



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

CO-toleráns anódoldali elektrokatalizátorok előállítása polimer elektrolit membrános tüzelőanyag-elemekhez

Tézisfüzet

Szerző: Gubán Dorottya
Témavezető: Dr. Tompos András
Konzulens: Prof. László Krisztina

Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Megújuló Energia Kutatócsoport



2015

1. Bevezetés

Korunk egyik legnagyobb kihívása, hogy a világ egyre növekvő energiaszükségletének kielégítése minél nagyobb arányban tiszta és megújuló energiaforrások alkalmazásával történjen. A megoldásban a hidrogénnek kulcsfontosságú szerepe lehet. A tüzelőanyag-elemek képesek a hidrogén vagy egyéb hidrogéntartalmú vegyületek (például alkoholok) kémiai energiáját elektromos energiává átalakítani légszennyező anyagok kibocsátása nélkül. A jelenlegi tüzelőanyag-elemek anód- és katódoldalán nagy mennyiségű platinát tartalmazó elektrokatalizátorok segítik elő az oxidációs és redukációs folyamatokat, azonban ezek a katalizátorok költségesek és nem eléggé hatékonyak. Az üzemanyagként szolgáló hidrogént leggyakrabban szénhidrogének reformálásával állítják elő, ezért tartalmaz néhány ppm szénmonoxidot, ami kedvezőtlenül befolyásolja a tüzelőanyag-elemek működését: a CO molekulák irreverzibilisen kötődnek a platina katalizátor felületéhez és az aktív helyek elfoglalásával jelentősen gátolják a hidrogén oxidációs reakciót. Emellett az erősen kötődött CO a dipólus kölcsönhatáson keresztül csökkenti a megmaradó szabad helyek aktivitását is. Abban az esetben, amikor az alkoholokat közvetlenül alkalmazzák üzemanyagként, az oxidációs reakció közti termékeként mindig keletkezik CO. Ezért elengedhetetlen olyan elektrokatalizátorok kifejlesztése, amelyek megakadályozzák a Pt CO általi mérgeződését. Erre ígéretes módszer olyan Pt-alapú katalizátor kialakítása, amely rendelkezik bizonyos fokú CO tűrőképességgel, azaz képes a tiszta Pt-nál kevésbé pozitív potenciálon oxidálni az aktív helyeket elfoglaló CO-t, és ezáltal biztosítja a hidrogén oxidációjához szükséges kötőhelyek folyamatos hozzáférhetőségét.

A jelenleg leggyakrabban alkalmazott szénhordozós Pt katalizátorok további problémája, hogy a tüzelőanyag-elemek járművekben történő alkalmazása során fellépő gyors, impulzusszerű terhelésváltozások hatására a hordozó korrodálódik. A hordozó korróziója a katalizátor gyors deaktiválódásához vezet, ami csökkenti a tüzelőanyag-elem teljesítményét.

A munkám során CO-toleráns Pt alapú katalizátorokat állítottam elő polimer elektrolit membrános (PEM) tüzelőanyag-elemekhez a Pt/C rendszer oxofil fémekkel (W, Sn) történő módosításával. Céлом olyan stabil katalizátorok létrehozása volt, amelyek nemcsak a CO oxidációs reakcióban, hanem az üzemanyag elektrooxidációjában is megfelelő aktivitást mutatnak, ezáltal csökkenthető a katalizátor Pt tartalma, és ennek következtében alacsonyabb lesz a rendszer ára is.

2. Irodalmi összefoglalás

A tüzelőanyag-elemek olyan elektrokémiai berendezések, amelyek képesek kémiai reakció során az üzemanyag kémiai energiáját közvetlenül elektromos energiává alakítani, ezért kiváló hatásfokkal rendelkeznek. Működésük alapelve, hogy a kémiai energiahordozó (tüzelőanyag) oxidációja és az oxidálószer (oxigén) redukciója térben elkülönítve megy végbe; a két térrész, az anód és a katód között egy ionvezető biztosítja az anyagáramot, amíg az oxidáció során felszabaduló, illetve a redukció során elhasználódó elektronok a hasznos terhelésen keresztül jutnak át az egyik elektródról a másikra. Az elektrokémiai hatásfokuk elérheti a 80 %-ot is. Általánosságban elmondható, hogy minden olyan anyag alkalmazható üzemanyagként tüzelőanyag-elemekben, amely képes kémiai oxidációra és minden olyan oxidálószer bevezethető a katód oldalra, amely képes redukálódni. A hidrogéngáz közvetlenül vezethető az

anódoldalra, a metanol hidrogéntartalmát pedig felszabadíthatjuk a tüzelőanyag-elemben történő alkalmazás előtt, illetve magában a cellában is. Az utóbbi módszer elsősorban kisebb, hordozható rendszerek energiaellátására alkalmas.¹

Mivel az anód oldali oxidációs reakció körülbelül 5-7-szer gyorsabb, mint a katód oldali reakció, ezért a katalitikus problémákat az anód oldalon elsősorban nem a reakció sebessége, hanem sokkal inkább a szennyezők (CO), illetve a reakció közti termékei okozta katalizátor-mérgeződés okozza.² A tisztán szénhordozós platina katalizátorok ellen szól még magas árak, a platina korlátozott hozzáférhetősége, valamint az aktív szén hordozó érzékenysége az elektrokorrózióra³. A fenti problémák megoldására intenzív kutatómunka folyik, amelynek célja CO-toleráns tüzelőanyag-elemek megvalósítása.

Az egyik legígéretesebb megoldás a CO-toleráns elektrokatalizátorok alkalmazása, mivel ez nagy hatékonyságot biztosít technikai problémák (például bonyolultabb berendezés) felmerülése nélkül. Leggyakrabban a Pt mellett alkalmaznak egy második, oxofil fémeket, ami a víz aktiválása révén a tiszta Pt-hoz képest kevésbé pozitív potenciálon képes biztosítani a CO oxidációjához szükséges felületi $-OH_{ad}$ csoportokat, illetve az elektromos hatás által növeli a CO-toleranciát. A módosító fém leggyakrabban Ru, Sn, Co, Cr, W, Fe, Ni, Pd, Os, Mo vagy Mn. A módosítók a következő három hatásmechanizmuson keresztül segítik az elektrokatalizátor működését:

- 1. Bifunkciós hatás:** a platinánál erősebb oxigén affinitással rendelkező módosító fém kevésbé pozitív potenciálon biztosítja a szükséges oxigéntartalmú OH_{ad} felületi képződményeket, mint a Pt.⁴
- 2. Ligandum (vagy elektromos) hatás:** a második komponens, azaz a promotor megváltoztatja a katalitikusan aktív fém elektronszerkezetét, és ezáltal módosítja a reagensek/közti termékek/termékek adszorpciós valamint deszorpciós tulajdonságait. Erre példa a Fe-Pt vagy a Ru-Pt rendszer,⁵ ami képes visszaszorítani a CO adszorpcióját.
- 3. Morfológiai hatás:** az aktív komponens katalitikus szempontból inert módosítóval történő hígítása megváltoztatja az aktív fém eloszlását, ezáltal új reakcióutakat tesz lehetővé.⁶

Az oxofil módosító fémeket vagy ötvözőként viszik be a Pt szemcsékbe, vagy a hordozó szerkezetében rögzítik azt.

A téma irodalmát áttekintve kiderül, hogy az ónnal módosított Pt/C katalizátorok a legaktívabbak között vannak az alkoholok elektrooxidációjában.^{7,8} Az Sn-Pt/C katalizátorok előállítására számos módszert találhatunk az irodalomban. A legtöbb szintézisút többfázisú termékhez vezet, amelyben fémes platina, Pt-oxid, különböző ón-oxidok, Sn-Pt ötvözetek vagy

¹ N. Bogolowski, J.-F. Drillet, Chem. Eng. J. 270 (2010) 91-100.

² J. Zhang, PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, 2008, Springer, London.

