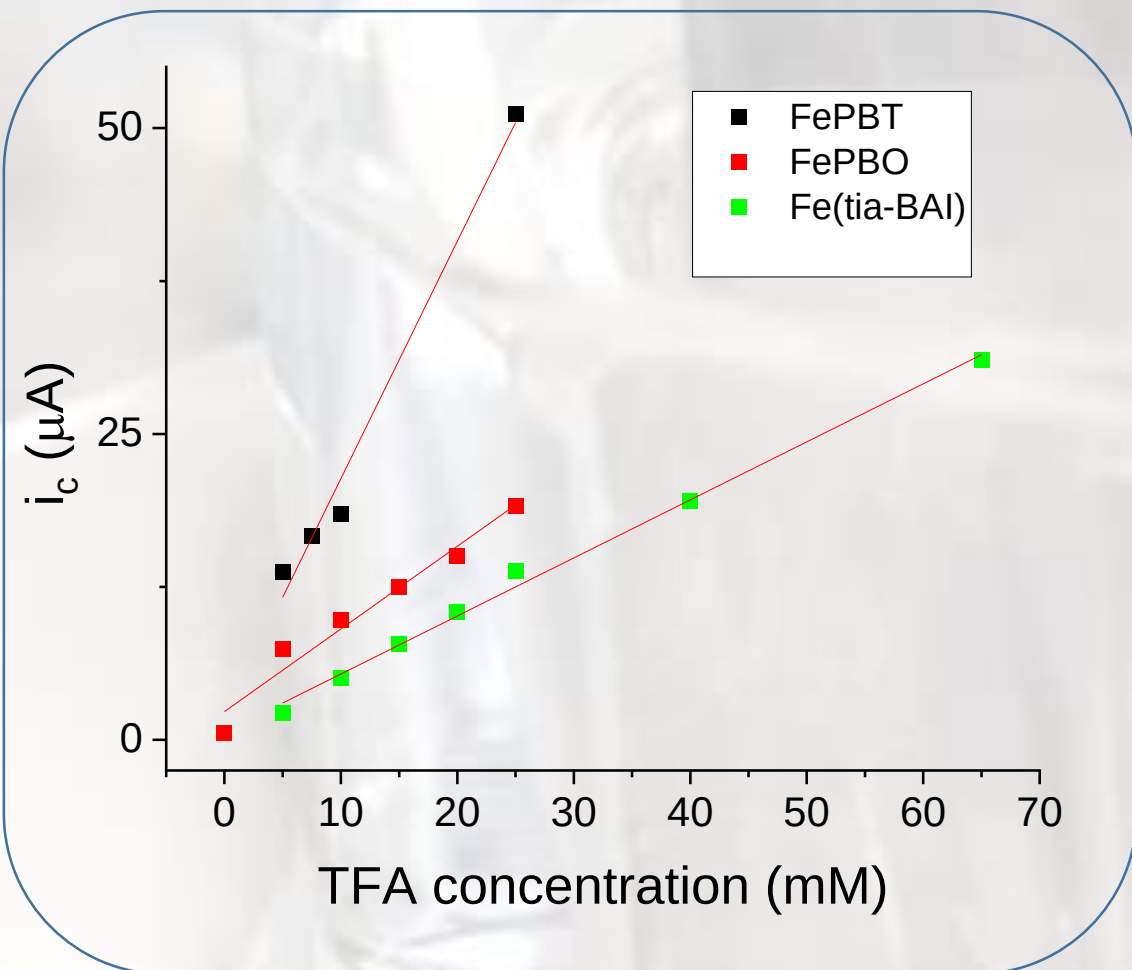


b) FePBT



c) FePBO





$$i_c = n_c F A [\text{cat}] (D k_{\text{obs}})^{(1/2)} = n_c F A [\text{cat}] (D k_{\text{cat}} [\text{H}^+]^x)^{(1/2)}$$



$$v = k [\text{cat}] [\text{H}^+]^2$$

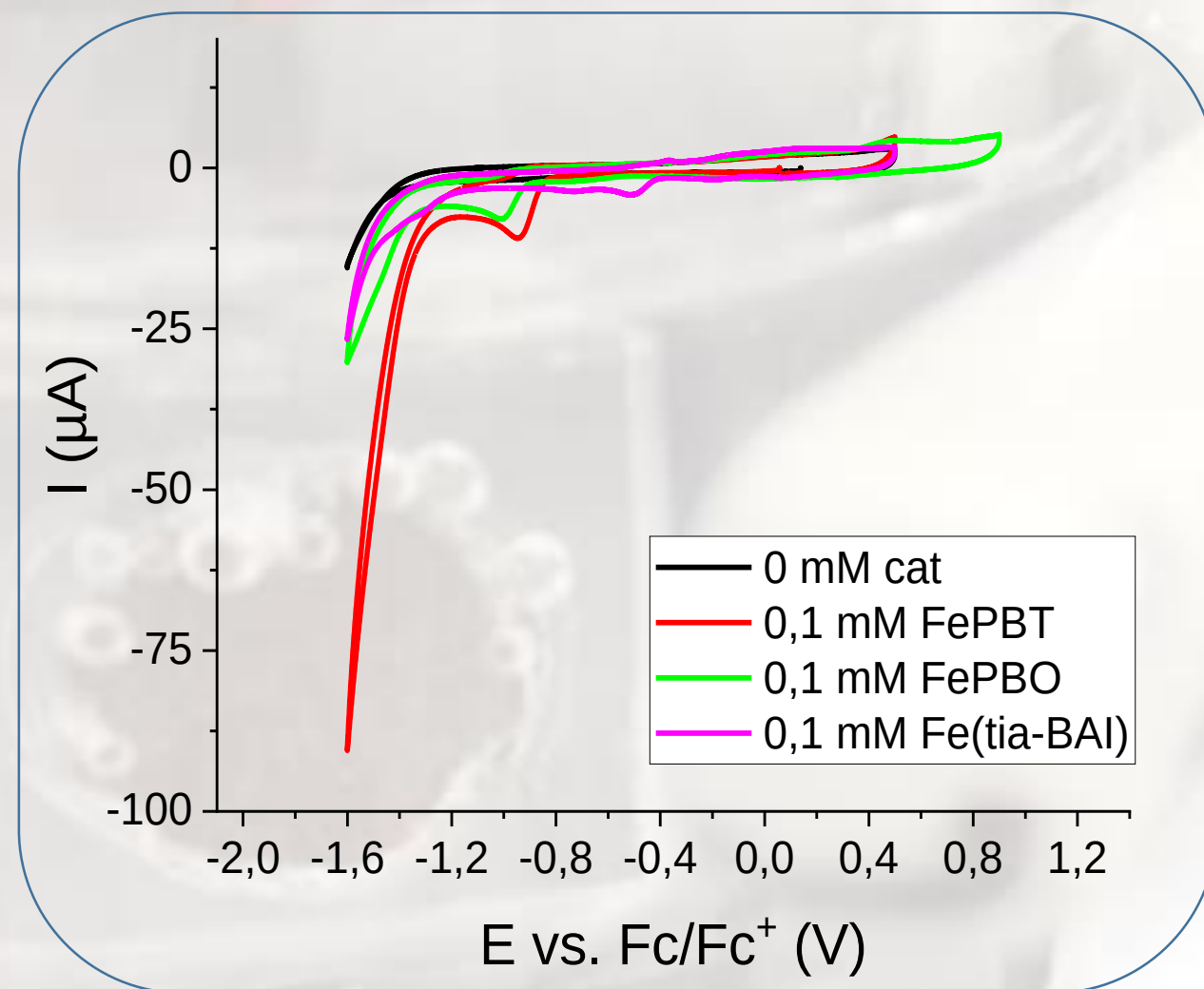
Cat.	k_{obs} (s ⁻¹)	$k_{\text{cat}}^{\text{a}}$ (10 ³ M ⁻² s ⁻¹)	$\eta^{\text{b,c}}$ (V)
Fe ^{II} PBT	17,1	27,3	0,687
Fe ^{II} PBO	6,9	11,0	-
Fe ^{II} PBI	-	-	-
Fe ^{III} (tia-BAI)Cl ₂	572,7	916,3	0,557

