

Országos Tudományos Diákköri Konferencia (OTDK)

Veszprém, 2015

**Kereskedelmi TiO₂-ok módosítása
Pt nanokockákkal/nanögömbökkel:
a Pt nanorészecske alakjának hatása a szennyezők
fotokatalitikus bontására, illetve a H₂ fejlesztésre**

Szerző:

Fodor Szilvia

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár,
Kémia és Vegyészmérnöki Kar, kémia szak, III. év

Témavezetők:

dr. Kovács Gábor tudományos segédmunkatárs,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
Környezetkémiai és Anyagtudományi Kutatócsoport

dr. Bolla Csaba egyetemi adjunktus,

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Magyar
Kémia és Vegyészmérnöki Intézet

Tartalomjegyzék

1. Bevezető.....	4
2. Célkitűzés	7
3. Felhasznált anyagok.....	8
4. Vizsgálati módszerek.....	9
4.1. Nagyfelbontású transzmissziós elektron mikroszkópia – HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)	9
4.2. Diffúz reflexiós spektrometria – DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy).....	9
4.3. Röntgen diffrakció – XRD (X-ray diffraction).....	10
4.4. Folyadékkromatográfia – HPLC (high-performance liquid chromatography).....	10
4.5. Gáz kromatográfia –GC (gas chromatography).....	11
4.6. Fotokatalitikus aktivitás meghatározása	11
4.7. H ₂ fejlesztő képesség vizsgálata	11
5. A platina nanorészecskék és a kompozit fotokatalizátorok előállítása	13
5.1. A különböző alakú Pt nanokristályok szintézise.....	13
5.1.1. Nanogömbök.....	13
5.1.2. Nanokockák	14
5.2. Kompozitok előállítása	15
5.2.1. TiO ₂ és Pt-nanogömb-kompozitok.....	15
5.2.2. TiO ₂ és Pt-nanokocka-kompozitok.....	15
6. Kísérleti eredmények és kiértékelések.....	16
6.1. A nanorészecskék és kompozitok jellemzése	16
6.1.1. Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok – HRTEM.....	16
6.1.2. Diffúz reflexiós spektroszkópia – DRS.....	17
6.1.3. Röntgendiffrakció – XRD	18

6.2. A módosított katalizátorok fotokatalitikus aktivitása	19
6.2.1. Oxálsav bontása.....	19
6.2.2.Fenol bontása	20
6.3. Fotokatalitikus H₂ fejlesztési kísérletek	22
7. Összefoglaló.....	24
8. További célkitűzések.....	25
9. Irodalomjegyzék.....	26

1. Bevezető

Egyre nagyobb figyelmet fordítanak a környezetszennyezés folyamatának a megállítására, vagy a valamilyen formában történő lelassítására. Rengeteg káros anyag kerül a környezetünkbe, melyeket nagyon nehezen vagy egyáltalán nem lehet eltávolítani a hagyományos vízkezelési technológiákkal. A szennyezők igencsak sokfélék lehetnek. A kémiai vízszennyezők a legsokrétűbbek és a legveszélyesebbek is, melyek nagyon nagy számban vannak jelen az élővizekben [1-3].

Szervetlen anyagok közül megtalálhatóak szennyezőkként a savak, lúgok, oldott sók, lebegő anyagok, nehézfémek (Hg, Cd, Pb, As, Cr, Ni, Cu, Ag, Mn, Zn stb.) [4].

Szerves anyagok közül jelen lehetnek a fehérjék, zsírok, kőolajszármazékok, növény védőszerek, tenzidek, aldehidek, merkaptánok vagy éppen szerves savak. A szerves anyagok egy része elbomlik a mikroorganizmusok segítségével, ezzel szemben a szénhidrogének, éterek, alkil-benzol-szulfonátok, peszticidek egy része, a vinilvegyületek, a lignin, cellulóz kevésbé vagy egyáltalán nem bomlik [4,5].

A szennyezők bontásának a megvalósítására olyan módszerek között kell válogatni, amelyek gazdaságosak, hatékonyak és egészségügyi szempontból is megfelelnek. Valamint kulcsfontosságú, hogy a képződő köztermékek (bomlástermékek) ne jelentsenek veszélyt a környezetre, sem a vele érintkező élőlényekre [6].

A fent említett problémákra, napjainkban egyre gyorsabban fejlődő, *nagyhatékonyságú oxidációs eljárások* (Advanced Oxidation Processes - AOPs) jelenthetnek megoldást. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások során reaktív gyökök keletkeznek (OH gyök, szuperoxid gyökion), melyek elbontják a vízben található szerves szennyezőket. Az egyik legdinamikusabban fejlődő AOP eljárás a heterogén fotokatalízis, melynek lényege, hogy egy félvezető fotokatalizátor segítségével történik a szerves szennyezők lebontása [7-9].

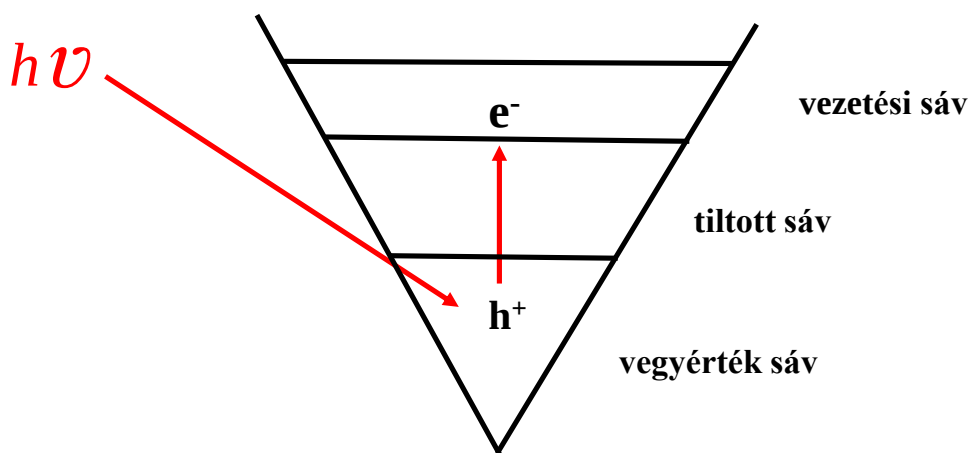
Fotokatalizátorként általában félvezetőket, félvezető oxidokat alkalmaznak. Félvezetőknek nevezzük azokat az anyagokat, amelyek fajlagos ellenállása a vezetők és a szigetelők közé esik. Ezeknél az anyagoknál a vegyértéksáv és a vezetési sáv közötti energiakülönbség 3-4 eV [10, 11].

Az elektronok egy része már szobahőmérsékleten is rendelkezik akkora termikus energiával, hogy a vegyértéksávból a vezetési sávba ugorjon. Az energiaszint

meglépésekor a vegyértéksávban egy pozitív töltésű lyuk keletkezik, míg a vezetési sávban egy oda feljutott elektron lesz megtalálható [12].

Manapság az egyik leggyakrabban használt és tanulmányozott félvezető oxid a titán(IV)-oxid. A TiO_2 fehér színű, vízben oldhatatlan, atomrácsos jellegű szilárd vegyület. Három kristálmódosulata fordul elő a természetben: rutil, brookit és anatáz [13,14].

A TiO_2 megfelelő hullámhosszú elektromágneses sugárzás hatására gerjesztődik és elektron – lyuk párok alakulnak ki (**1. ábra**). Az elektronok rekombinálódhatnak a lyukakkal.