³ Y.-C. Park, K. Kakinuma, M. Uchida, D. A. Tryk, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe, Electrochim. Acta 91 (2013) 195-207.

⁴ M. Watanabe, S. Motoo, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 60 (1975) 275-283.

⁵ L. G. S. Pereira, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, Electrochim. Acta 54 (2009) 1992-1998.

⁶ W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, Wiley, 2003, New York.

⁷ S. García-Rodríguez, F. Somodi, I. Borbáth, J.L. Margitfalvi, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, Appl. Catal. B: Env. 91 (2009) 83-91.

⁸ S. García-Rodríguez, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, S. Rojas, J. Power Sources 195 (2010) 5564-5572.

különböző sztöchiometriájú $Pt_{(1-x)}Sn_x$ szilárd oldatok egyaránt megtalálhatók.^{9,10} Az eddigi munkák⁷ azt támasztják alá, hogy az Sn-Pt ötvözetek közül a Pt_3Sn összetétel a legstabilabb és a legaktívabb katalizátor CO oxidációjában.^{7,11} Azonban a téma irodalmának részletes elemzése során kiderül, hogy eddig még nem sikerült olyan szintézist kidolgozni, amely tisztán Pt_3Sn ötvözetfázishoz vezetne, továbbá a kialakított szerkezet érzékenyen reagál az előállítási körülmények változásaira.¹²

Kutatócsoportunk több évtizedes kutatómunkája során széleskörű ismeretekre tett szert különböző hordozós, kizárólag fém-fém kölcsönhatással és nagy E/M aránnyal rendelkező E_xM_y (E= Sn, Ge; M= Pt, Pd, Rh, Ru) katalizátorok előállításával kapcsolatban. Igazolták,^{13,14,15} hogy az irányított felületi reakció (IFR) módszerével megvalósítható az Sn-Pt ötvözetfázis kizárólagos (azaz Pt-t nem tartalmazó óntartalmú részecskék kialakulását elkerülő) előállítása különböző Pt/Sn arányok mellett. A kutatócsoportunk elsők között kezdte el fejleszteni az IFR módszert.¹⁶ Az eljárás során a platinán adszorbeálódott hidrogén reagál az ón prekursoraként szolgáló ón-tetraalkil vegyülettel (SnR_4). A felületi reakció a következő egyenletekkel írható le:^{13,16}



A fenti kétlépéses IFR módszer garantálja, hogy az ón csak a platinához kössön, azaz kiküszöbölhető a nem kívánt ón-hordozó kölcsönhatás. A Pt-Sn rendszerek esetében így elérhető az Sn-Pt fázis kizárólagos keletkezése.¹⁷ Kutatócsoportunk korábban már sikeresen kidolgozott egy módszert, amellyel növelni lehet a módosítandó fémmel kölcsönhatásba lépő ón mennyiségét.^{13,18} Bemutatták,^{7,19} hogy a reakcióelegy túlzottan magas SnR_4 koncentrációját ajánlott elkerülni, mivel az a megkötött módosító koncentráció-gradienséhez vezet. Az említett munkákban bizonyították,^{7,19} hogy a hosszú reakcióidő, magas reakcióhőmérséklet és a nagy $SnEt_4$ koncentráció a hordozó felületi csoportjai és az ón prekursor közti nem kívánt reakcióhoz vezetnek. Az egymás utáni reakciólépések alkalmazása segít elkerülni a módosító inhomogén eloszlását a módosítandó fémszemcséken.

A korábban említettek szerint stabil és CO-toleráns katalizátorok előállításához a platina ötvözetek kialakítása mellett ígéretes módszer a hordozó módosítása oxofil fémekkel. Többen vizsgálták a W-alapú CO-toleráns elektrokatalizátorokat, amelyekben vagy a platinát

⁹ E. Antolini, E. R. Gonzalez, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6485-6490.

¹⁰ M. Arenz, V. Stamenkovic, B.B. Blizanac, K.J. Mayrhofer, N.M. Markovic, P.N. Ross, *J. Catal.* 232 (2005) 402-410.

¹¹ V.R. Stamenkovic, M. Arenz, C.A. Lucas, M.E. Gallagher, P.N. Ross, N.M. Markovic, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 2736-2745.

¹² E. Antolini, E. R. Gonzales, *Catal. Today* 160 (2010) 28-38

¹³ J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tfirst, A. Tompos, *Catal. Today* 43 (1998) 29-49.

¹⁴ J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, A. Tompos, *Appl. Catal. A: General* 229, (2002) 35-49.

¹⁵ J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, K. Lázár, E. Tfirst, Á. Szegedi, M. Hegedűs, S. Gőbölös, *J. Catal.* 203 (2001) 94-103.

¹⁶ J. Margitfalvi, M. Hegedűs, S. Gőbölös, E. Kern-Tálas, P. Szedlaczek, S. Szabó, F. Nagy, in: *Proc. 8th Int. Congress on Catalysis*, Vol. 4, Berlin (West), 2-6 July 1984, pp. 903-912.

¹⁷ Cs. Vértés, E. Tálas, I. Czako-Nagy, J. Ryczkowski, S. Gőbölös, A. Vértés, J. Margitfalvi, *Appl. Catal.* 68 (1991) 149-159.

¹⁸ J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, E. Tfirst, S. Gőbölös, K. Lázár, *J. Catal.* 196. (2000) 200-204.

¹⁹ J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, S. Gőbölös, *Appl. Catal. A: General* 219 (2001) 171-182.

módosították W-mal, vagy platinát választottak le a WO₃ felületére.^{20,21} A volfrám kokatalitikus hatása annak gyors és könnyű oxidációs-állapotváltató képességétől származtatható. A téma irodalma a W-mal módosított anód elektrokatalizátorok megnövekedett CO-toleranciájára a bifunkciós mechanizmus és/vagy a W és a Pt-n adszorbeált CO közti kölcsönhatás (elektronikus hatás) mellett további magyarázatot is ad, mivel más népszerű módosítókkal szemben a volfrám jelenléte az ún. hidrogén „spill over” hatás által is növeli a katalitikus aktivitást.^{22,23} Kimutatták,²² hogy a protonvezető volfrám-bronz (H_xWO₃ (0,3<x<0,5)) jelenléte gyors hidrogén oxidációs reakcióhoz vezet, és javítja a teljes katalitikus aktivitást.

Ismert tény, hogy a volfrám már kis potenciálokon is könnyen oxidálható WO₃-dá, ezért tüzelőanyag-elemekben nem alkalmazható fémes állapotban, a WO₃ pedig n-típusú félvezető, ezért szintén alkalmatlan katalizátor hordozónak. Az újabb irodalmi eredmények azonban azt mutatják,²⁰ hogy a volfrám kokatalizátor előnyös tulajdonságai megőrizhetőek, ha TiO₂ rácsba építjük be módosítóként. A TiO₂ is n-típusú félvezető, azonban vezetőképessége nagymértékben növelhető kation szubsztitúcióval, emellett kiváló mechanikai, kémiai és redox stabilitással is rendelkezik, savas közegben ellenáll a korróciónak, nem toxikus, ára alacsony. Mivel a W atomsugara hasonló a Ti-éhoz,²⁴ ezért lehetséges a Ti_(1-x)W_xO₂ vezető vegyes oxid szerkezet kialakítása.

Elektromosan vezető Ti_{0,7}W_{0,3}O₂ vegyes oxidot már alkalmaztak a Pt hordozójaként anód elektrokatalizátorokban.²⁵ Ezek az anyagok kimagasló CO-toleranciát mutattak a hagyományos katalizátorokhoz képest,²⁵ bár az elégséges vezetési tulajdonságok eléréséhez ebben az esetben is 20 m/m% szenet kellett a vegyes oxidhoz keverni a katalizátortinta elkészítésekor.

Doktori munkám során az új elektrokatalizátorok előállítására két megközelítést követtem: (i) az aktív nemesfém (Pt) ötvözése oxofil fémmel (Sn) és (ii) az aktív szén hordozó módosítása korrózióálló és elektromos vezető W-tartalmú Ti_(1-x)W_xO₂ vegyes oxiddal.