Reakciókörülmények: 25 mM TFA, 0,1 mM [cat], 0,1 M TBAP, acetonitrilben, WE:GC, CE:Pt, RE:Ag/Ag⁺

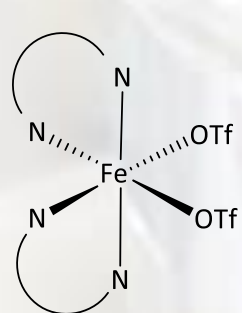
^a $k_{\text{obs}} = k_{\text{cat}}[\text{TFA}]^2$

^b η [*Coord. Chem. Rev.* **2020**, 402, 2130795]

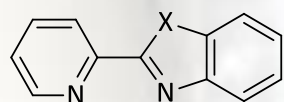
^c $E(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,71\text{V vs. Fc/Fc}^+$ [*Inorg. Chem.*, **2010**, 49]



• **ML_n:**

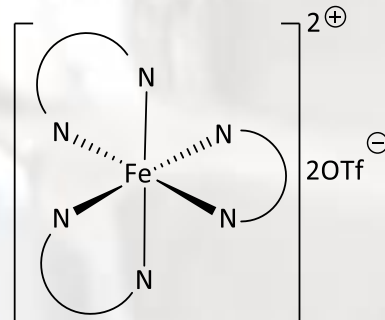


FePBO és FePBT

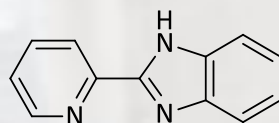


PBO: X = O

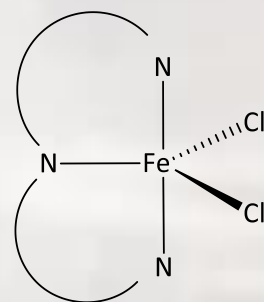
PBT: X = S



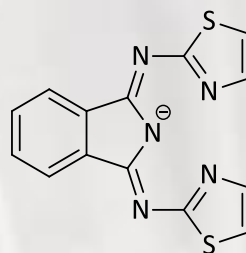
FePBI



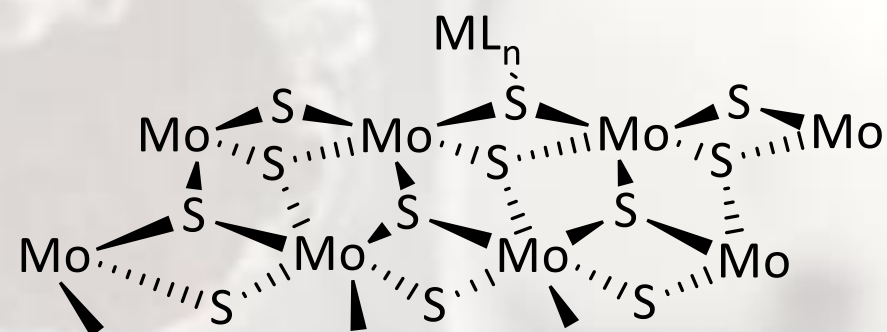
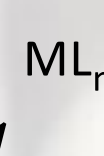
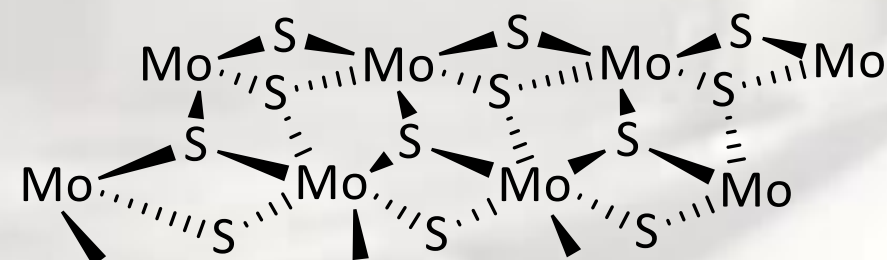
PBI



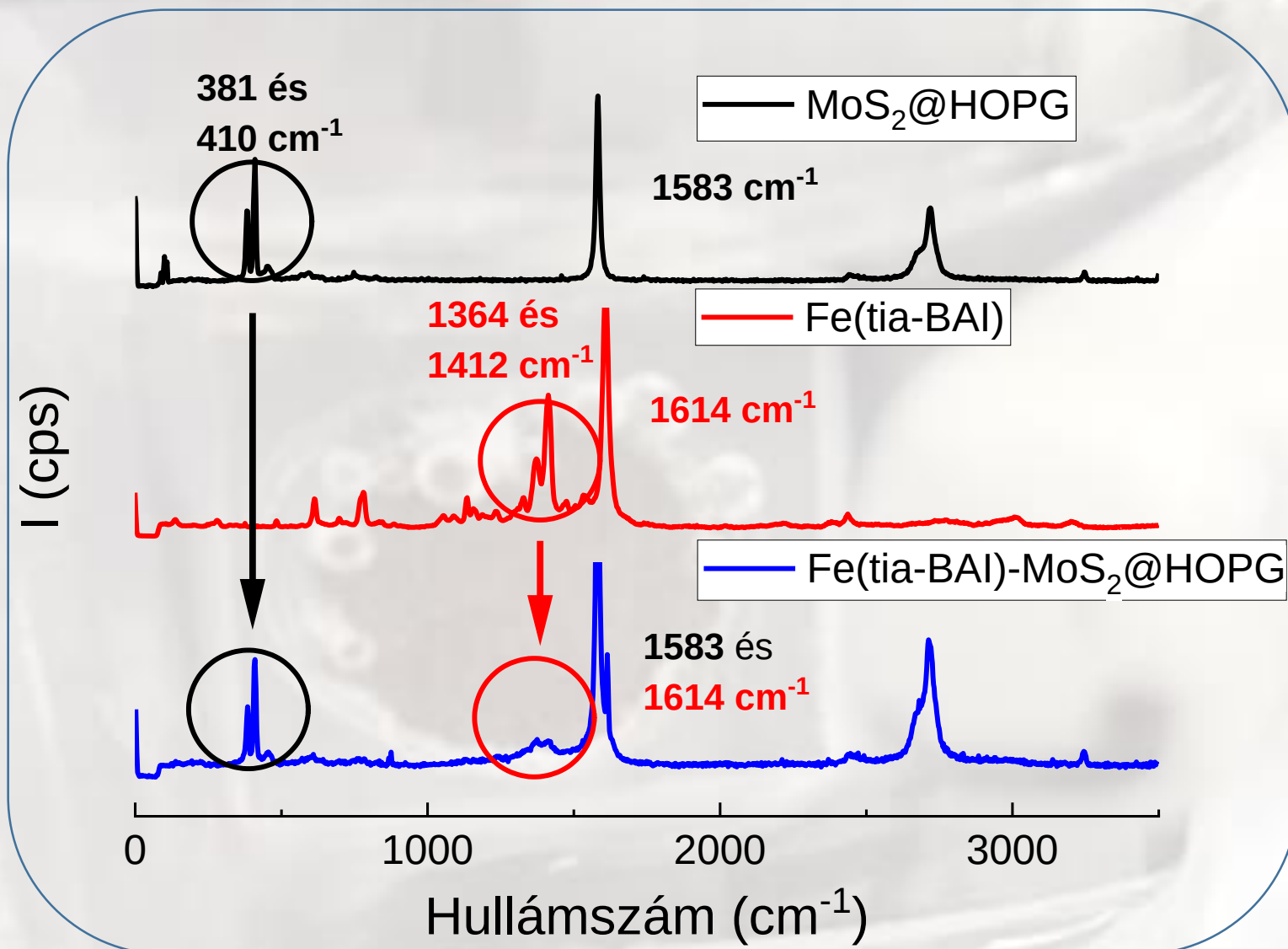
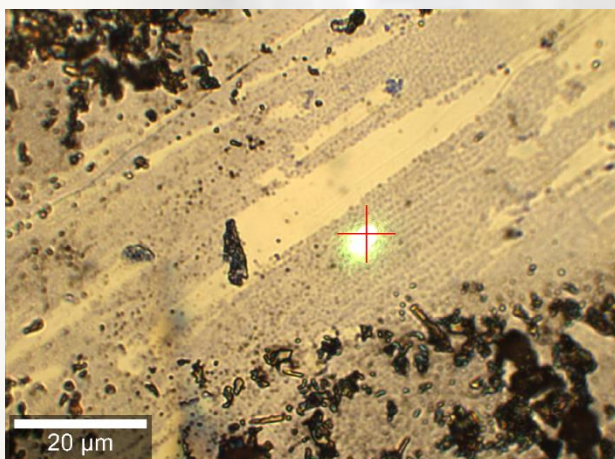
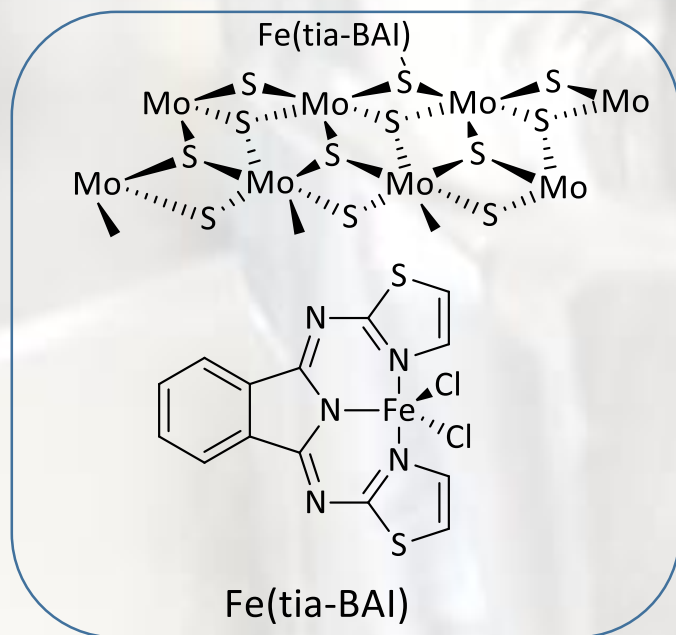
Fe(tia-BAI)