1. ábra: Félvezetők működésének alapelve.

A fotoreakciók hatékonysága jelentős mértékben növelhető a katalizátor felületére leválasztott nemesfémek segítségével, melyek módosítják az alapkatalizátor tulajdonságait. A felületre felvitt nemesfémek e hatása azzal magyarázható, hogy a gerjesztés után az elektron átjut a nemesfémre, ott csapdázódik és a töltésszétválás hatékonyabb módon valósul meg, vagyis az elektron-lyuk rekombináció visszaszorítottá válik. (**2. ábra**) [16-18].

Ezeknek a fémeknek a felvitele a hatékonyság növelése mellett a köztitermék szelektivitást is befolyásolhatja, ami igencsak fontos, hiszen lehet, hogy a köztitermékeknek valamelyike káros hatással lehet az élővilágra [6].

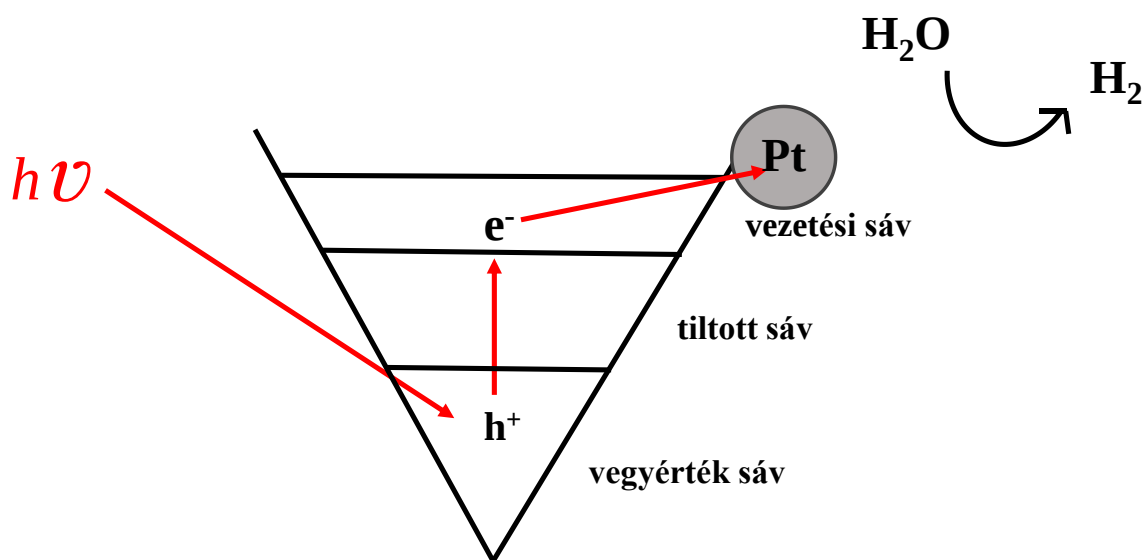
Az egyik szerves szennyező, melyre fotokatalitikus teszteket végeztünk az oxálsav ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) volt. Az oxálsav egy széntartalmú dikarbonsav, IUPAC elnevezése etán-disav. Számos formában megtalálható a természetben, többek közt a spenótban és számos más növényben, valamint az állati szervezetben (a vizeletben), részint szabad állapotban, részint pedig különböző sók formájában. Ennek a vegyületnek a kalciumsója a vesekő leggyakoribb alkotója, bőrrel érintkezve ártalmas, irritációt okoz. Éppen ezen okok miatt,

az Európai Unió törvények és kritériumok szerint veszélyes anyagnak nyilvánították [19-21].

Fotokatalitikus bontásaink során fenollal (C_6H_6O) is dolgoztunk. A fenol jellegzetes illatú, kristályos vegyület. Különböző vegyületek ipari előállítására használják fel, ilyen például a szalicilsav, pikrinsav, műanyagok, színezékek gyártása, de felhasználják bizonyos növényvédő szerek illetve fazonzerváló szerek előállítására is. Mindezen felhasználási területek felsorolását követően azonban meg kell említenünk, hogy nem egy ártalmatlan vegyületről van szó, ugyanis a fenol toxikus hatású, úgy az emberre, mint a környezetre nézve [22].

Ezen hatások mellett a szakirodalomban egyre gyakrabban említett energiahordozók jelentős fogyásáról is említést tehetünk. A fotokatalitikus folyamatok erre a problémára is megoldást jelenthetnek, ugyanis a folyamatok során fény hatására vízbontás valósulhat meg, mely következtében H_2 fejlődik. Ezt a folyamatot a nemesfémek jelenléte nagymértékben elősegíti [23].

A H_2 fejlődésének reményében, már többen próbálkoztak e folyamat hatékonyságának növelésével és ezzel egy időben a költségeket minimalizálásával, de a mai tényállás szerint még lenne mit javítani rajta, hogy igazán hatékonnak mondható legyen [24, 25].



2. ábra: H_2 fotokatalitikus fejlődésének folyamata

2. Célkitűzés

Munkánk elsődleges célja az volt, hogy kereskedelmi katalizátorok felületére különböző alakú platina nanorészecskéket válasszunk le, ezzel növelve ezeknek a hatékonyságát és alkalmazhatóságát a fotokatalitikus hidrogénfejlesztésben és a szerves szennyezők lebontásában.

A fent említett fő cél elérése érdekében a következő másodlagos célokat tűztük ki:

- i.) a Pt nanorészecskék alakszelektív előállítása (gömb és poliéderez nanorészecskék);
- ii.) TiO_2/Pt kompozitok előállítása, melyben három kereskedelmi katalizátort (Aldrich anatáz, Aldrich rutil és Evonik Aeroxide P25) és két különböző morfológiájú nanoplatinát használtunk;
- iii.) a kompozitok elkészítését követően vizsgáltuk a hatékonyságukat fotokatalitikus bontásokban (fenol és oxálsav) illetve fotokatalitikus H_2 fejlesztésben.

3. Felhasznált anyagok

Mindkét általunk előállított platina nanorészecske szintézisében a kiinduló anyag a **H₂PtCl₆** (Merck, Németország) volt, melyből két különböző módszerrel állítottuk elő kémiai redukcióval a különböző alakú Pt nanorészecskéket. Redukálószerként **NaBH₄**-et (Merk, 99%) használtunk, vagy **AgNO₃** tartalmú etilén-glikolt (**EG**). A kialakuló kristályalakjának befolyásolása érdekében pedig **Na₃C₆H₅O₇-ot** (nátrium-citrát) (Alfa-Aesar, 99%) vagy polivinil-pirrolidont (**PVP**) (Sigma-Aldrich, M_{PVP} =40000) adagoltunk.

Az előállított nanorészecskék kompozitba vitelénél három kereskedelmi **TiO₂**-ot használtunk: *Aldrich anatáz* (Sigma-Aldrich, ≥99%), *Aldrich rutil* (Sigma-Aldrich, ≥99%) és *Aeroxide P25* (Evonik Industries).