A Pt-Sn/C katalizátorok fejlesztése során céлом volt az IFR optimális szintézisparamétereinek megtalálása, melyek kizárólagosan az Pt₃Sn fázis kialakításához vezetnek, mivel e fázis a CO és a metanol oxidációs reakciójában egyaránt megnövekedett aktivitással rendelkezik.

A második megközelítés során céлом a W módosítót tartalmazó, stabil, megfelelő vezetőképességgel rendelkező hordozó előállítása volt. A módosító stabilizálását (azaz a W kioldódásának megakadályozását savas közegben) a W-nak a rutil TiO₂ rácsba történő izovalens szubsztitúciójával értem el. A megfelelő vezetőképességet és korrózióállóságot a PEM cellák működési pH és potenciáltartományában pedig szén - Ti-W vegyes-oxid kompozit kialakításával biztosítottam. Munkám során tanulmányoztam a kísérleti paraméterek (mint az

²⁰ D. Wang, C.V. Subban, H. Wang, E. Rus, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 10218-10220.

²¹ L.G.S. Pereira, F.R. dos Santos, M.E. Pereira, V.A. Paganin, E.A. Ticianelli, Electrochim. Acta 51 (2006) 4061-4066.

²² J. Zeng, J.Y. Lee. Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 4389-4396.

²³ E. Maillard, Y. Peyrelade, Y. Soldo-Olivier, M. Chatenet, E. Chaînet, R. Faure. Electrochim. Acta 52 (2007) 1958-1967.

²⁴ R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751-767.

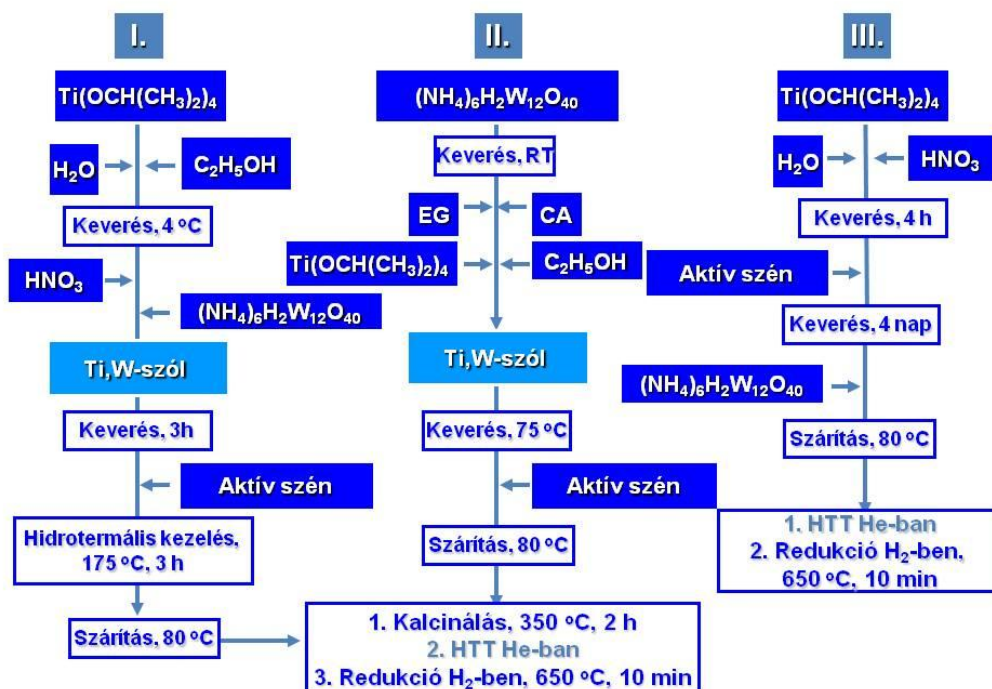
²⁵ C.V. Subban, Q. Zhou, A. Hu, T.E. Moylan, F.T. Wagner, F.J. DiSalvo, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 17531-17536.

alkalmazott módszer és a hőkezelési lépések) hatását (i) a rutil/anatáz fázisarányra, (ii) a W oxidációs állapotára és (iii) a WO_3 és/vagy WO_2 fázisok megjelenésére a mintában, amelyek a rutilrácsba nem beépült W jelenlétére utalnak. Fő célom az optimális kísérleti körülmények megtalálása volt a megfelelő elektrokémiai stabilitással, és megfelelő CO-toleranciával rendelkező $\text{Pt/Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ katalizátor előállításához. További célom a szintézisparaméterek, a keletkező szerkezet és az elektrokémiai tulajdonságok közti összefüggések feltárása volt.

3. Kísérleti rész

Az Sn-Pt/C típusú katalizátorok (Pt/Sn=1,8-3,0) előállítása során 40 m/m% Pt/C (Quintech) katalizátort módosítottam ón-tetraetillel (SnEt_4) IFR módszerrel. A reakció kivitelezéséhez egy autoklávban a kiindulási Pt/C katalizátort n-dekánban szuszpendáltam, majd 5 bar hidrogén túlnyomás beállítása után a reaktort 170 °C-ra fűtöttem. Amint elértem a kívánt hőmérsékletet, intenzív keverés mellett beadagoltam az első adag dekánban oldott SnEt_4 -t. A teljes reakcióidő az adagolási lépések számától függött, az adagolási lépések egy óránként követték egymást (így a reakcióidő ennek megfelelően 3, 4 vagy 5 óra volt). A módosítás után a katalizátort centrifugálással elválasztottam a folyadékfázistól, majd többször mostam. A kapott port 60 °C-os szárítószekrényben 1 óráig szárítottam, majd hőmérsékletprogramozott redukciót (TPR) hajtottam végre a mintákon 250, 300, 350 és 400 °C-on.

A vezető Ti-W vegyes-oxid - szén kompozitokat három különböző szintézismódszerrel állítottam elő: (i) mikrohullámmal segített szolvotermális szintézis (I. szintézisút), (ii) szől-gél szintézis (II. szintézisút) és (iii) szobahőmérsékletű, többlépcsős módosított szől-gél szintézis (III. szintézisút). A szintézisutak ágrajza az 1. ábrán látható. Az elkészült hordozókra a platinát NaBH_4 -del segített etilén-glikolos redukciós módszerrel vittem fel.



1. ábra. A három szintézisút ágrajza $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit előállítására.

A minták kristályszerkezetét XRD mérésekkel vizsgáltam, a szemcseméret-eloszlást TEM felvételekkel határoztam meg. A minták elemi összetételének meghatározására több módszert alkalmaztam (SEM-EDS, XRF, XPS), a kémiai állapotokat pedig XPS mérésekkel vizsgáltam. Az elektrokatalitikus aktivitást ciklikus voltammetriás módszerekkel tártam fel.