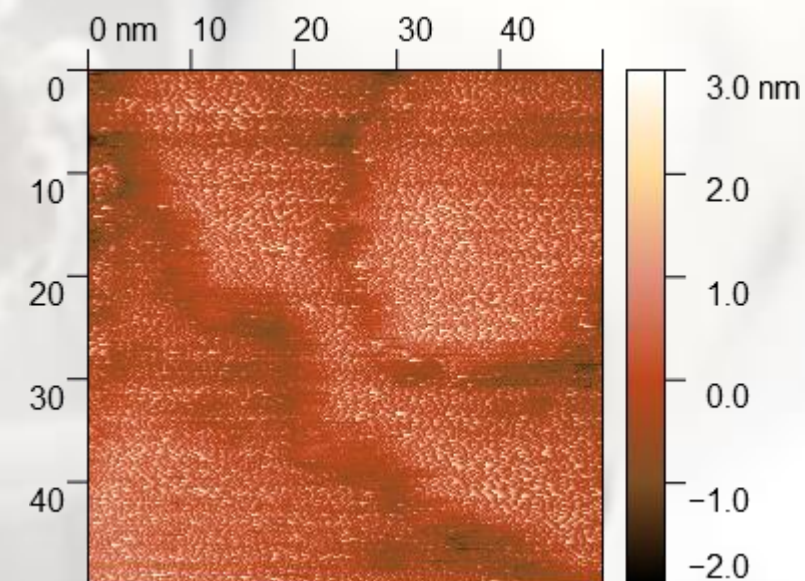
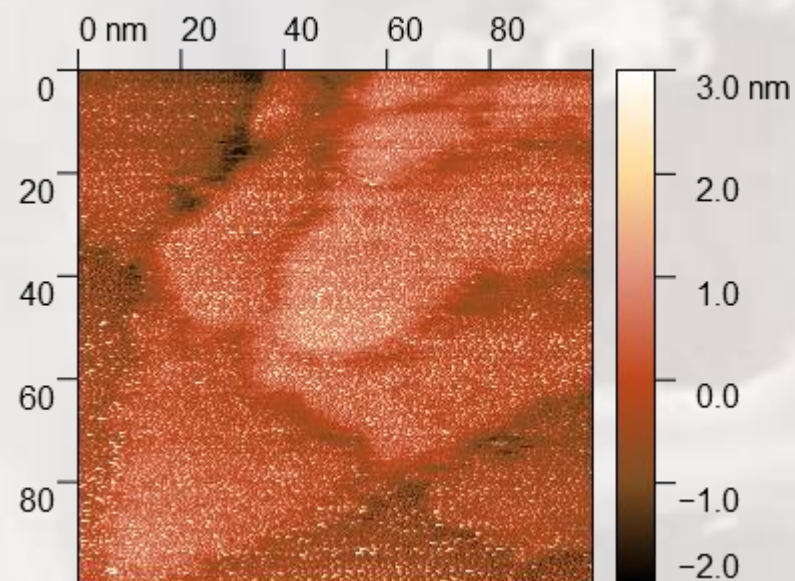
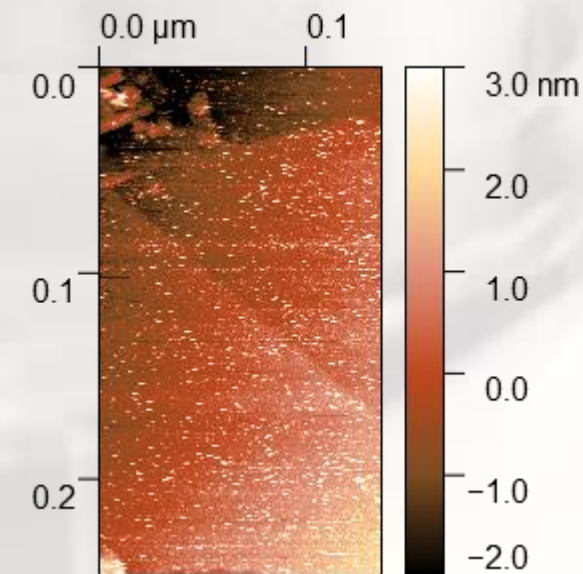
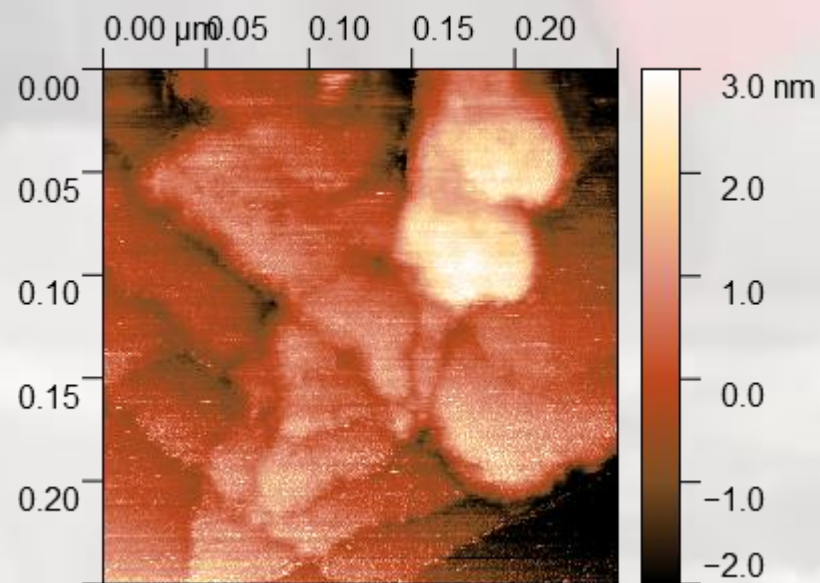
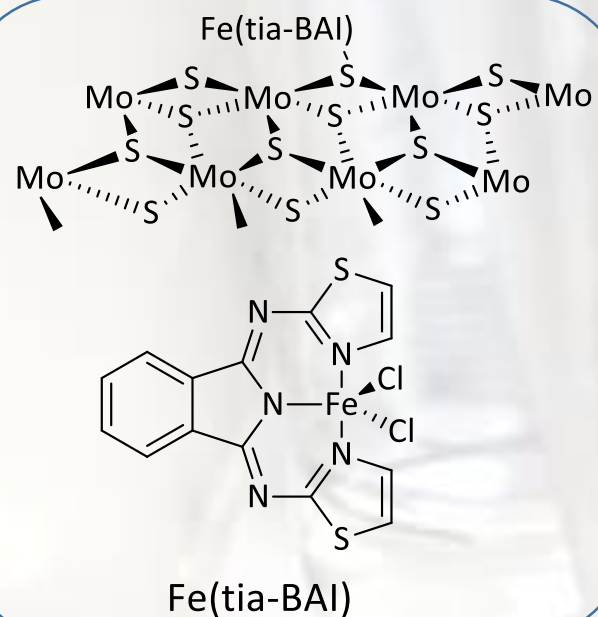
tia-BAI