4. Vizsgálati módszerek

4.1. Nagyfelbontású transzmissziós elektron mikroszkópia – HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy)

A transzmissziós elektronmikroszkóp egy olyan speciális mikroszkóp típus, amely elektronsugár-nyaláb segítségével nagyítja fel a megfigyelni kívánt objektumot. Az anód nyílásán áthaladva az elektronsugár először a kondenzorlencséken fókuszálódik a preparátumra, ezen átjutva pedig az objektív és a projektív lencséken halad keresztül. Végül az erősen felnagyított kép, egy fluoreszkáló ernyőre vetődik, ahol az emberi szem számára is láthatóvá válik. A modern elektronmikroszkópok felbontóképessége 0,1 és 0,2nm között van, tehát több mint ezerszer nagyobb, mint a fénymikroszkópok 0,2 μm határa. Vizsgálataink során egy Eagle 4k CCD kamerával felszerelt FEI Tecnai F20 nagy felbontású elektronmikroszkópot használtunk, 200 kV gyorsító feszültséggel. A mintákat Formwar réteggel bevont 2 mm átmérőjű mintatartókra vittem fel, vizes híg fotokatalizátor szuszpenzióból.

4.2. Diffúz reflexiós spektrometria – DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy)

A sugárzás hatására a molekulák elektroneloszlása megváltozik, a kötő, lazító vagy nem kötő elektronjaik gerjesztődnek, vagyis kisebb energiájú pályákról nagyobb energiájúakra ugranak át. A diffúz reflexiós spektrometria (DRS) szilárd anyagok fényelnyelését illetve fényvisszaverését vizsgálja. A szilárd mintáról a fény visszaverődik és szétszóródik. A szétszóró fénysugarakat a berendezés integratív szférás detektora gyűjti össze. A vizsgált mintát mindig ugyanahhoz a fényt jól szóró referencia anyaghoz (BaSO_4 -hoz) hasonlítják. Méréseinket egy JASCO-V650 típusú spektrofotométerrel végeztük, 250-800 nm hullámhossz-tartományban. A szilárd pormintákat egy *ILV-724* diffúz reflexiós modul segítségével vizsgáltuk.

4.3. Röntgen diffrakció – XRD (X-ray diffraction)

A röntgen diffrakció az anyagtudomány egyik legalapvetőbb módszere. A röntgensugárzás elhajlásával (diffrakciójával) kapott interferenciamaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségéből meghatározható ismeretlen anyagok kristályszerkezete és részecskéinek mérete. Ezzel a módszerrel vizsgáltuk az előállított kompozitok kristályfázis összetételét és részecskeméretét. A vizsgálatok elvégzéséhez egy Rigaku diffraktométert használtunk, melyhez Cu-K α sugárzást ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) és grafit monokromátort alkalmaztunk. A részecskeméret (d) kiszámítására a Scherrer egyenletet [6] alkalmaztuk:

$$d=K\lambda/\beta\cos\theta$$

ahol:

K – állandó

λ - a röntgen sugárzás hullámhossza [λ]=nm

β - a csúcs fél érték szélessége [β]=rad(radián) és

θ - Bragg szög [θ]=rad(radián).

4.4. Folyadékkromatográfia – HPLC (high-performance liquid chromatography)

A nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia az a mennyiségi és minőségi analitikai módszer, mely segítségével poláros és apoláros komponensek elemzése válik lehetővé. A módszer működésének alapja, hogy a mozgó fázist szoros kapcsolatba hozzuk az egyébként nem elegyedő állófázissal. Bizonyos komponensek más retenciós idővel rendelkeznek és a detektornak is más jelet képesek szolgáltatni.

A mérések során a használt műszer tartalmazott egy állítható hullámhosszú detektort (Merck-Hitachi L-4250) és egy kisnyomású gradiens pumpát (Merck-Hitachi L-7100). Az oxálsav esetében az elválasztás egy Grom Resin ZH típusú oszloppal történt, ahol az áramlási sebesség 0,8 mL/perc volt, míg a fenol esetében pedig BST Nucleosyl C18 oszlopot (4 mm $\times$ 250 mm) használtam. Fenol esetében a detekciós hullámhossz 210 nm, míg az oxálsav esetében 205 nm volt.

4.5.Gáz kromatográfia –GC (gas chromatography)

A gázkromatográfia leginkább szerves vegyületek elválasztására alkalmas módszer. Ez a módszer az elúciós elválasztási technikák azon típusa, ahol az áramló fázis a vivőgáznak nevezett inert, permanens gáz. Ez a gáz lehet H_2 , He, N_2 vagy Ar. Az oxigénmentes környezet megteremtését követően, mérhetővé válik, a keletkezett H_2 térfogatárama.

A méréseket egy Hewlett Packard 5890 típusú, hővezetési detektorral (TCD - thermal conductivity detector) ellátott gázkromatográfival végeztük. Vivőgázként N_2 -t használtunk, amelynek áramlási sebessége $50\text{ cm}^3/\text{perc}$ volt.

4.6.Fotokatalitikus aktivitás meghatározása

Kísérleteink során az oxálsav fotokatalitikus bontását vizsgáltam, az általunk előállított katalizátorokat felhasználva. 100 mL , 5 mM -os oxálsav vizes oldatát (vagy $0,5\text{ mM}$ -os fenol vizes oldatát) készítettük el, melyhez 100 mg katalizátort mértünk, majd 5 perc ultrahangos kezelés után az így kapott szuszpenziót a reaktorba töltöttük. Ezt követően elindítottuk a levegő buborékoltatását, a termosztálást és a kevertetést, mindezt egy időben, megvilágítás nélkül. 10 perc elteltével mintát vettünk és a mintavételt követően felkapcsoltuk a 6 UV csővel felszerelt lámpát (6 db , egyenként 6 W teljesítményű fluoreszcens UV-lámpa, 365 nm -es emissziós maximummal) és ettől a pillanattól kezdődően számoltuk a 2 órát . A bomlási folyamat első órájában 10 percnként vettünk mintát, míg a második órában 20 percnként . Minden mintavétel után a minta centrifugálását és leszűrését követően lemértük HPLC-vel az oxálsav vagy a fenol koncentrációját.

Ellentétben az oxálsavnál végzett mérésekkel, fenol esetében nem csak a P25 alapkatalizátort használtunk a kompozitok elkészítéshez, hanem Aldrich rutilt és Aldrich anatázt is.

4.7. H_2 fejlesztő képesség vizsgálata

A kísérletek elvégzéséhez áldozati reagensként 50 mM -os oxálsav oldatot használtunk és a folyamat ebben az esetben is UV sugárzás ($\lambda_{\text{max}} = 365\text{ nm}$), illetve folyamatos kevertetés mellett történt. A segédkomponens (áldozati reagens)

koncentrációját úgy kell kiválasztani, hogy biztosan ne fogyjon el a rendszerből, mert ez a hidrogénfejlődési sebesség visszaszorulásával járna [6]. A kísérlet során 1 g/L volt a fotokatalizátor koncentrációja a szuszpenzióban.