4. Eredmények

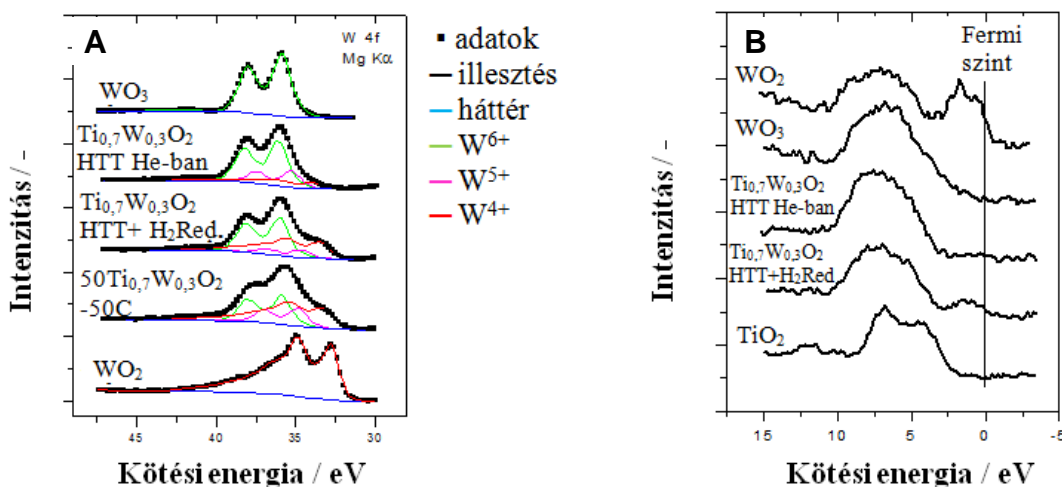
4.1. $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós elektrokatalizátorok előállításának és jellemzése

Új szintézisjelölést dolgoztam ki Pt/ $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ típusú katalizátor előállításához. A szintézisparamétereket, valamint az új $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit szerkezetét és kémiai tulajdonságait anyagvizsgálati módszerekkel határoztam meg. Három különböző szintézismódszert hasonlítottam össze, majd a legalkalmasabb szintézis paramétereit (szobahőmérsékletű öregítés ideje, hőkezelés és redukció körülményei) optimalizáltam. A legfontosabb eredmények a következők:

- A röntgen pordiffrakciós (XRD) mérések eredményei arra utaltak, hogy a III. szintézisút alkalmazásával jól reprodukálhatóan alakítható ki rutil fázis nagy kristályossági fokkal (98-100 %) és szinte teljes volfrám beépüléssel [1].
- XRD mérésekkel vizsgáltam a három különböző szintézisúton készült mintákat a hőkezelési lépések előtt és után. A hőkezelés előtt az I szintézisúton anatáz és WO_2 keverékét kaptam, a II. módszer során amorf csapadék keletkezett, a III. módszer viszont tiszta rutil krisztallitok kialakulásához vezetett [1]. A kétlépéses hőkezelési eljárás (kezelés He-ban $750\text{ }^\circ\text{C}$ -on 8 órán át, majd redukció H_2 -ben $650\text{ }^\circ\text{C}$ -on 10 percig) beépült volfrámot tartalmazó rutil TiO_2 és anatáz keverékét eredményezte az I. szintézismódszer esetén, anatáz és nem beépült WO_2 fázisok alakultak ki a II. szintézismódszer során, míg nagymértékű W beépülést értem el a rutil rácsba a III. szintézisúton [1]. Ezen eredmények ismeretében levonhatjuk azt a következtetést, hogy a II. szintézisúton készült mintában a kristályos rutil fázis hiánya akadályozta a W beépülést, és emiatt alakult ki nagy mennyiségű, nem beépült WO_2 fázis.
- A három különböző szintézisúton kapott minta összehasonlítása alátámasztja azt, hogy az anatáz vagy amorf-típusú kiindulási TiO_2 szerkezet nagymértékben akadályozza a rutil rácsú vegyes oxid szerkezet kialakulását aktív szén jelenlétében. Ezen eredmények alapján a III. szintézisút a legalkalmasabb rutil rácsú $\text{Ti}_{(1-x)}\text{W}_x\text{O}_2$ jól reprodukálható előállítására szén jelenlétében, mivel ebben az esetben már szobahőmérsékleten kialakulnak a szükséges rutil krisztallitok [1,2].
- Mivel a III. szintézisút egyik kritikus paramétere a szobahőmérsékletű kevertetés időtartama, ezért ennek hatását XRD mérésekkel vizsgáltam a kialakuló kristályszerkezetre [1,2,4]. Eredményeim alapján legalább 2 napos kevertetés szükséges tiszta rutil fázis eléréséhez, ennél rövidebb idő esetén anatáz/rutil keverékét kaptam. A hőkezelés után nagyfokú kristályosságot és nagymértékű W beépülést ($W_{\text{szubszt}} = 30\%$) értem el a 4 napig kevertetett mintában. Fontos megjegyezni, hogy a hosszabb kevertetési idő nem növelte a $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hőkezelés után kapott krisztallitméretét [1].
- A W prekursor bomlását és az ezt követő redukciót TPR módszerrel vizsgáltam [1]. A TPR eredmények alapján a hidrogénfogyás a $220\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 650\text{ }^\circ\text{C}$ közötti hőmérséklet-

tartományban csak kissé magasabb a teljes $W^{6+} \rightarrow W^{4+}$ átalakuláshoz szükséges számolt értéknél. Ezt figyelembe véve a redukció hőmérsékletét 650 °C-ban határoztam meg.

- Az I. szintézismódszert alkalmazva a héliumban történő hőkezelés vég hőmérsékletének és idejének hatását vizsgáltam a kialakuló rutil/anatáz fázisarányra és a W oxidációs állapotára [1]. Az XRD eredmények feltárták, hogy a 750 °C-os, 8 óráig tartó hőkezelés, majd az ezt követő 650 °C-on történő 10 perces redukció hatására eltűnnek a mintából a nem beépült volfrám-oxid fázisok, és szinte teljes W-beépülés érhető el.
- A mintában található volfrám kémiai állapotának meghatározásához a II. és a III. szintézisúton készült mintákon (2.A ábra) a redukciós lépések előtt és után XPS analízist végeztünk. A TPR eredményekkel összhangban az XPS mérések is megerősítették, hogy a levegővel történő érintkezés ellenére a W főként +4 oxidációs állapotban van [1].
- A nem redukált és a redukált szénmentes $Ti_{0,7}W_{0,3}O_2$ minta vegyértéksáv XPS spektrumát a TiO_2 , a WO_3 és a WO_2 referenciák spektrumával hasonlítottuk össze (2.B ábra) [1]. A redukált $Ti_{0,7}W_{0,3}O_2$ mintában a Fermi-szint közelében megjelenő emisszió (amely hasonló, mint a WO_2 esetében megfigyelhető) alátámasztja a W^{4+} jelenlétét és a vegyes oxid fémes-jellegű elektronszerkezetét. Ezek az adatok, kiegészítve a kétlépéses hőkezelési eljárás *in situ* XPS vizsgálata során nyert tapasztalatokkal [2], alátámasztják, hogy a rövid redukció hatására nagymértékű volfrám beépülés és aktiváció érhető el, amely az anyagot fémes állapotúvá alakítja.



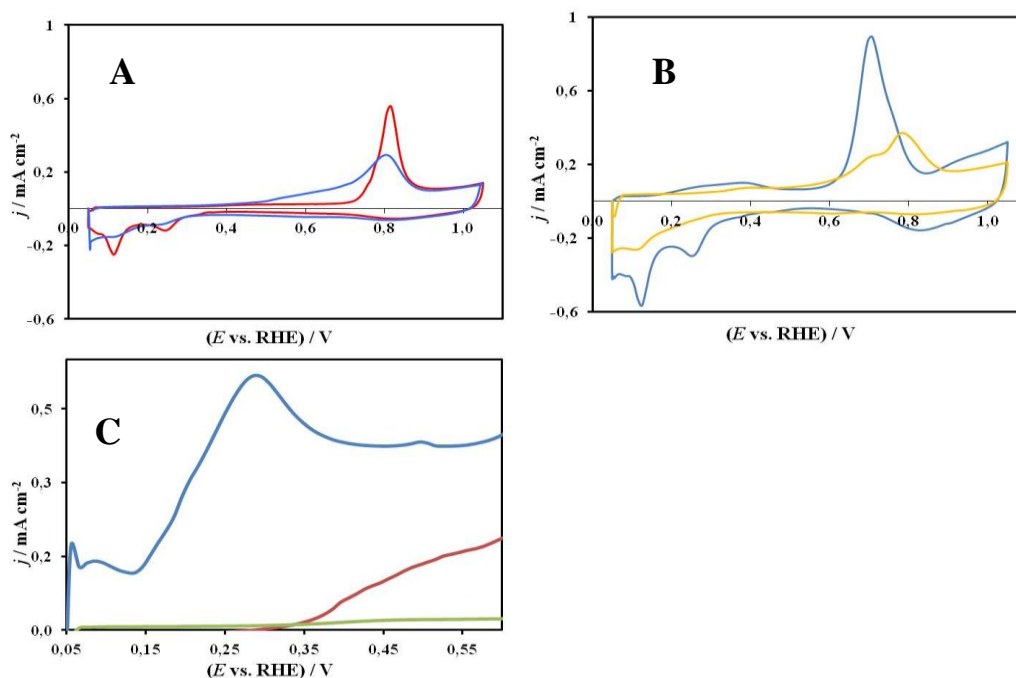
2. ábra. (A): A II. szintézisúton készült, nem redukált és redukált szénmentes $Ti_{0,7}W_{0,3}O_2$ minták valamint a III. szintézisúton készült, redukált $50Ti_{0,7}W_{0,3}O_2$ -50C minta W 4f spektrumai a WO_3 és WO_2 referenciák spektrumaival. **(B):** A nem redukált és redukált szénmentes $Ti_{0,7}W_{0,3}O_2$ (II. szintézisút) minta valenciasáv spektruma a WO_3 és WO_2 és TiO_2 referenciák spektrumaival.