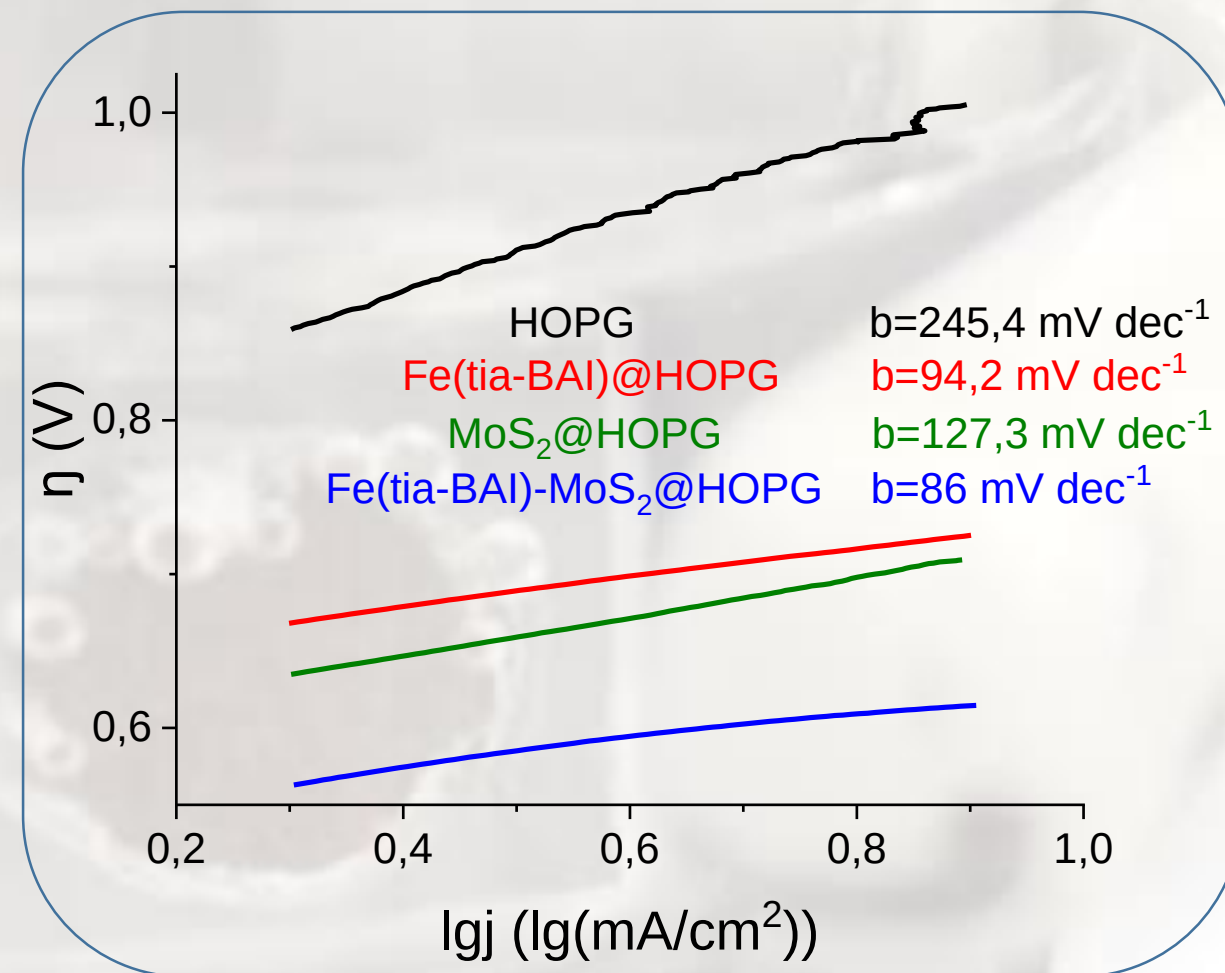
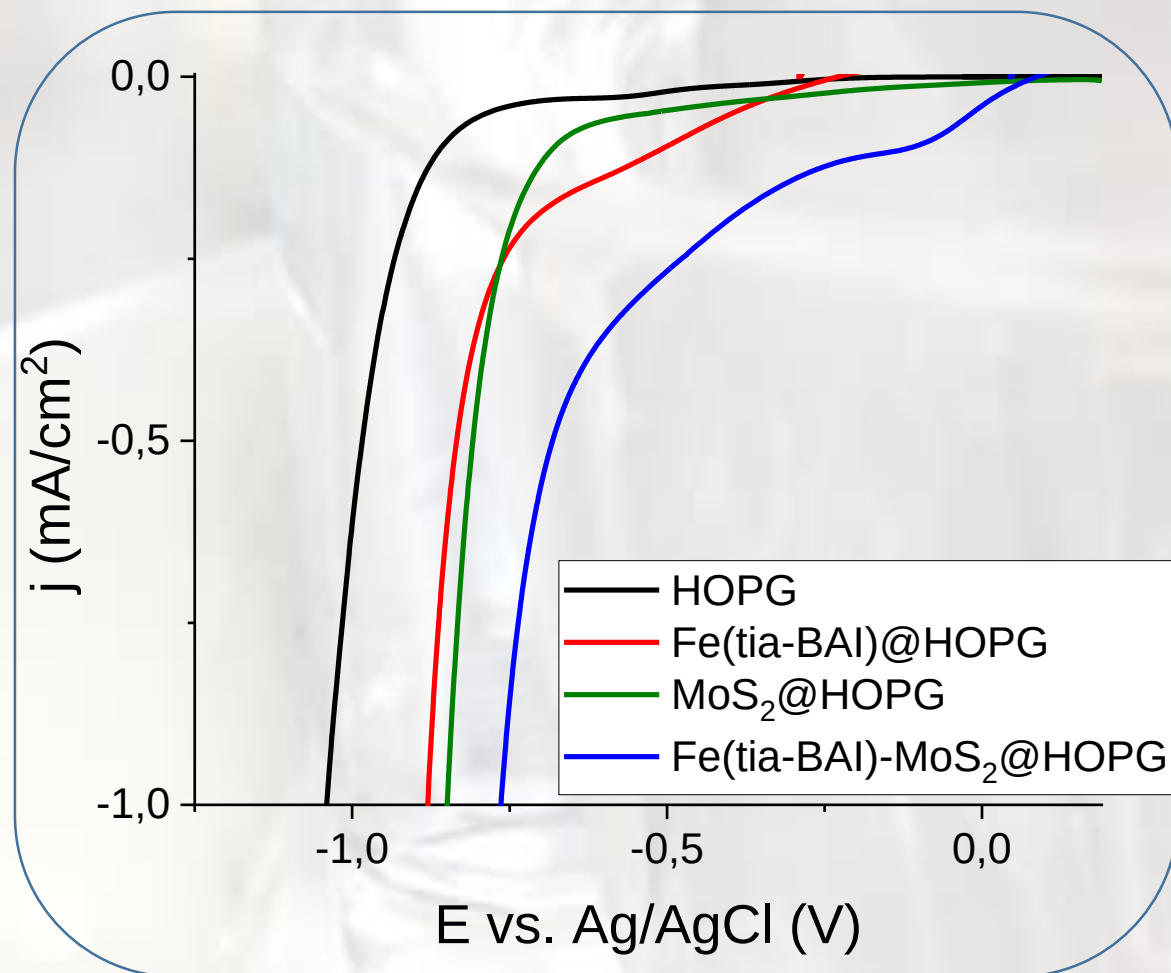