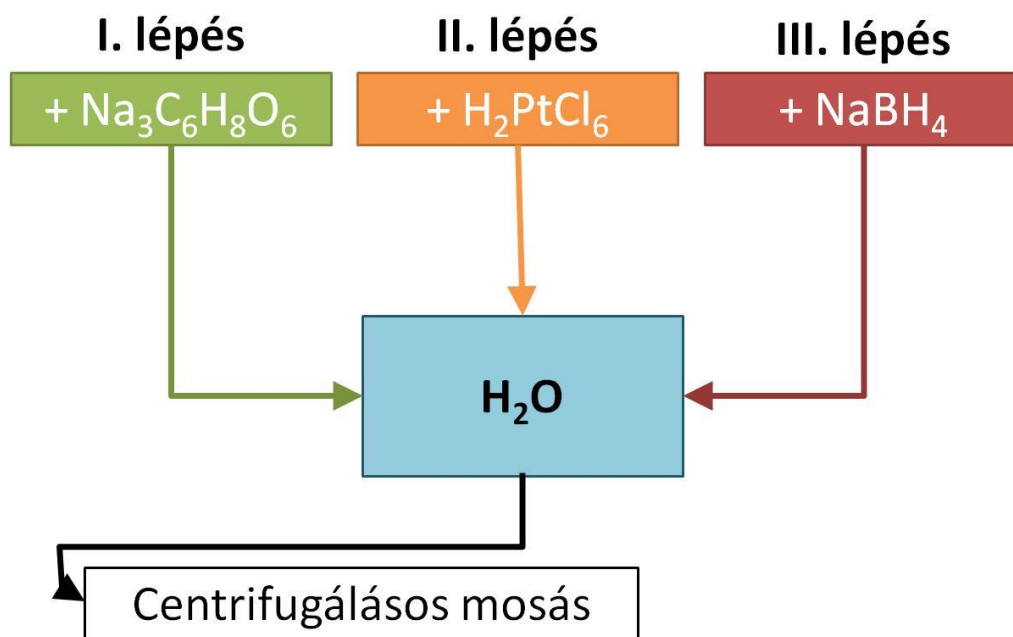
Egy mérés 2 órán át zajlott, mialatt az első órában 10 percenként, a második órában pedig 20 percenként gázkromatográfiás módszerrel határoztuk meg az adott időpillanatban keletkező hidrogén gáz térfogatáramát [24]. Egy adott mintavételnek az időpontjában kiszámolható a hidrogén gáz keletkezésének a sebessége, ha összeszorozzuk a vivőgáz térfogatáramát és a keletkezett hidrogén koncentrációjának értékét.

5. A platina nanorészecskék és a kompozit fotokatalizátorok előállítása

5.1. A különböző alakú Pt nanokristályok szintézise

5.1.1. Nanogömbök

Első lépésben megfelelő mennyiségű ultraszűrt H_2O -et mértem ki (43,15 mL). Ezt követően hozzáadtam 6,3 mL, 0,63 mM-os, frissen készített nátrium-citrát oldatot. 30 percet pihentettem az elegyet, folytonos kevertetés mellett. Következő lépésben a rendszerhez adagoltam 550 μL , 22,8 mM-os H_2PtCl_6 oldatot és ismét kevertettem a rendszert fél órán keresztül. NaBH_4 -ból 0,15M-os oldatot készítettem jégfürdő ($T = 0\text{-}5^\circ\text{C}$) jelenlétében és ebből az elegyhez adtam 1 mL-t (a reakciót $<5^\circ\text{C}$ -on végeztem a NaBH_4 stabilitása végett).

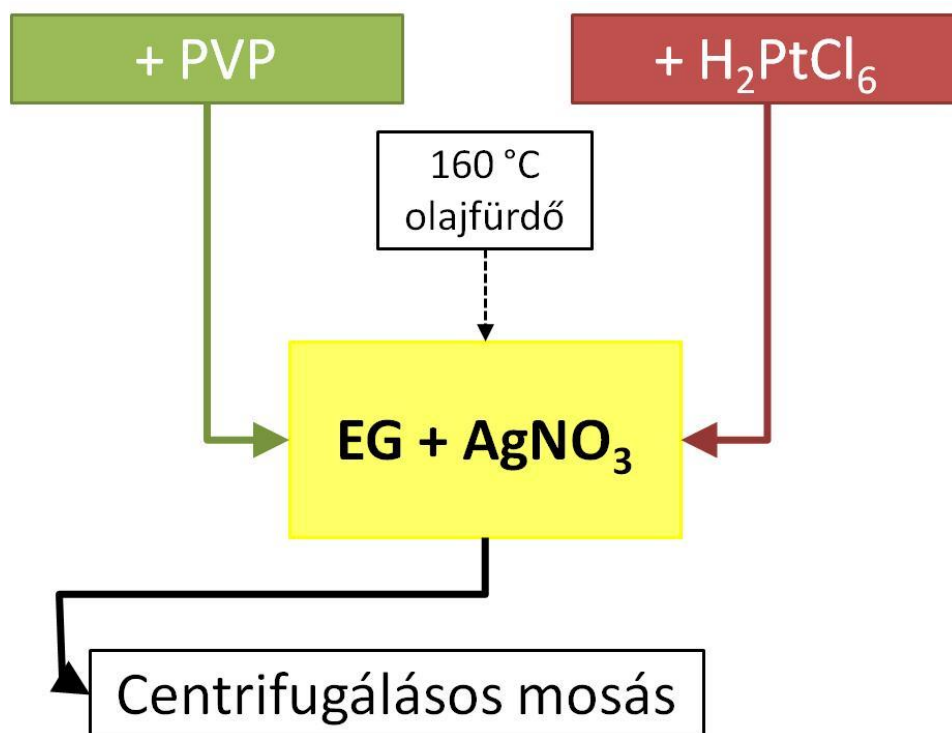


3. ábra: Pt nanogömbök előállítása

A reakciót követően 1 órán keresztül kevertettem a reakcióelegyet (szobahőmérsékleten) a maradék NaBH_4 teljes elbomlása végett. A szintézist vázlatosan a 3. ábra szemlélteti [24].

5.1.2. Nanokockák

Első lépésként egy háromnyakú lombikba 8mL EG és 1 mL, 0,04 M-os AgNO_3 került, amelyet olajfürdőn $160\text{ }^\circ\text{C}$ -ra melegítettük. Ezt követően egyszerre, félperces időintervallumban adagoltuk a PVP-t (összesen: 8 mL-t, $120\text{ }\mu\text{L}$ -es adagokban) és a H_2PtCl_6 -t (összesen: 4 mL-t, $60\text{ }\mu\text{L}$ -es adagokban) a rendszerhez. Az adagolás végeztével a kevertetést és a melegítést még 30 percen keresztül folytattuk.



4. ábra: Pt nanokockák előállítása.

A kapott Pt nanoszolt először acetonnal mostuk, centrifugáltuk majd etanollal ismételten mostuk és újracentrifugáltuk. A mosást legvégül pedig hexánnal végeztük. Mindhárom mosást követően a centrifugálás 2 percig tartott és 12000 fordulat/perc-en történt. Az így kapott tisztított Pt nanorészecskéket etanolban diszpergáltuk és tároltuk. A szintézis lépéseit röviden a **4. ábra** szemlélteti [26].

5.2. Kompozitok előállítása

5.2.1. TiO₂ és Pt-nanögömb-kompozitok

A kompozit előállítás ebben az esetben csak annyiban különbözött a nanögömbök előállításának módjától, hogy a rendszerhez kezdetben hozzáadagoltuk a megfelelő TiO₂ mennyiséget. A fent említett leírásban megtalálható víz mennyiségéhez hozzáadtunk 200 mg TiO₂-ot, majd 15 perc ultrahangozás után követték a Pt nanögömbök előállításánál részletezett lépéseket. A redukció befejeztével a terméket 24 órán keresztül 80 °C-on szárítottuk.