- Az EDS, XRF és XPS mérésekkel meghatározott Ti/W, illetve $Ti_{0,7}W_{0,3}O_2/C$ arányok jó egyezést mutattak a várt értékekkel, tehát az összetétel jól szabályozható az aktív szén, valamint a Ti és W prekursorok mennyiségének beállításával [1,2,4].
- A nagy diszperzitású Pt szemcsék egyenletes eloszlását (tipikus részecskeméret: $(2,3 \pm 0,8)$ nm) a 40 m/m%-os Pt/ $50Ti_{0,7}W_{0,3}O_2$ -50C mintában TEM mérésekkel igazoltuk. A kompozit hordozós anyag esetében a Pt átlagos szemcsemérete jelentősen kisebb, mint a 40 m/m%-os Pt/C katalizátoron mérhető érték ($(4,5 \pm 1,8)$ nm) [1-3]. Az eredmények

alátámasztják, hogy a TiO_2 jelenléte megakadályozza a Pt szemcsék aggregációját és segít szabályozni a katalizátor nanoszerkezetét.

Az elkészült katalizátorok elektrokatalitikus tulajdonságait és CO toleranciáját ciklikus voltammetriás mérésekkel vizsgáltam.

- A III. szintézisúton készült minta megnövekedett CO toleranciáját a 150 és 540 mV között megjelenő CO-oxidációhoz rendelhető „előcsúcs” jelenléte igazolja valamint az, hogy a fő CO oxidációs csúcs kb. 110 mV-tal kevésbé pozitív potenciálok irányába tolódott a Pt/C-n mérhetőhöz képest a CO_{ad} stripping voltammogramokon (3.A-B ábrák) [1-3].
- A H_2 -nel öblített CO_{ad} stripping mérések (3.C ábra) során a 0,05 és 0,6 mV-os tartományban azonnali és jelentős áramnövekedés mérhető az „előcsúcsnál” a Pt/ $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2$ -C katalizátoron (III. szintézisút) a PtRu/C-hoz képest (amely a jelenleg legerjedtebb CO-toleráns katalizátor, Quintech C-20-/10-Pt/Ru, Pt= 20 m/m%, Ru = 10 m/m% Vulcan hordozón). Ezzel szemben a módosítatlan Pt/C katalizátoron az adszorbeált CO teljesen blokkolja a katalitikusan aktív Pt helyeket a fenti potenciálrégióban függetlenül az öblítéshez használt gáz minőségétől [1-3].

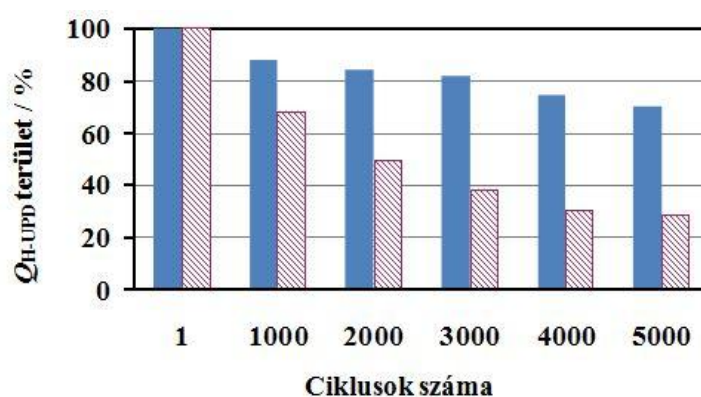


3. ábra. (A) a Pt/C, (*piros*) és a PtRu/C (*kék*), valamint (B) a Pt/ $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2$ (*sárga*, a mérés előtt 20 m/m% aktív szénrel keverve) és a Pt/ 50 $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2$ 50C (*kék* – III. szintézisút) katalizátorokon Ar öblítés után felvett CO_{ad} stripping voltammogramok. (C) H_2 -nel történő öblítés után rögzített CO_{ad} stripping voltammogramok az “előcsúcs” régiójában 0,05 és 0,6 V között a Pt/C (*zöld*), PtRu/C (*piros*) és Pt/ $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2$ -C (*kék*, III. szintézisút) katalizátorokon. A görbéket 0,5 M H_2SO_4 elektrolitban, 10 mV/s polarizációs sebességgel, $T = 25^\circ\text{C}$ -on rögzítettem. Az áramsűrűség értékeket (j) a geometria felületre történő normalálással kaptam.

- A kompozit hordozós Pt elektrokémiaailag aktív felülete (ECSA) ($33,4 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$), amelyet a Pt nanorészecskékre adszorbeált CO monoréteghez rendelhető töltésből határoztam meg (ECSA_{CO}) jelentősen magasabb, mint a módosítatlan, általam készített Pt/C ($12,6 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) vagy a szénmentes Pt/ $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2$ ($13,8 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$) mintáé [2]. Ez a megfigyelés összhangban

van a TEM eredményekkel, amelyek szerint a Pt szemcsék nagyobb diszperzitással rendelkeznek a $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozón.

- Kimutattam, hogy a H beépülése/kiválása a WO_x hordozón hatással van a hidrogén régióban mérhető töltésmennyiségre az ún. hidrogén „spill over” hatás miatt. Az ECSA_{CO} és a hidrogén adszorpcióból/deszorpcióból számolt $\text{ECSA}_{\text{H-UPD}}$ értékek közti különbséget a $\text{Pt}/\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós katalizátorokon a volfrám bronz (H_xWO_3) képződése okozza [2]. Az irodalmi eredményekkel összehangban²³ a kis elektródpotenciálon történő H^+ beépülés felelős a kompozit hordozós elektrokatalizátor CO toleranciájáért.
- A katalizátorhordozó tartósságát befolyásoló egyik legfontosabb folyamat a szén korróziója, ami már 0,9 V-nál (vs. RHE) pozitívabb potenciálokra elindul. A szénhordozó elektrokémiai korróziója a Pt szemcsék aggregációjához és szintereződéséhez vezet, ami csökkenti az ECSA értékeket. A 4. ábrán látható módon 5000 ciklus után a H_{UPD} adszorpció/deszorpcióból származó töltésveszteség ($Q_{\text{H-UPD}}$) a $\text{Pt}/\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ katalizátoron kb. 30 % volt, míg a Pt/C-n ugyanez több mint 70 % [1].
- Az elektrokémiai stabilitásvizsgálat után a Pt szemcseméret-eloszlás változását TEM felvételekkel vizsgáltam [1,2]. 5000 ciklus után már mindkét katalizátoron megfigyelhető kisebb-nagyobb mértékű szintereződés. A Pt/C katalizátoron a Pt szemcseméret ($4,5 \pm 1,8$) nm-ről ($10,0 \pm 5,7$) nm-re növekedett, míg a kompozit hordozós katalizátoron 5000 ciklus után a szemcseméret ($6,5 \pm 2,3$) nm volt. Ezek az eredmények szintén alátámasztják, hogy a vegyes oxid hordozó alkalmazása hatékony védelmet nyújt a Pt szemcsék aggregációja ellen.