- Raman mikroszkópia: Fe(tia-BAI) jelei megjelennek a módosított MoS₂ spektrumában



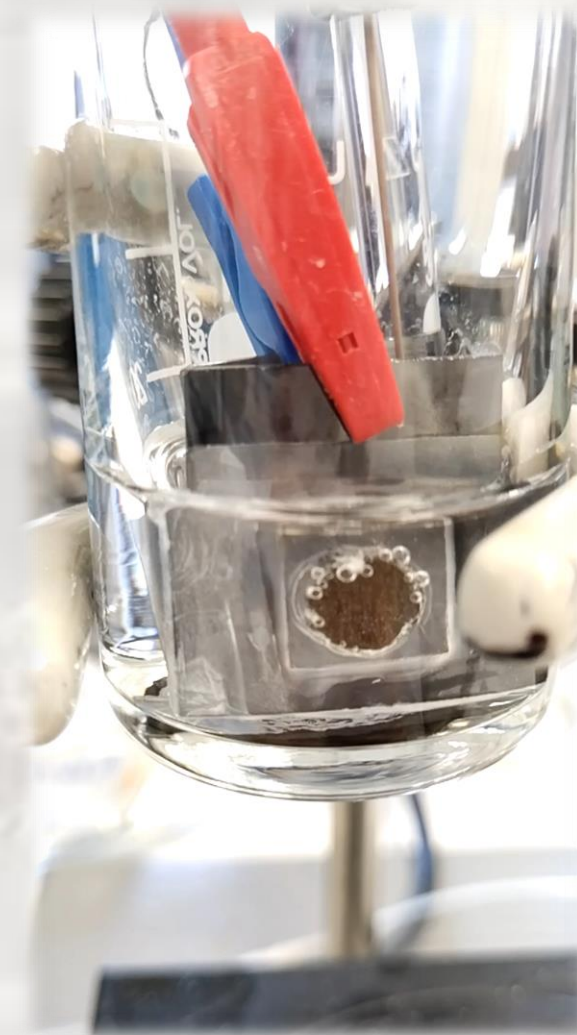
- STM (1V, 200 pA)
- Kb. 1 nm egységek a felületen $\approx$ komplex jelenléte





Reakciókörülmények: 0,5 M H₂SO₄ WE:GC, CE:Pt, RE:Ag/Ag⁺

- Katalitikusan aktív vaskomplexek homogén és heterogén körülmények között
- További komplexek rögzítése MoS_2 felületére
- MoS_2 -[Fe] katalizátorrendszerek további vizsgálata (pH hatása, mechanizmus, lemosódás, alkalmazhatóság vizsgálata)
- MoS_2 és komplexek közötti kölcsönhatások feltérképezése





Energiatudományi Kutatóközpont

Köszönöm a figyelmet!

Köszönöm munkatársaim segítségét:

Tapasztó Levente

Ollár Tamás

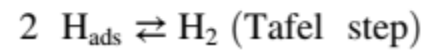
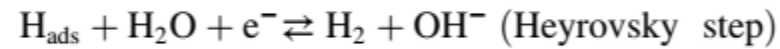
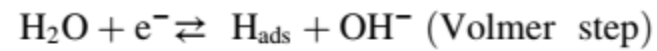
Pap József Sándor

Koós Antal

Dobrik Gergely



Energiatudományi Kutatóközpont



$$i_{\text{cat}} = n_{\text{cat}} F A C_p^0 \sqrt{D k_{\text{obs}}}$$

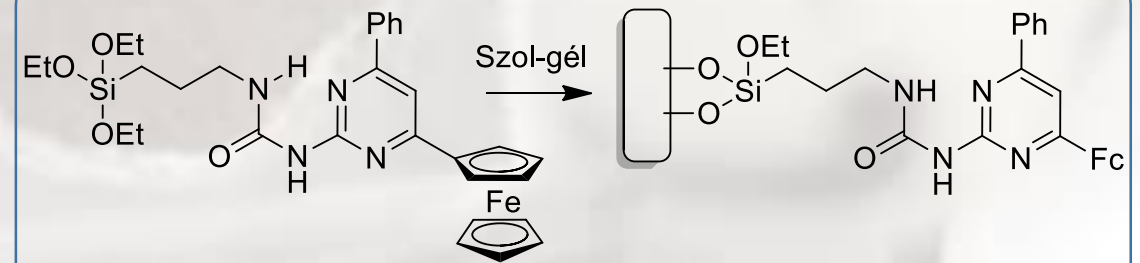
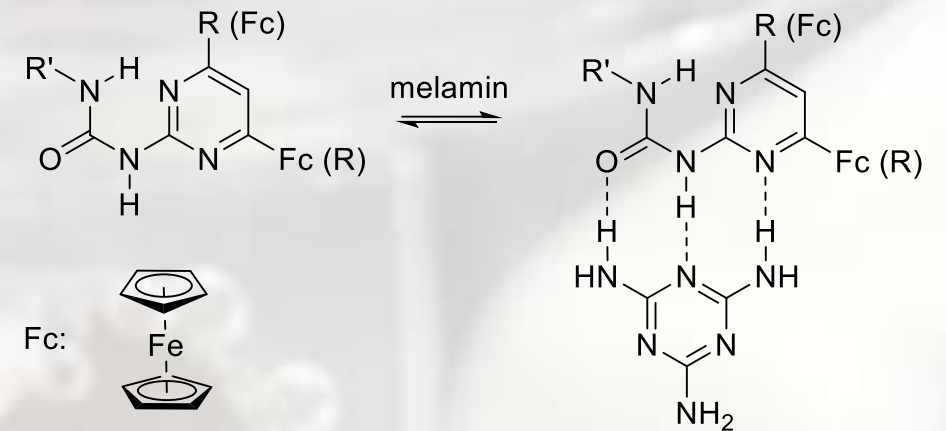
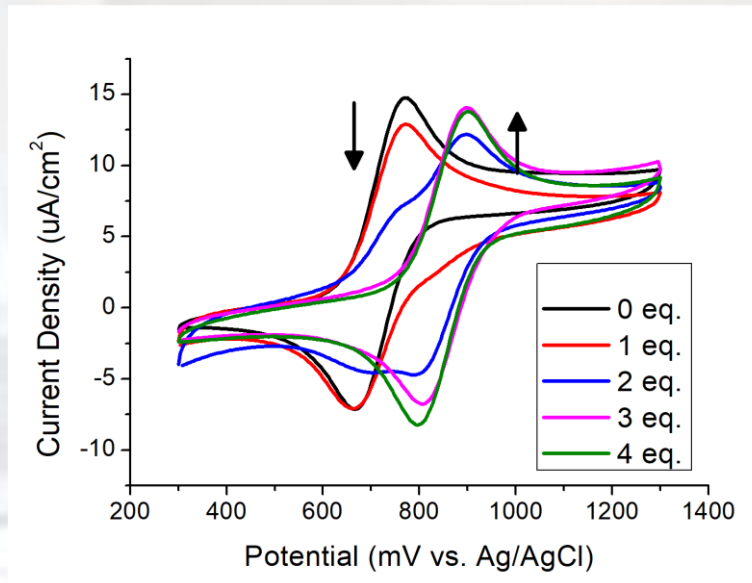
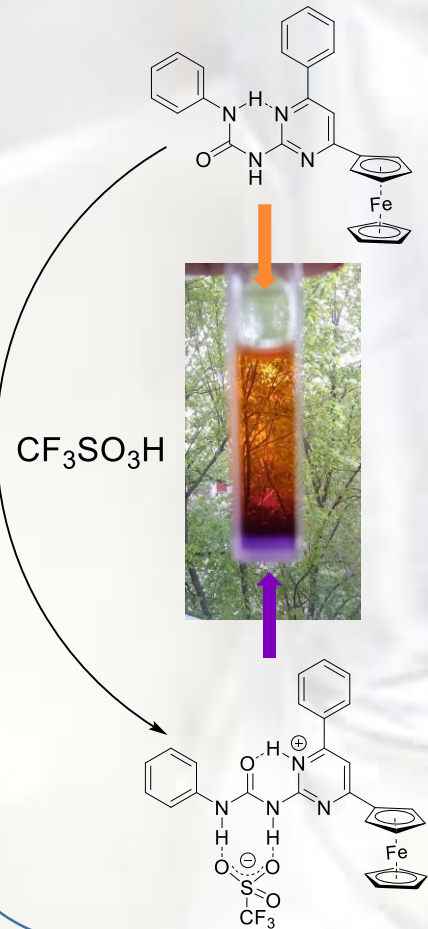
$$i_p = 0.446 n_p F A C_p^0 \sqrt{\frac{n_p F v D}{RT}}$$