5.2.2. TiO₂ és Pt-nanokocka-kompozitok

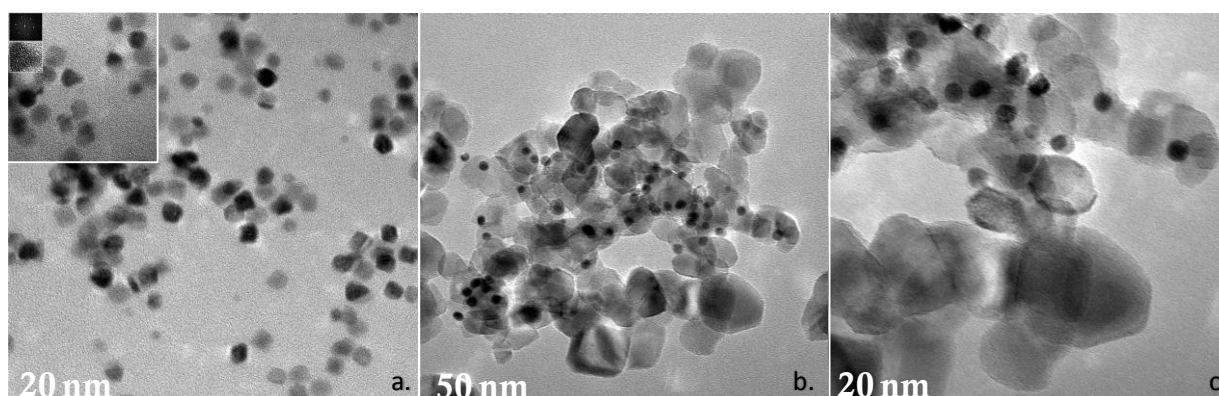
A nanokockák kompozitba való bevitele esetén az etanolban diszpergált platinát használtuk. Elkészítettük a megfelelő koncentrációjú TiO₂ szuszpenziót (200 mL H₂O-200 mg alkatalizátor), majd fél órán keresztül történő ultrahangos kezelés után pedig hozzáadtunk 1,642 mL Pt szuszpenziót. A keveréket 15 percen keresztül ultrahangoztuk, majd szárítottuk az előállított kompozitokat, 24 órán keresztül, 80 °C-on.

6. Kísérleti eredmények és kiértékelések

6.1. A nanorészecskék és kompozitok jellemzése

6.1.1. Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálatok – HRTEM

Az platina nanorészecskék (gömbök és kockák) morfológiájának felderítése érdekében HRTEM felvételeket készítettünk a részecskékről.



5. ábra: HRTEM felvétel a.) Pt nanokockákról b.) és c.) TiO₂-Pt nanokocka

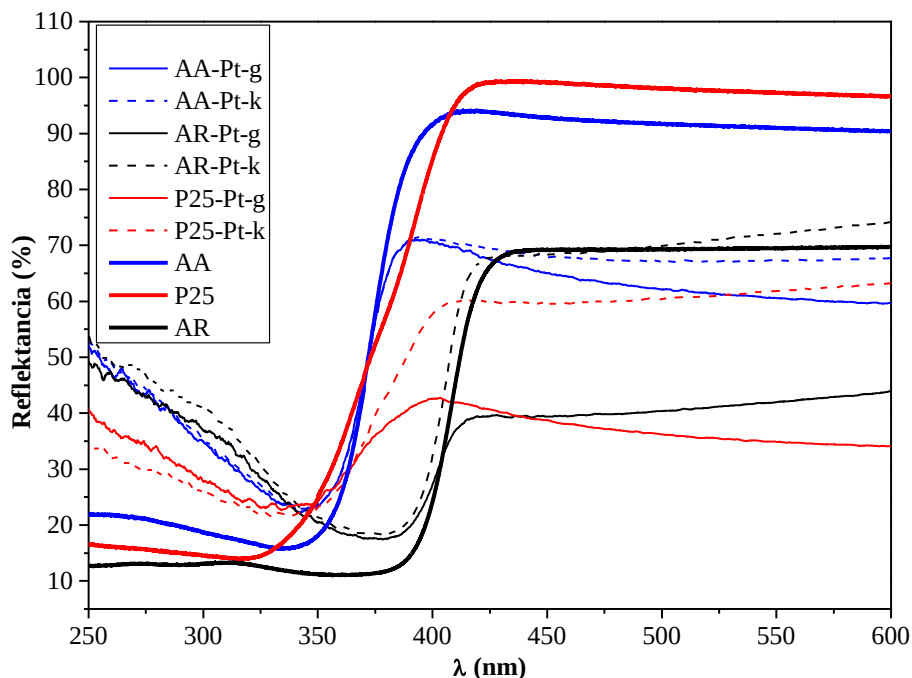
A mikroszkópos felvételeken látható, hogy a kocka alakú Pt nanorészecskéket sikeresen előállítottuk (5.a ábra), majd ezeket rávittük TiO₂-ra (5.b,c ábra).

A vizsgálat eredményeképp megállapíthatjuk, hogy a nanokockák keletkezésekor időnként kialakultak poliédres és háromszög alakú részecskék is, de a részecskeméret gyakorlatilag megegyezett. Az átlagos részecskeméret 8-10 nm-es volt.

A keletkezett nanogömbök esetén a részecskeméret 3-4 nm volt, ami a szakirodalomhoz képest kis értékeknek számít, ehhez hasonló méretű 4-5 nm-es nanorészecskéket sikerült már előállítsanak [24], de a későbbiekben tárgyalt H₂ fejlesztési vizsgálatoknál kiderül, hogy igen fontos lehet ez a kevésnek tűnő eltérés.

6.1.2. Diffúz reflexiós spektroszkópia – DRS

Vizsgáltuk az előállított TiO_2 -Pt kompozitokban a Pt alakjának hatását, ennek okán készítettük el a fényelnyelési spektrumaikat ezeknek a kompozitoknak.



6. ábra: Alapkatalizátorok és kompozitok DRS spektrumai

A mérésekből megállapítható, hogy AA esetében nincs említésre méltó változás, AR-on a Pt gömb okozott jelentősebb reflektancia változást, de a P25 esetében a Pt alakja nagymértékben befolyásolta a fényelnyelő képességet. A mért eredményeket felhasználva kiszámolhatóvá váltak a katalizátorok tiltott sáv szélességei.

Katalizátor	Tiltott sávszélesség (eV)
P25	3,11
P25-Pt-g	2,66
P25-Pt-k	2,95
AR	2,91
AR-Pt-g	2,82
AR-Pt-k	2,96
AA	3,26
AA-Pt-g	3,18
AA-Pt-k	3,20

1.táblázat: Katalizátorok tiltott sávszélességeinek értékei

6.1.3. Röntgendiffrakció – XRD

Az általunk elvégzett röntgendiffrakciós mérésekkel a használt alapkatalizátorok részecskéinek méretét és kristályfázis eloszlását szeretnénk meghatározni.

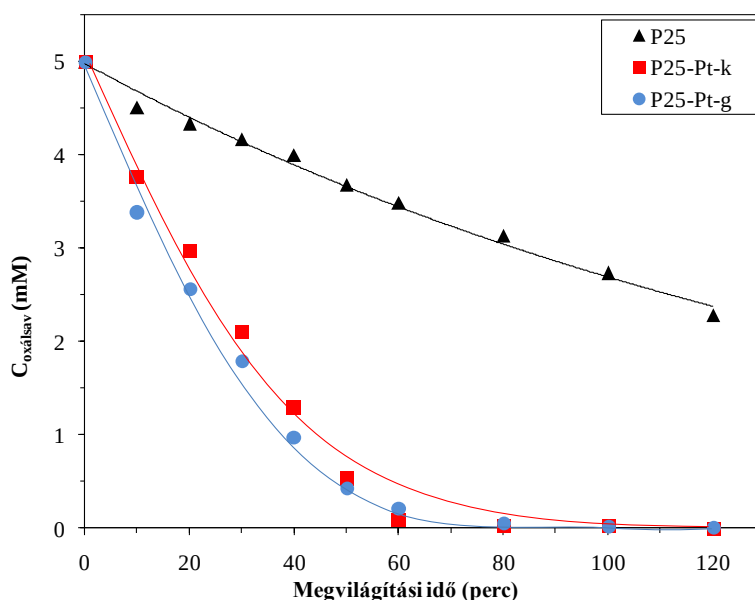
Méréseink elvégzését követően megállapítottuk, hogy az AA 150 nm részecskeméretű, a P25-ben az anatáz tartalom 90%-os, amelynek a mérete 25 nm, a rutil tartalom pedig 10%-os, amely ebben a katalizátorban 40 nm-es méretben található meg, míg az AR csak a rutil változatát tartalmazza a TiO_2 -nak, melynek a részecskemérete 200 nm [24].