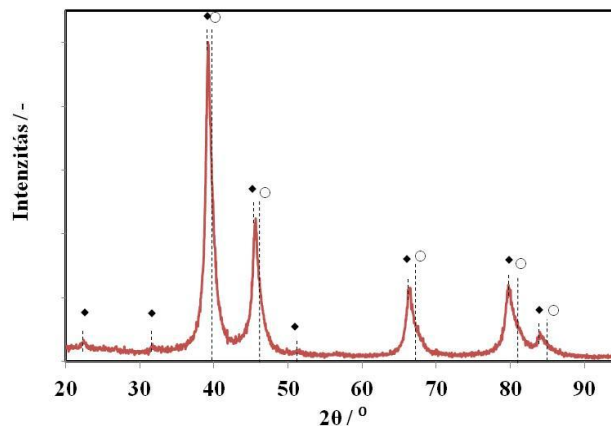
4. ábra. Elektrokémiai stabilitásvizsgálat (ciklikus polarizáció) során kapott integrált $Q_{\text{H-UPD}}$ töltésmennyiség változása a $\text{Pt}/\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ (III. szintézisút) (kék) és az általam készített Pt/C (sávzott) katalizátorokon a ciklusok számának függvényében. A mérést $v=50$ mV/s polarizációs sebességgel 0,05 és 1,25 V közötti potenciáltartományban, 0,5 M H_2SO_4 elektrolitban 25 °C-on végeztem 66,7 órán át.

- A tüzelőanyag-elem tesztberendezésben végzett vizsgálatok kimutatták, hogy a $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit hordozós katalizátor hasonló aktivitással rendelkezik hidrogén oxidációjában, mint a Pt/C. 100 ppm CO szennyezés az üzemanyagban a $\text{Pt}/\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ katalizátor esetében 140 mV feszültségesét okozott 1 A/cm^2 áramsűrűségnél, míg Pt/C esetében a veszteség 360 mV volt, ami igazolja a katalizátor CO toleranciáját valós működési körülmények között is.

4.2. Sn-Pt/C elektrokatalizátorok előállítása és jellemzése

A különböző Pt/Sn aránnyal (Pt/Sn= 1,8-3,0) rendelkező Sn-Pt ötvözetek kialakítását IFR módszerrel valósítottam meg. Megtaláltam az irányított reakció optimális kísérleti paramétereit a szinte kizárólag Pt₃Sn ötvözetfázist tartalmazó Sn-Pt/C elektrokatalizátor előállításához. Az Sn-Pt/C katalizátor szintézise során az ón beadagolási lépések számának, a hozzáadott ón mennyiségének és a szintézis második lépése során alkalmazott redukció végső hőmérsékletének (T_{red}) hatását vizsgáltam a (i) kialakult kétfémes fázisok összetételére, (ii) az Sn és a Pt kémiai állapotára és (iii) a módosíthatlan Pt valamint SnO_x fázisok jelenlétére vagy hiányára. Megmutattuk, hogy az IFR kiváló módszer Pt-Sn kétfémes nanorészecskék kialakításához, mivel segítségével elkerülhető az ón leválása a szénhordozóra.

- Az XRD mérések kimutatták, hogy a kívánt Pt/Sn= 3 aránnyal rendelkező elektrokatalizátorok közel sztöchiometrikus lap centrált köbös (fcc) Pt₃Sn ötvözetfázist (75-85 %) és bizonyos mennyiségű, Pt-ban dús Pt_(1-x)Sn_x szilárd oldat fázist tartalmaznak. A szilárd oldat fázis jelenlétét bizonyítja a diffrakciós csúcsok kiszélesedése a nagyobb diffrakciós szögek irányába. Az fcc Pt₃Sn fázishoz rendelhető szuperrács reflexió szintén megfigyelhető az 5. ábrán. A nagyobb óntartalmú katalizátorokban (Pt/Sn ≤ 2,2) a hexagonális szoros illeszkedésű (hcp) PtSn fázis (Pt:Sn=1:1) kialakulása is megfigyelhető. Az XRD analízis nem mutatott ki SnO₂ fázist a mintákban [5].
- Az elektrokatalizátorokban az fcc Pt₃Sn fázis mennyisége és diszperzitása függ (i) az SnEt₄ prekursor n-dekános oldatának mennyiségétől és koncentrációjától, (ii) az egymást követő ónbeadagolási lépések számától és (iii) az IFR második lépésében alkalmazott H₂-es kezelés végső hőmérsékletétől (T_{red}) [3, 5].

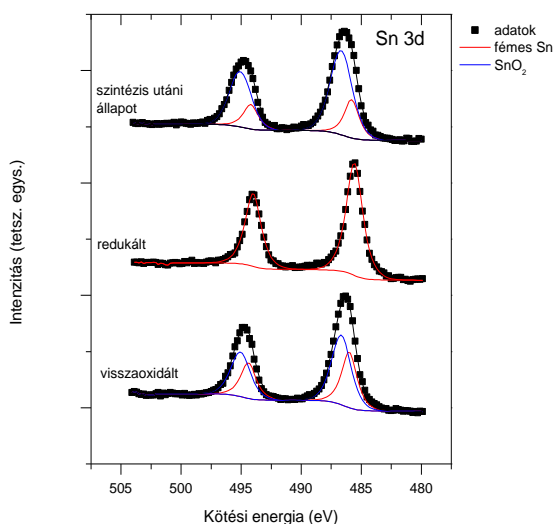


5. ábra. Az ónnal módosított Sn-Pt/C minta röntgen pordiffraktogramja. ◆: Pt₃Sn, ○: Pt_(1-x)Sn_x.

- Az XRD és TEM eredmények alapján a T_{red}= 250 °C-os kezelés hatására kialakuló kétfémes részecskék az Sn-Pt/C katalizátoron kisebbek, mint a 350 °C-os kezelés után kaptak. Figyelembe véve a tényt, hogy a Pt₃Sn fázis relatív mennyisége a mintákban közel azonos a 250 és 350 °C végzett hőkezelés után (kb. 80 %), az IFR reakció második lépése során a 250 °C-os hőmérséklet alkalmazása javasolt [5].
- A legalacsonyabb SnEt₄ koncentráció alkalmazásával és négy konsekutív ón prekursor beadagolási lépéssel kaptak, Pt/Sn= 2,9 atomarányal rendelkező Sn-Pt/C katalizátor

átlagos szemcsemérete ($5,0 \pm 1,9$) nm. A TEM felvételek alapján az ón beépülése csak kismértékben növelte a kiindulási Pt/C katalizátor szemcseméretét ($(4,1 \pm 1,6)$ nm) [5].

- Az EDS analízis során kapott eredmények igazolták az ón homogén eloszlását a Pt mátrixban. Az átlagos Pt/Sn arány (Pt/Sn= 2,86) jó egyezést mutatott az IFR során beadagolt ón prekursor mennyisége alapján számolt nominális értékkel (Pt/Sn= 2,90). Az XRD eredményekkel összhangban az EDS analízis sem mutatott ki szegregált ónt vagy SnO₂-t az ónnal módosított Pt/C mintákban [3,5].
- Az XPS eredmények alapján (6. ábra) a levegőn tárolt Sn-Pt/C katalizátor SnO₂ és fémes Sn fázisokat tartalmazott. Az *in situ* H₂-ben végzett 350 °C-os redukció során az ón teljes mennyisége fémes Sn⁰ állapotúvá redukálódott (6. ábra), egy napos fellevegőzés után azonban az ón egy része visszaalakult SnO₂-dá [3,5]. Csoportunk korábbi tanulmányai^{15,26} igazolták az ón feldúsulását az ötvöztípusú SnPt katalizátor felületi rétegeiben és feltárták, hogy O₂ és H₂ jelenlétében a reverzibilis PtSn ↔ Sn⁴⁺ + Pt átalakulás már szobahőmérsékleten is könnyedén végbemegy. Így az ón könnyű redukálhatósága a jelen esetben is alátámasztja a kizárólagos Sn-Pt kölcsönhatás megvalósulását [5].