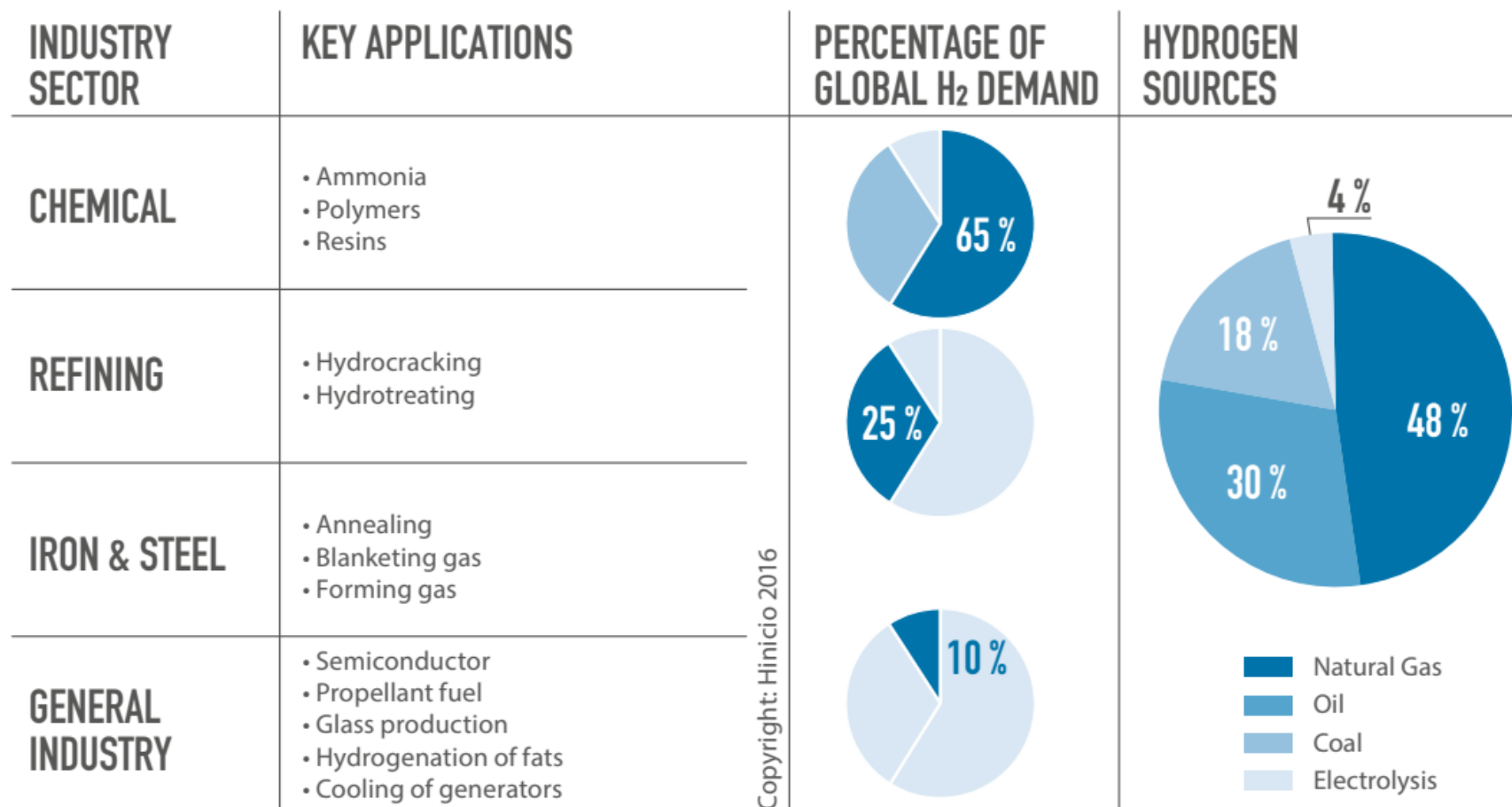
$$\frac{i_{\text{cat}}}{i_p} = \frac{n_{\text{cat}}}{0.446 n_p} \sqrt{\frac{RT k_{\text{obs}}}{n_p F v}}$$

$$\bullet \underline{i_c} = n_c F A [\text{cat}] (D k_{\text{obs}})^{(1/2)} = n_c F A [\text{cat}] (D k_{\text{cat}} [\text{H}]^x)^{(1/2)}$$

