

XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia (OTDK)

Veszprém, 2015. Április 9-11.

Arany-platina-TiO₂ kompozit fotokatalizátorok aktivitásának és hidrogénfejlesztő képességének vizsgálata

Szerző:

Hampel Boglárka

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar,
III. éves vegyész hallgató

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	3
2. Célkitűzések.....	7
3. Kísérleti eszközök és felhasznált anyagok.....	8
3.1 Kísérletek során felhasznált anyagok.....	8
3.2.1 Fotokatalitikus aktivitás meghatározása	8
3.2.2 Fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képesség felmérése	8
3.3 Az előállított katalizátorok szerkezeti jellemzésére valamint a fotokatalitikus aktivitás felmérésére használt műszerek	9
3.3.1 Pásztázó elektronmikroszkópia	9
3.3.2 Transzmissziós elektronmikroszkópia	9
3.3.3 Röntgendiffrakció	10
3.3.4 Nagyhatékonyságú folyadék- és gázkromatográfia	10
4. Kísérleti rész	12
4.1 A fotokatalizátor kompozitok előállítása	12
5. A kompozitok anyagszerkezeti morfológiai vizsgálata	16
5.1 Szerkezeti és kristályani jellemzés	16
5.2 Morfológiai sajátosságok meghatározása	17
7. A fotokatalitikus hidrogénfejlesztés vizsgálata	22
8. Összefoglaló	24
Köszönetnyilvánítás	25
Irodalomjegyzék.....	26

1. Bevezető

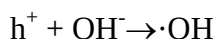
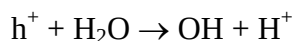
A víz a természetnek azon tényezője, mely nélkül nincs élet. Éppen ezért egyre több gondot okoz a tenger- és édesvizeink szennyezettsége. Vizeinket szennyezik a vegyiparból, mezőgazdaságból (gyomirtók, rovarirtók, növényvédő szerek) és háztartásokból (mosószeres, kozmetikumok) származó kezeletlen szennyvizek, hulladékok.

Ezen szennyeződések eltávolítására sok esetben nem alkalmazhatóak hatékonyan a hagyományos fizikai, kémiai és biológiai víztisztító módszerek. Egy alternatív eljárást kínálnak a szerves szennyezőanyagok lebontására a különböző nagyhatékonyságú oxidációs eljárások. A heterogén fotokatalízis egyike ezeknek a módszereknek. Lényege, hogy a megfelelő hullámhosszú fénnel gerjesztett félvezető fotokatalizátor közvetlenül vagy közvetve oxidálja a szerves szennyeződések. Így végtermékként CO₂-ot és vizet kapunk, melyek már ártalmatlan anyagok a környezetre nézve [1].

Félvezetőknek azokat az anyagokat tekintjük, melyek a körülményektől függően viselkedhetnek vezetőként és szigetelőként is. Ha a gerjesztést kiváltó energia nagyobb vagy egyenlő a tiltott sáv szélességével, akkor egy elektron kerül a vezetési sávba, míg a helyén egy úgynevezett „lyuk” marad. Ha a vezetési sávba került elektron nem vesz részt egy másik reakcióban, akkor ez az állapot vissza áll, azaz végbemegy a rekombináció [2].