6.2. A módosított katalizátorok fotokatalitikus aktivitása

Fotokatalitikus tesztekét végeztünk, a módosított katalizátorok hatékonyságának vizsgálata érdekében, melyek elvégzéséhez szerves modell szennyezőket használtunk és vizsgáltuk a koncentrációjuk változását az idő függvényében [6,24].

6.2.1. Oxálsav bontása

Az oxálsav bontása esetén a P25-re rávitt Pt nanorészecskék alakjának a befolyását a következő ábrán szemléltettük.



7. ábra: Oxálsav bontása P25-el és P25-Ptnanokockákkal/nanogömbökkel

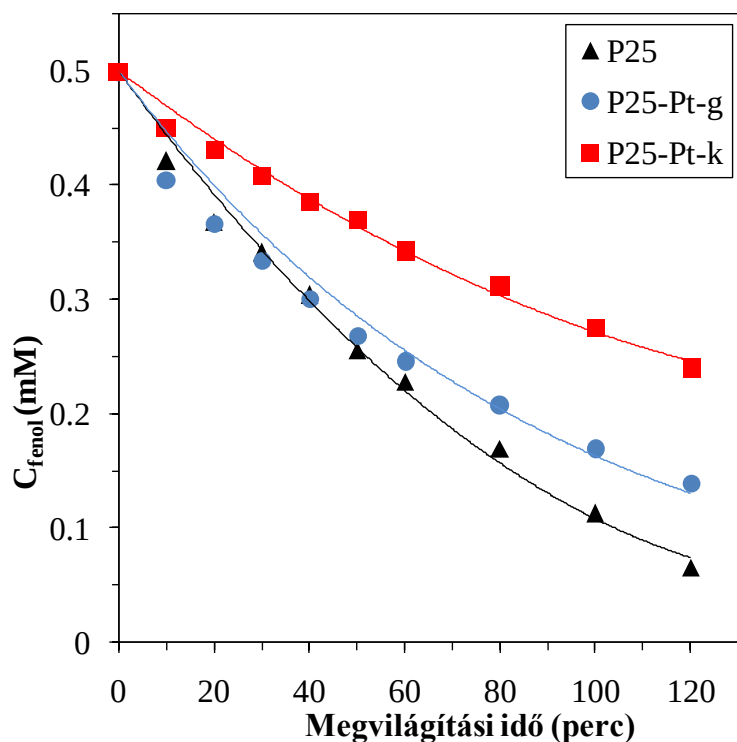
Ahogy a 7. ábrán is jól látható az oxálsav UV sugárzás mellett történő, fotokatalitikus bontásánál a Pt nanorészecskék nagymértékben befolyásolták a kezdeti reakciósebességét, valamint az oxálsav koncentráció bontásának a mértékét is. Az 5 mM-os kezdeti koncentrációjú oxálsav oldatból teljesen lebontották a szennyezőt a platínával módosított katalizátorok, ellentétben az alapkatalizátorral, ahol a bontás végén mért koncentráció 2,28 mM-os lett.

Megállapítható, hogy az ipari katalizátor hatékonyságánál az általunk előállított kompozitok jóval eredményesebben bontották az oxálsavat, a nanorészecskék alakjának befolyása pedig igencsak közeli koncentráció csökkenési eredményeket mutatott az oxálsavval végzett vizsgálatok során.

6.2.2.Fenol bontása

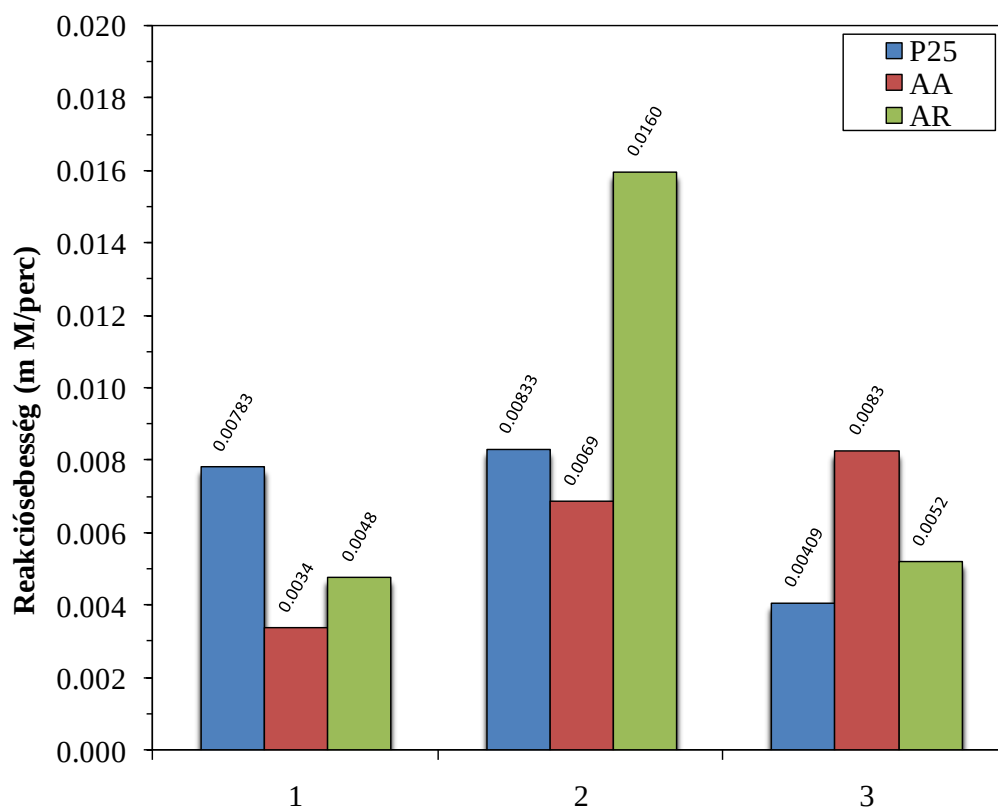
A P25 felületének Pt nanokockákkal/nanogömbökkel történő módosítása esetén, a fotokatalitikus tesztek során azt tapasztaltuk, hogy a hatékonyság nem éri el az alapkatalizátor teljesítményét, de a bomlási görbéket megfigyelve (8. ábra) megállapítható, hogy bár nem akkora mennyiségben, de bomlik a fenol.

A kezdeti 0,5 mM-os koncentrációhoz képest sikerült elbontani gömbökkel módosított P25 esetén 0,3603 mM, kockákkal módosított P25 esetén pedig 0,2604 mM fenolt a rendszerből.