$$v = k[\text{cat}][\text{H}^+]^2$$

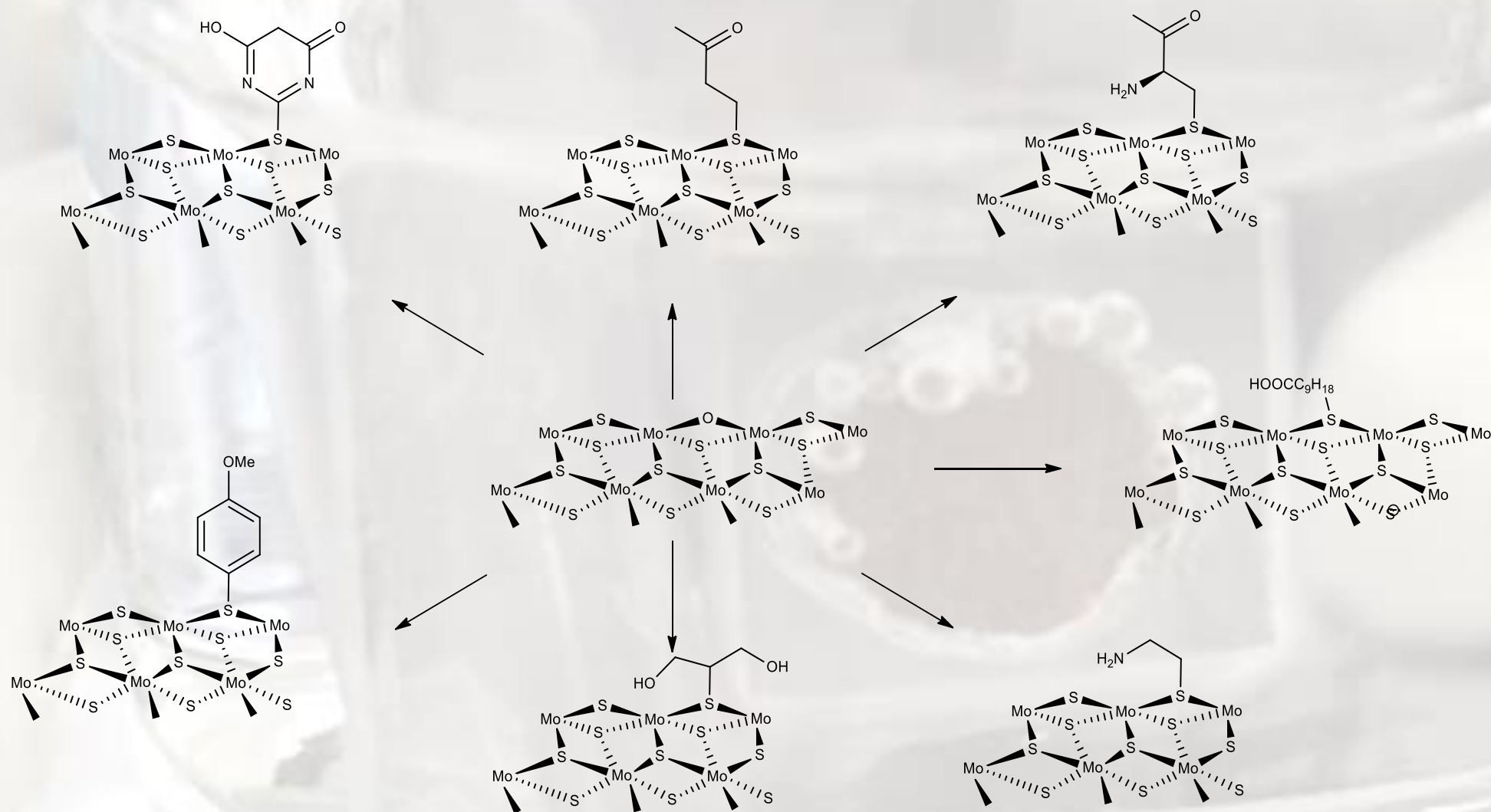
Korábbi munkáim



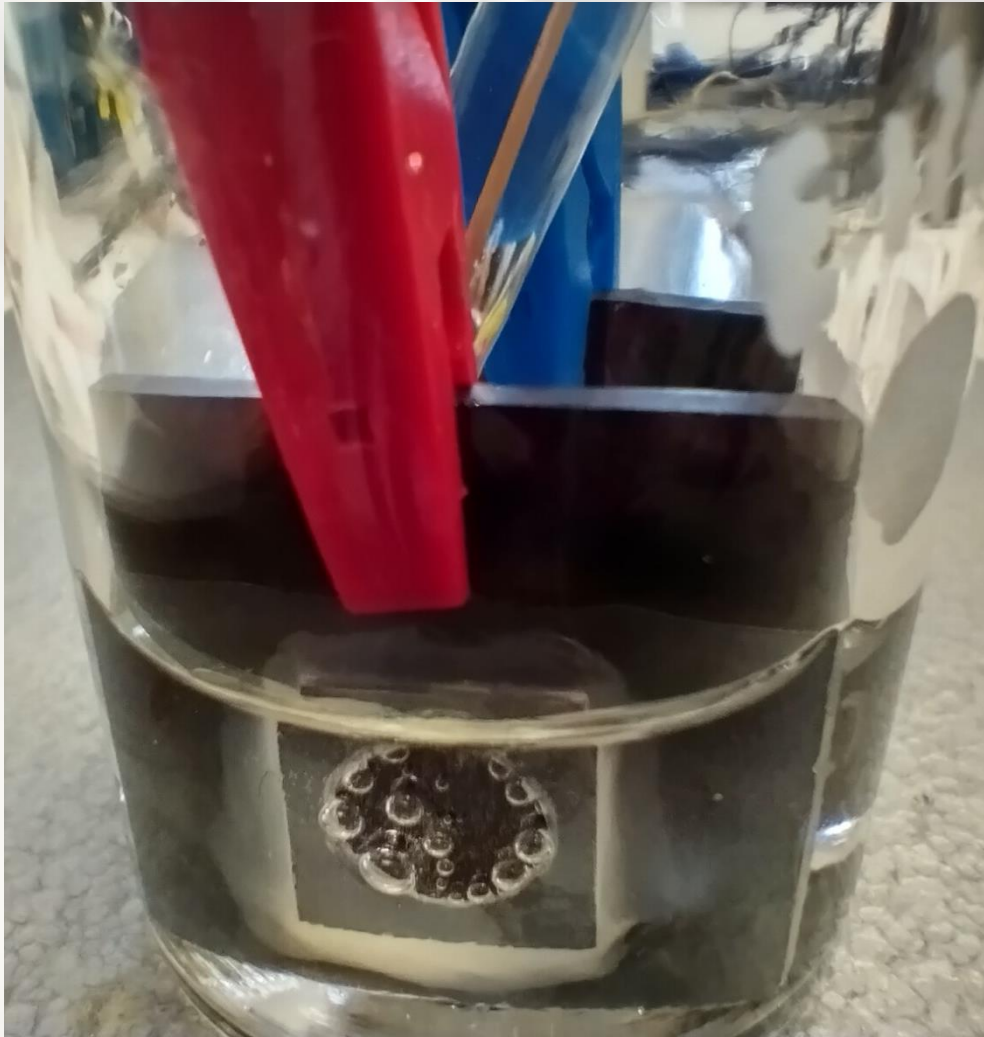


- Glasgow-i klímacsúcs (COP26)
– 2021: Fosszilis energiahordozók fokozatos kivezetése
- Hidrogéntermelés 96% a fosszilis nyersanyagokra épül, csupán 4% származik vízbontásból