6. ábra. A Pt/Sn= 3,0 aránnyal rendelkező Sn-Pt/C minta Sn 3d spektruma szintézis utáni állapotban (levegőn tárolt), 350 °C-on H₂-ben történő redukció után, majd újraoxidálás után. Az illesztő komponenseket is feltüntettük, az Sn és SnO₂ spektruma piros és kék vonallal jelenik meg.

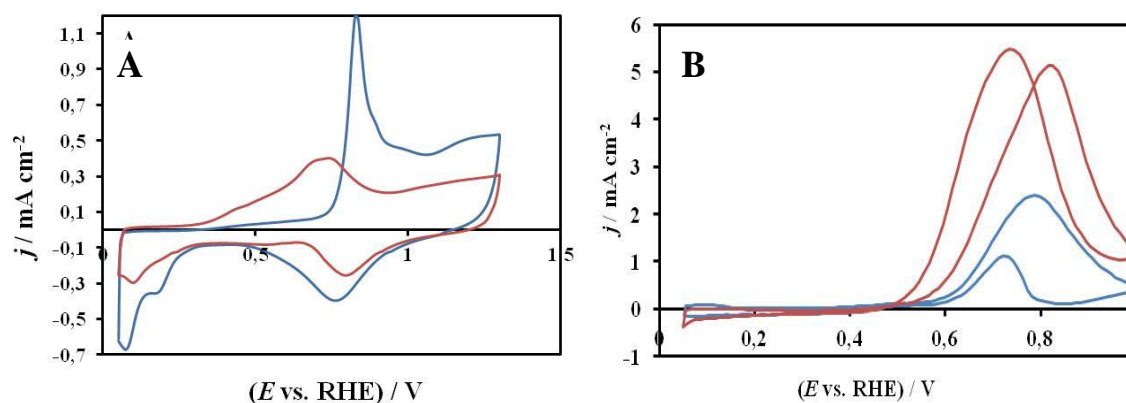
Az elkészült katalizátorok elektrokatalitikus aktivitását CO (7.A ábra) és metanol (7.B ábra) oxidációjában ciklikus voltammetriás mérésekkel vizsgáltam.

- Az ón jelenlétének hatására a 7.A ábrán látható módon a CO oxidációja kb. 500 mV-tal kevésbé pozitív potenciálokon indul el, mint tiszta Pt esetében, tehát az Sn-Pt/C típusú katalizátorok CO oxidációs képessége jelentősen javult [3,5]. Az oxidációs csúcs alakja is alapvetően megváltozott az ónnal történő módosítás hatására; a CO_{ad} oxidációja az óntartalmú katalizátorokon egy széles potenciáltartományban történik 200 és 800 mV

²⁶ J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, Á. Szegedi, K. Lázár, S. Gőbölös, S. Kristyán, Catal. Today 73 (2002) 343-353.

között, míg tiszta Pt esetében egy jól definiált csúcs jelenik meg 800 mV-os csúcsmaximummal. A CO oxidációs csúcsok alakja közti különbség arra utal, hogy a CO_{ad} oxidációjához szükséges OH_{ad} csoportok az ón módosító jelenlétében jóval kevésbé pozitív potenciálon képződnek, mint a Pt/C esetében.

- A CO és metanol oxidációs aktivitás a legalacsonyabb SnEt₄ koncentráció ([SnEt₄]= 0,023 M) és négy egymást követő ón adagolási lépéssel készült katalizátor esetében volt a legnagyobb. Kimutattam, hogy adott értéknél (optimális arány: Pt/Sn= 3) nagyobb óntartalom negatív hatással van a Sn-Pt/C elektrokatalizátor CO és metanol oxidációban mutatott katalitikus aktivitására. A megnövekedett aktivitás főként a (i) kis szemcseméretnek, (ii) az fcc Pt₃Sn fázis jelenlétének és (iii) a hcp Sn-Pt fázis hiányának köszönhető [3,5].



7. ábra. A módosítatlan Pt/C (kék) és a Pt/Sn= 3,0 aránnyal rendelkező ónnal módosított Sn-Pt/C katalizátoron (piros) mért (A) CO és (B) metanol oxidáció. A méréseket 0,5 M H₂SO₄-ben, 10 mV/s polarizációs sebességgel végeztem T= 25 °C-on.

- A Pt/C és a legaktívabb Sn-Pt/C katalizátor elektrokatalitikus viselkedését CO és metanol oxidációjában *in situ* EC-IRAS mérésekkel is vizsgáltuk. A kapott eredmények alátámasztották, hogy az Sn mindkét oxidációs reakcióban jó promotor a Pt-alapú katalizátorokban.
- Bemutattuk, hogy az ón erős hígító hatást fejt ki a platinára, ezáltal csökkenti azon Pt helyek számát, amelyeken végbemehet a metanol dehidrogénezése CO-dá. Az *in situ* EC-IRAS eredmények arra utalnak, hogy a Pt/C és Sn-Pt/C katalizátorokon különbözik az oxidációs reakcióút, az ónnal módosított katalizátorokon a CO keletkezésével nem járó közvetlen oxidációs mechanizmus jelentősége sokkal nagyobb [5].

5. Tézisek

1. Alkalmos módszert dolgoztam ki rutil szerkezetű, izovalens volfrámmal szubsztituált, aktív szén hordozóval kialakított $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozit előállítására.
 - 1.1. Kimutattam, hogy a megfelelő volfrám beépülés előfeltétele a rutil fázisú TiO_2 jelenléte a mintában már a hőkezelési lépések előtt. Kidolgoztam egy módosított szól-gél szintézis eljárást, amellyel már szobahőmérsékleten is kialakulnak a rutil kristallitok az aktív szén felületén [1-4].
 - 1.2. Számos analitikai módszer kombinációjával kimutattam, hogy a kívánt $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2$ vegyes oxid – aktív szén kompozit szerkezet a szól-gél szintézis termékének inert gázban történő hőkezelése, majd azt ezt követő hidrogénes kezelés során alakul ki. Optimalizáltam a hőkezelési lépések paramétereit, így a fémes W és a nem beépült WO_2/WO_3 fázisok jelenlétét a mintában minimalizáltam [1].
2. Elektrokémiai kísérletekkel igazoltam a III. szintézisúton készült $\text{Ti}_{0,7}\text{W}_{0,3}\text{O}_2\text{-C}$ kompozitból előállított elektrokatalizátornak a Pt/C elektrokatalizátorhoz viszonyított megnövekedett CO toleranciáját és sokkal lassabb degradációját. Az elektrokatalitikus aktivitást és a CO-toleranciát tüzelőanyag-elem tesztberendezésben végzett vizsgálatokkal is alátámasztottam [1-3].
3. Kimutattam, hogy az irányított felületi reakció paramétereinek módosításával jól kontrollálható az Sn-Pt/C típusú katalizátorok szerkezete. Az így előállított katalizátorok kizárólag Sn-Pt ötvözetfázisokat tartalmaznak nagy fcc Pt_3Sn tartalommal. A mintákban nem mutatható ki SnO_2 fázis, tehát Sn nem került a hordozóra, csak a platínával van kölcsönhatásban [3,5].
4. Egyértelmű kapcsolatot mutattam ki a katalizátorok Pt_3Sn -tartalma és az elektrokatalitikus aktivitás között. A CO-oxidációs reakció kezdeti potenciálja 500 mV-tal kevésbé pozitív irányba tolódott a Pt/C-n mérhetőhöz képest, a metanol oxidációs reakcióban szintén növekedett a katalitikus aktivitás. A megnövekedett aktivitás oka (i) a kis részecskeméret, (ii) a Pt_3Sn fázis jelenléte és (iii) a hcp SnPt fázis hiánya [5].