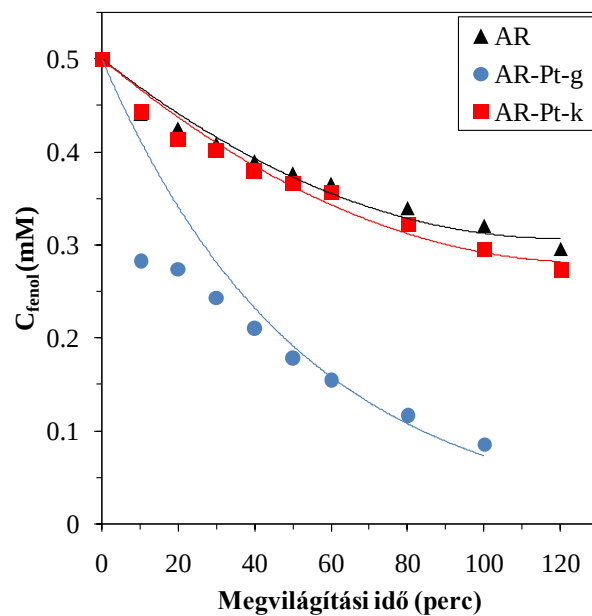
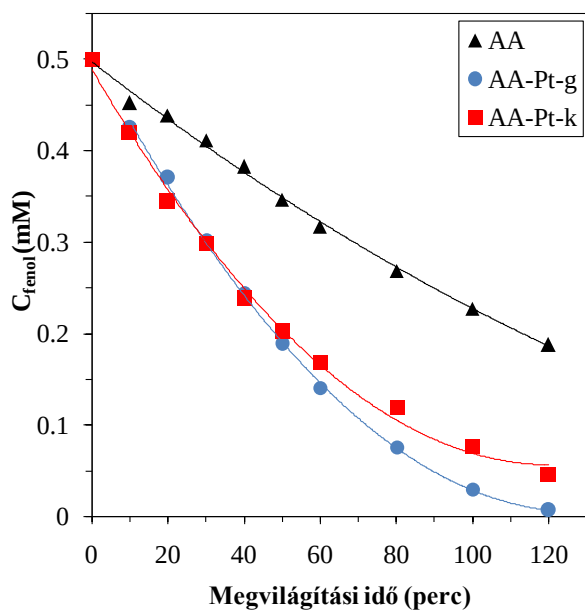


8. ábra: Fenol bontása P25-el és P25-Pt nanokockákkal/nanogömbökkel

Ha megfigyeljük a reakciósebességekre kifejtett hatását a Pt morfológiájának, akkor láthatjuk, hogy mely esetekben rontott az aktivitáson és hol növelte jelentősen a hatékonyságot. Ezeket az összesített eredményeket a 9. ábrán szemléltettem, ahol a felületmódosítás szempontjából vannak csoportosítva, tehát az 1. oszlopcsoportban az alapkatalizátorok, a 2. csoportban a Pt nanogömbökkel módosított katalizátorok, a 3. csoportban pedig a Pt kockákkal módosított katalizátorok vannak feltüntetve.



9. ábra: Pt nanorészecske hatása a kompozitok bontásban mutatott kezdeti reakciósebességére.



10. ábra: Fenol bontása AA, AR és ezek Pt nanorészecskével módosított kompozitjai felhasználásával.

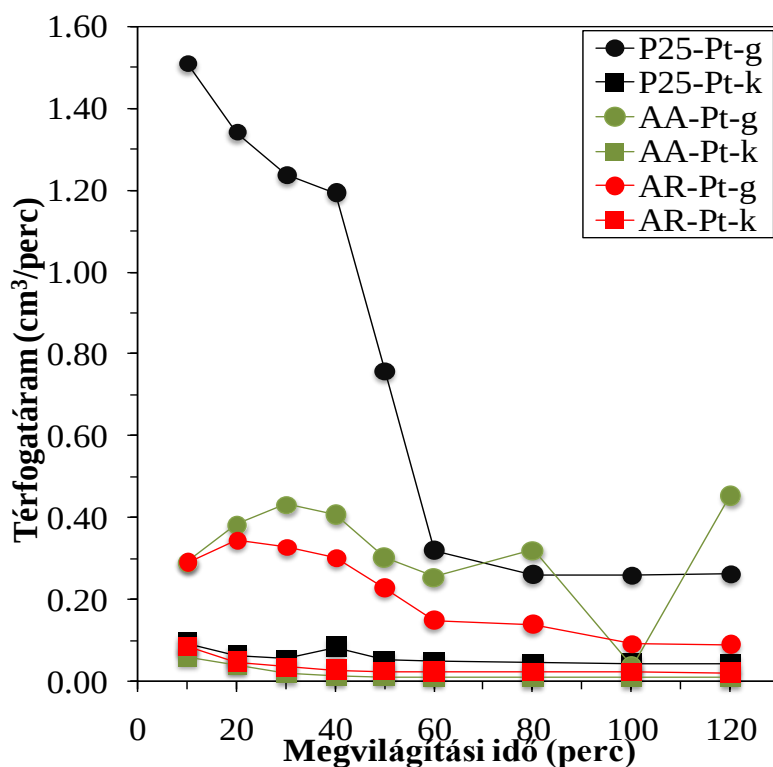
Az anatáz és a rutil esetén a vizsgálatok hasonló eredményekhez vezettek, melyeket megtekinthetjük a **10. ábrán**. A diagramokat megfigyelve látható, hogy hasonló „trendet” követ az anatáz és a rutil esetén a nanorészecske alakjának a befolyása és megállapíthatjuk, hogy jóval hatékonyabban bontják a módosított katalizátorok a fenolt.

Fenol esetén igen érdekes eredményeket kaptunk, ugyanis a Pt nanorészecskék alakja jelentősen befolyásolta a közttermékek kialakulását is. A fenol bomlásából keletkező termékek más-más koncentrációban keletkeztek, ugyanakkor más szerkezetű vegyületek keletkeztek egyik illetve másik morfológiájú Pt nanorészecskék használatával [27, 28].

A köztiterméket koncentráció és vegyület függését még nem derítettük fel, nem magyaráztuk tudományos tényállásokkal, de nagy jelentőséget tulajdonítunk ennek a célul kitűzött lépésnek, tekintettel a különböző köztitermékek tulajdonságaira.

6.3. Fotokatalitikus H₂ fejlesztési kísérletek

A fotokatalitikus tesztek követően vizsgáltuk az általunk előállított kompozit fotokatalizátorok fotokatalitikus úton történő hidrogénfejlesztésben való hatékonyságát.



11. ábra: A keletkezet H₂ térfogatárama

Amint a **11. ábrán** is látható, a Pt nanokockákkal módosított alapkatalizátorok nagyon kis mennyiségben fejlesztettek hidrogént. A nanokockákkal módosított kompozit katalizátorokban a maximális térfogatáram egy adott mintavételkor $0,0843 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt.

Az alapkatalizátoroknak a Pt gömbökkel történő módosítása azonban eredményesnek bizonyult ugyanis sikerült viszonylag nagy mennyiségű hidrogént előállítani. Nanogömbökkel módosított anatóz esetén a maximális térfogatáram $0,4548 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt, módosított rutil esetén pedig $0,3460 \text{ cm}^3/\text{perc}$.

A leghatékonyabb katalizátornak a Pt nanogömbökkel módosított P25 bizonyult, ennél a mérésnél a legnagyobb a keletkező hidrogén térfogatárama. A maximálisan mért térfogatáram egy mintavételkor $1,51 \text{ cm}^3/\text{perc}$ volt. Ahogy az ábrán is látható a keletkezett hidrogén mennyisége egy adott időpillanat után csökken.