HER katalizátorok

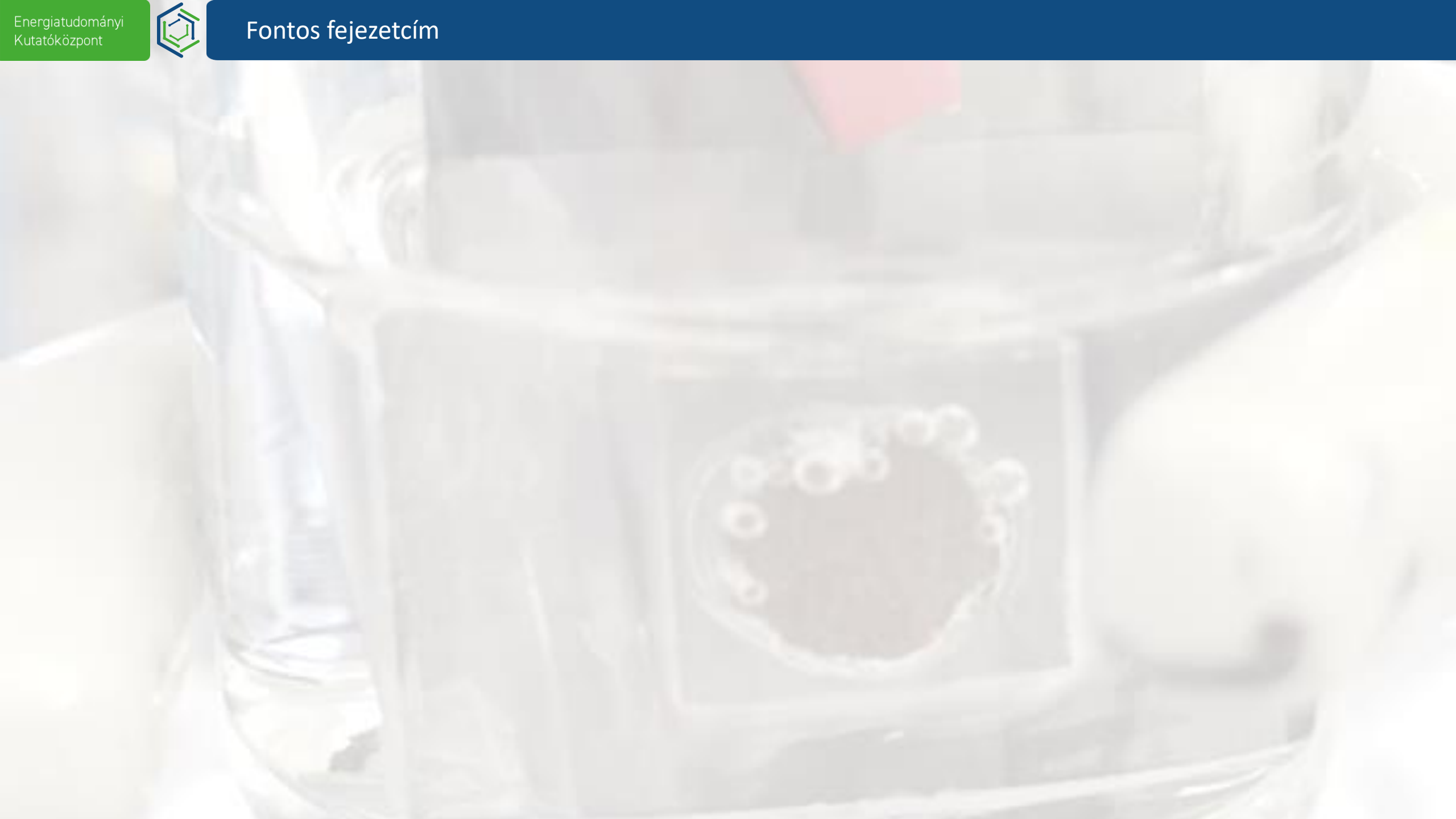


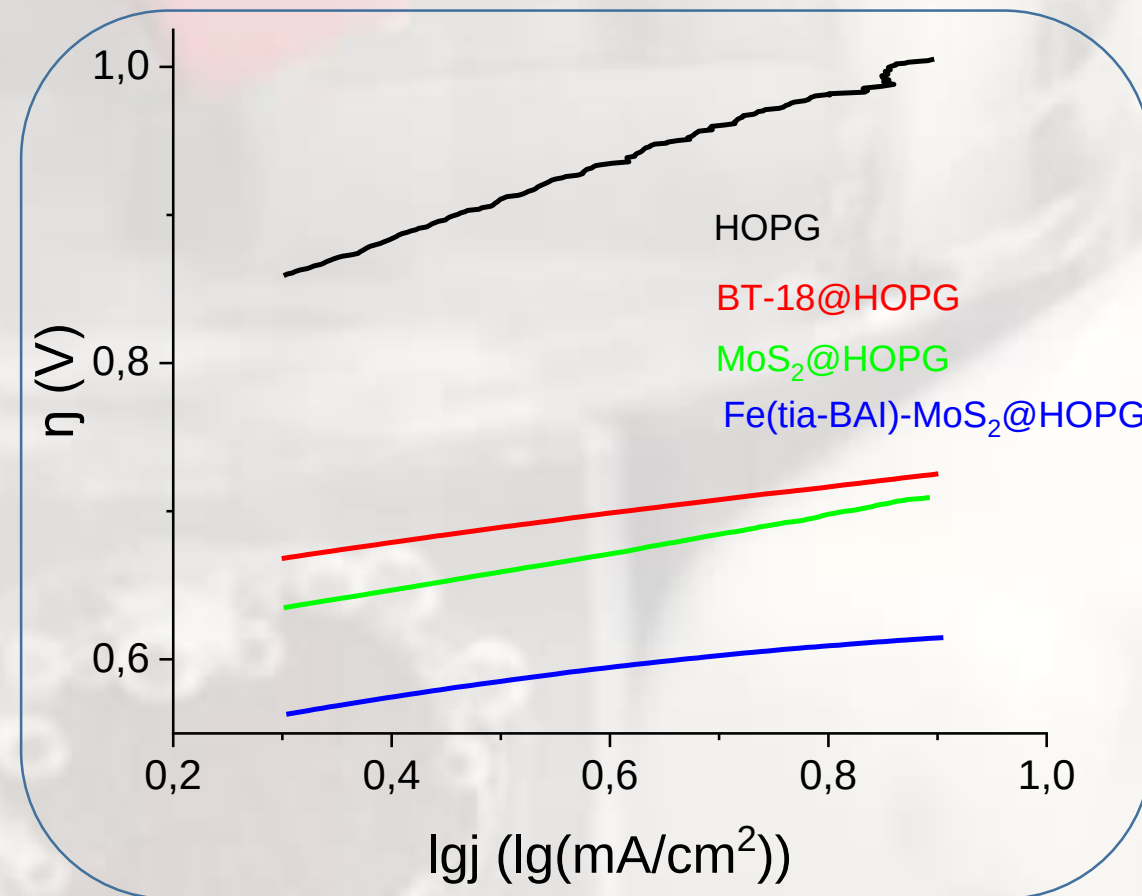
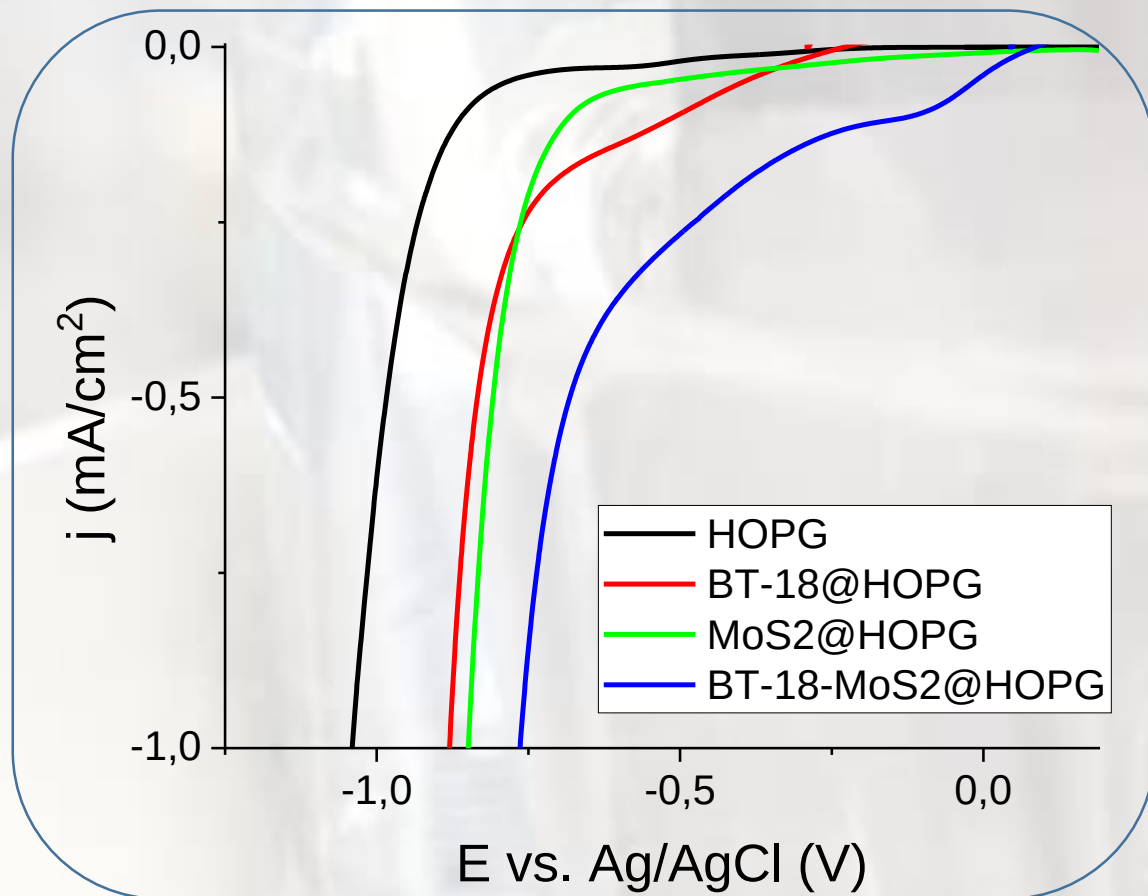
HOPG – lemosódás



Szintetikus H_2 fejlesztő komplexek: Co komplexek

- A $\text{Co}(\text{bpy})_3/\text{Ru}(\text{Bpy})_3/\text{TEOA}$ rendszer - C. Creutz, N. Sutin, *Coord. Chem. Rev.* 64 (1985) 321–341.
- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^* + \text{Co}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{CoH}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})$





$$\eta = b \log j + a$$

Reakciókörülmények: 0,5 mM H₂SO₄ WE:GC, CE:Pt,
RE:Ag/Ag⁺

	b (mV/dec)
HOPG	245,5
Fe(tia-BAI)@HOPG	94,2
MoS₂@HOPG	127,3
Fe(tia-BAI)-MoS₂@HOPG	86