6. Alkalmazási lehetőség

Az új, 40 m/m%-os Pt tartalmú, $Ti_{0,7}W_{0,3}O_2$ -C kompozit hordozós elektrokatalizátorok alkalmas jelöltek hidrogén-üzemű PEM tüzelőanyag-elemekben történő felhasználáshoz. A tüzelőanyag-elem tesztberendezésben elvégzett sikeres vizsgálatok igazolták, hogy a katalizátor valós alkalmazási körülmények között is megfelelő teljesítőképességet mutat. Mivel sikerült megnövelni a katalizátor CO-toleranciáját, ezért üzemanyagként reformálással előállított hidrogén is bevezethető az anód oldalra. Mivel a stabilitásvizsgálatok kimutatták, hogy a hordozó ellenálló az elektrokémiai korrózióval szemben, ezért az így készült PEM tüzelőanyag-elemek járművek meghajtására is felhasználhatók ahol az indításkor előfordulhatnak nagyobb feszültséglökések, amelyek a hagyományos Pt/C katalizátorokat erősen roncsolják.

Az irányított felületi reakcióval előállított Sn-Pt/C típusú katalizátorok direkt metanol tüzelőanyag-elemekben (DMFC) alkalmazhatók anódoldali elektrokatalizátorként. A DMFC-k ígéretes energiaforrások mobil eszközökben vagy akár járművekben, mivel a folyadék halmazállapotú üzemanyag könnyen kezelhető és tárolható.

Általánosan elmondható, hogy a tüzelőanyag-elemek széleskörű elterjedéséhez elengedhetetlen a rendszer árának csökkentése. Az ár jelentős részét a katalizátor nemesfém-tartalma adja, ezért mindkét ismertett katalizátor esetében további kutatások és fejlesztések szükségesek a hatékonyság növelése és a platina tartalom csökkentése irányába.

7. Közlemények

A dolgozat alapjául szolgáló közlemények

- 1. Dorottya Gubán**, Irina Borbáth, Zoltán Pászti, István E. Sajó, Eszter Drotár, Mihály Hegedűs, András Tompos:
Preparation and characterization of novel $Ti_{0.7}W_{0.3}O_2$ -C composite materials for Pt-based anode electrocatalysts with enhanced CO tolerance.
Applied Catalysis B: Environmental 174 (2015) 455-470. **IF(2014): 6,007**
- 2. Dorottya Gubán**, Zoltán Pászti, Irina Borbáth, István Bakos, Eszter Drotár, István E. Sajó, András Tompos:
Design and preparation of CO tolerant anode electrocatalysts for PEM fuel cells.
Periodica Polytechnica- Chemical Engineering (2015), DOI: 10.3311/PPch.8227, közlésre elfogadva. **IF(2014): 0.296**
- 3. Borbáth Irina**, Pászti Zoltán, **Gubán Dorottya**, Vass Ádám, Tompos András:
CO toleráns anódoldali elektrokatalizátorok fejlesztése PEM tüzelőanyag-cellákhoz.
Magyar Kémiai Folyóirat (2015), közlésre elfogadva. **ISSN: 1418-9933**
- 4. Gubán Dorottya**, Borbáth Irina, Pászti Zoltán, Sajó István, Drotár Eszter, Tompos András:
Anódoldali elektrokatalizátor fejlesztése hidrogén-üzemű PEM tüzelőanyag-cellákhoz.
Bohner B. Biborka, Endrődi Balázs (Szerk.) *XXXVII. Kémiai Előadói Napok*. Szeged, Magyarország, 2014.11.03-2014.11.05. Magyar Kémikusok Egyesülete, Budapest; Szeged, 2014, pp. 80-84. ISBN 978-963-9970-53-3
- 5. Irina Borbáth**, **Dorottya Gubán**, Zoltán Pászti, István E. Sajó, Eszter Drotár, Jose Luis de la Fuente, Tirma Herranz, Sergio Rojas, András Tompos:
Controlled synthesis of Pt_3Sn/C electrocatalysts with exclusive Sn-Pt interaction designed for use in direct methanol fuel cells.
Topics in Catalysis 56: (2013) 1033-1046. **IF: 2.22**

Egyéb közlemények

- 6. L. Grand**, A. Pongrácz, E. Vázsonyi, G. Márton, **D. Gubán**, R. Fiáth, B.P. Kerekes, G. Karmos, I. Ulbert, G. Battistig:
A novel multisite silicon probe for high quality laminar neural recordings.
Sensors and Actuators A- Physical 166: (2011) 14-21. **IF: 1,802**

Előadások és poszterek

- 1. D. Gubán**, I. Borbáth, F. Hirth, A. Tompos, Z. Pászti, I. Sajó, J.L. Margitfalvi:
Design of CO tolerant anode electrocatalysts for hydrogen fueled PEM fuel cells.
15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, July 1 - 6, 2012.
- 2. D. Gubán**, A. Beck, I. Borbáth, L. Gucci, A. Tompos, Z. Pászti, I. Sajó:
Tin modified Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation designed for use in direct

methanol fuel cells.

15th International Congress on Catalysis, Munich, Germany, July 1 - 6, 2012.

3. I. Borbáth, **D. Gubán**, Z. Pászti, I. Sajó, A. Tompos:
Controlled synthesis of Pt₃Sn/C electrocatalysts with exclusive Sn-Pt interaction designed for use in direct methanol fuel cells.
IX International Conference „Mechanism of Catalytic Reactions” St. Petersburg, October 22-25, 2012.
4. **D. Gubán**, I. Borbáth, A. Tompos, Z. Pászti, I. Sajó:
CO-toleráns anód elektrokatalizátor fejlesztése polimer elektrolit membrán (PEM) tüzelőanyag-cellához.
Kálmán Erika Doktori Konferencia, MTA Természettudományi Kutatóközpont, Mátraháza, Magyarország, 2012. szeptember 18-20.
5. I. Borbáth, **D. Gubán**, Z. Pászti, I.E. Sajó, E. Drotár, J.L.G. de la Fuente, T. Herranz, S. Rojas, A. Tompos:
Application of Controlled Surface Reactions for the preparation of highly active Pt₃Sn/C catalysts for electrooxidation of CO and methanol.
International Symposium of the Romanian Catalysis Societ (RomCat 2013), Cluj-Napoca, Romania, May 29-31, 2013.
6. **D. Gubán**, I. Borbáth, A. Tompos, Z. Pászti, I. Sajó, E. Drotár:
Preparation of Pt catalysts supported on composite of titania-tungsten mixed oxide and activated carbon. Novel CO-tolerant anode electrocatalysts.
11th European Congress on Catalysis (EuropaCat-XI), Lyon, France, September 1-6, 2013, paper reference: S8-T1-DS4-06, abstract_0518.
7. **D. Gubán**, I. Borbáth, Z. Pászti, I. Sajó, E. Drotár, A. Tompos:
A new way to obtain CO-tolerant Pt/Ti_xW_(1-x)O₂-C anode electrocatalysts.
Application for hydrogen fueled PEM fuel cells.
12th Pannonian Symposium on Catalysis, Castle Trest, 2014, September 16 - 20.
8. **D. Gubán**, I. Borbáth, Z. Pászti, I. Sajó, E. Drotár, A. Tompos:
Anódoldali elektrokatalizátor fejlesztése hidrogén-üzemű PEM tüzelőanyag-cellákhoz.
XXXVII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 2014. November 3-5.

Az értekezéshez felhasznált publikációk száma:	5
Az értekezéshez felhasznált publikációk impakt faktora:	8,523
Az értekezéshez felhasznált publikációkra kapott független hivatkozások:	3
Az értekezéshez rendelt előadások száma:	8
Az összes publikáció száma:	6
Összesített impakt faktor:	10,325
Az összes független hivatkozás száma:	4