Összehasonlításként érdemes megfigyelni, hogy az oxálsav bontásánál mindkét módosított katalizátor, hasonló értékeket eredményezett, de a hidrogénfejlesztési adatoknál a gömbökkel módosított ipari katalizátorok jeleskedtek.

Az irodalomban a hasonló kísérletek során tapasztalt H_2 fejlődés nem érte el az általunk tapasztalt mennyiséget, eddig ugyanis a jelentős mennyiségnek számított már a $0,38 \text{ cm}^3/\text{perc}$ körüli érték is [29].

7. Összefoglaló

Munkánk során kereskedelmi fotokatalizátorok (Aldrich anatáz, Aldrich rutil és Evonik Aeroxide P25) felületét módosítottuk, két különböző morfológiájú Pt nanorészecskével. Mind az általunk előállított nanorészecskék, mind pedig a kompozitok, szerkezeti és morfológiai felderítését, jellemzését sikeresen elvégeztük.

Ezt követően az általunk előállított kompozitoknak a szerves szennyezők lebontásában mutatott fotokatalitikus aktivitását, valamint H₂ fejlesztő képességét vizsgáltuk, a szakirodalomban eddig lejegyzett eredmények pozitív irányban való fejlesztése érdekében.

Kutatásaink során azt tapasztaltuk, hogy a Pt nanorészecskék alakja jelentősen befolyásolja az ipari fotokatalizátorok hatékonyságát illetve a köztitermékek kialakulása is másképp valósul meg a két különböző morfológiájú nanoplatina használata esetén.

Oxálsav bontása esetén mindkét általunk alakszelektíven előállított platina nanorészecske jelentősen befolyásolta a bomlás hatékonyságát, ugyanis azt tapasztaltuk, hogy a kompozitok mindkét esetben elbontották a teljes oxálsav mennyiséget. Az alaknak a befolyását, a nagyon közeli eredmények érdekében még vizsgáljuk.

Fenol bontása esetén az általunk előállított leghatékonyabb kompozit az anatáz platina gömbökkel módosított anatáz volt. Ezzel a katalizátorral a fenol teljes mennyiségét sikerült elbontani a 2 órás bontási folyamat során.

A hidrogén fejlesztésben a leghatékonyabb általunk előállított katalizátor a platina gömbökkel módosított P25 alapú kompozit volt, ahol a keletkező hidrogén térfogatárama elérte a 1.51 cm³/perc értéket.

8. További célkitűzések

Az elkövetkezőkben elsődleges célunkul tűztük ki, egy adott szerves szennyező bomlásakor keletkező termékek mennyiségi, illetve minőségi jellemzését. Továbbá szeretnénk más morfológiájú és méretű Pt nanorészecskék kereskedelmi fotokatalizátorokra gyakorolt hatásait vizsgálni, a még hatékonyabb eredmények elérésének érdekében.

9. Irodalomjegyzék

1. Jakab Zs., A környezetszennyezés formái, hatása az emberre és környezetére, Budapest, 2008
2. Somlyódy L., Vízisztítás, Budapest, 2007
3. Laky D., Szabó A., Víz- és szennyvíztisztítási technológiák, Budapest, 2011
4. Albert L., Bajnóczy G., Dombi A., Horváth O., Környezeti kémia, Szeged, 2008
5. Bordás I., Veszélyes anyagok, készítmények, peszticidek, Budapest, 2006
6. G. Kovács, L. Baia, A. Vulpoi, T. Radu, É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, S. Simon, Zs. Pap, $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}$ nanoarchitectures photocatalytic activity, from degradation intermediates to catalysts structural peculiarities, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 508–517
7. Illisz I., Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja, PhD értekezés, Szeged, 1999
8. Akin K., Degradation of chlorophenols and alkylphenol ethoxylates, two representative textile chemicals, in water by advanced oxidation processes: The state of the art on transformation products and toxicity, *Chemosphere* 99 (2014) 1-18
9. Hegedüs M., Klórozott etilének heterogén fotokatalitikus lebontása, doktori értekezés, Szeged, 2004
10. Ch. Kittel: Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Budapest, 1981
11. Sólyom J., A modern szilárdtest-fizika alapjai II., Budapest, 2003.
12. Nagy G., Vincze Á., Félvezető eszközök, mint sugárérzékelő detektorok, *Hadmérnök című elektronikus folyóirat* (2007)
13. U. Diebold, Structure and properties of TiO_2 surfaces: a brief review, *Appl. Phys. A New Orleans*, 76 (2002) 1–7
14. Koch Sz., Ásványtan, (II kötet), Nemzeti tankönyvkiadó, Budapest (1967) 532-539
15. Zs. Pap, V. Danciu, Zs. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombi, K. Mogyorósi, The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 461–470

16. É. Karácsonyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L.C. Pop, G. Kovács, V. Coșoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Zs. Pap, The photocatalytic activity of TiO_2/WO_3 /noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition, *Catalysis Today* 208 (2013) 19-27
17. V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, M. Uzunova-Bujnova, Photocatalytic properties of TiO_2 modified with gold nanoparticles in the degradation of oxalic acid in aqueous solution, *Applied Catalysis A: General A* 313 (2006) 115–121
18. B. Liu, L. Wen, X. Zhao, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt– TiO_2 catalyst *Chemosphere* 48 (2002) 1103–1111
19. V. Iliev, D. Tomova, S. Rakovsky, A. Eliyas, G. Li Puma, Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO_3/TiO_2 photocatalysts under UV and visible light irradiation, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 327 (2010) 51-57
20. Kajtár M., Változatok négy elemre, ELTE Eötvös Kiadó, Budapest (2009) 331-336
21. Bodor A., Dévényi L., Harmat V., Hegyi Gy., Horváth I. T., Iván B., Keszei E., Mika L., Náray-Szabó G., Szabó D., Szepes L., Kémia, Akadémiai Kiadó, Budapest (2006) 247-249
22. European Food Safety Authority, Scientific Opinion on the toxicological evaluation of phenol, *EFSA Journal* 4 (2013) 3189
23. P. Lianos, Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: The concept of the Photofuelcell: A review of a re-emerging research field, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 575-590
24. Mogyorósi K., Kmetykó Á., Czirbus N., Veréb G., Sípos P., Dombi A., Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-doped TiO_2 photocatalysts in H_2 -production and in decomposition of various organics, *Reaction Kinetics and Catalytic Letters* 98 (2009) 215-225
25. A. Patsoura, D. Kondarides, X. Verykios, Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen, *Catalysis Today*, 124 (2007), 94–102

26. N. V. Long, M. Ohtaki, M. Uchida, R. Jaleem, H. Hirata, N. D. Chien, M. Nogami, Synthesis and characterization of polyhedral Pt nanoparticles: Their catalytic property, surface attachment, self-aggregation and assembly, *Journal of Colloid and Interface Science* 359 (2011) 339–350
27. Furka Á., Szerves kémia, Nemzeti tankönyvkiadó, Budapest (1998) 552-554
28. Bódis J., A szerves kémia alapjai, Presa Universitară Clujeană, Kolozsvár (2006) 69-70
29. Kmetykó Á., Mogyorósi K., Sipos P., Nemesfémekkel módosított TiO_2 fotokatalizátorok alkalmazása UV-fotokatalitikus tesztekben valamint hidrogénfejlesztésre, TDK dolgozat, Szeged, 2008