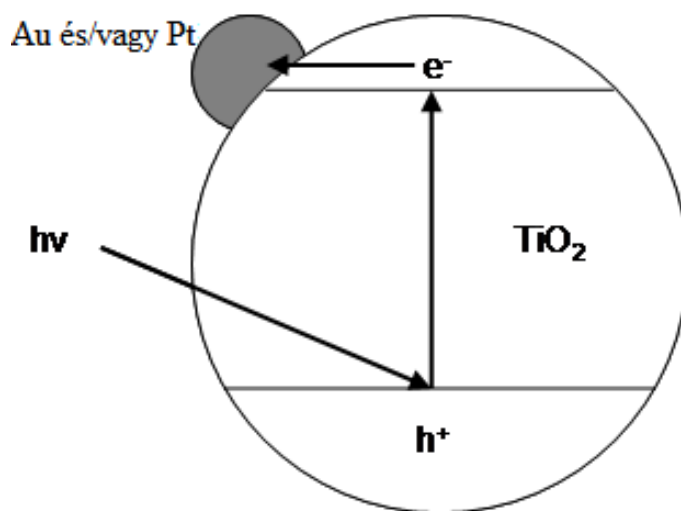
A félvezető fotokatalizátorok közül a TiO₂ a leginkább kutatott és talán a legnagyobb hatásfokkal működő fotokatalizátor is egyben. Felhasználhatósága mellett szól az is, hogy az élő szervezetek számára nem káros, alacsony áron kereskedelemben kapható és nagy hatékonysággal alkalmazható. A titán-dioxidban az oxid ionok oktaéderesen helyezkednek el a kation körül. Ezek az oktaéderek kapcsolódásának módja miatt a természetben három kristályfázisa ismert a TiO₂-nak: rutil, anatáz és brookit [3].

Vizes oldatban a fénnel megvilágított TiO₂ felületén a következő folyamatok mehetnek végbe: [4]



A TiO_2 fotokatalitikus aktivitásának növelésére bizonyítottan hatékony módszer, ha arra különböző nemesfémeket választunk le, azaz nemesfém-félvezető kompozitokat készítünk. A titán-dioxid mellé kompozitba vittek már platínát [5], aranyat [6] vagy akár ezüstöt is [7]. Alonso és társai két Pt-val módosított TiO_2 -t állítottak elő (egy 473 K és egy 773 K-en redukáltat) és sikeresen bizonyították, hogy a 773 K-en redukált kompozit jobb fotokatalitikus aktivitást mutat [8]. Hidalgo és kollégái fotoredukációs úton állítottak elő Au- TiO_2 kompozitokat [9], és megállapították, hogy a magasabb intenzitású fénnel kezelt kompozitok rosszabb fotokatalitikus aktivitást mutattak (fenolra), mint az alacsonyabb intenzitású fénnel kezelték. Ugyanakkor előállítottak már olyan kompozitot is, melyben a TiO_2 és Au vagy Pt mellé egy másik félvezető oxidot (WO_3) helyeztek [10]. Továbbá a szakirodalomban találkozunk olyan kompozittal is, amely a titán-dioxid, volfram-trioxid és arany mellett még szén-nanocsöveket is tartalmazott. Ebben az esetben kiderült, hogy a szén-nanocsövek nagy mennyiségben való jelenléte csökkentette a hidrogénfejlesztő képességet, illetve kisebb mennyiségben aktivitás emelkedést figyelhettek meg[11].

A TiO_2 felületén jelen lévő nemesfémek nagyban növelik annak hatékonyságát, mivel töltéscsapdázó tulajdonsággal rendelkeznek (a keletkezett elektront elvezetik), ezáltal megnövelik az elektron-lyuk pár élettartamát [6].



1. ábra: A TiO_2 felületén rögzített nemesfémek töltéscsapdázó hatása

Az irodalomban számos feljegyzést találunk arról, hogy már előállítottak különböző nemesfém/titán-dioxid kompozitokat [4-6]. W. Cui és kutatótársai Pt-TiO₂ kompozitokkal foglalkoztak, melyek jobb fotokatalitikus aktivitást és hidrogén fejlesztő képességet mutattak, mint a TiO₂. Más kompozitok mellett sikeresen vizsgáltak egy szol-gél módszerrel előállított platina/titán-dioxid katalizátort, mely 28-szor jobb fotokatalitikus aktivitással rendelkezett (ugyanolyan körülmények között), mint a nem módosított félvezető [12]. Ugyanakkor vizsgálták már a titán-dioxid olyan kompozitjait is, melyek aranyat vagy ezüstöt tartalmaztak [13]. A kapott eredmények itt is arra világítanak rá, hogy a nemesfém jelenléte növelte a TiO₂ fotokatalitikus aktivitását.

A nemesfémekkel módosított TiO₂ egy másik alkalmazási területe a vízből történő fotokatalitikus hidrogénfejlesztés [6-8]. A hidrogén tág felhasználási spektrumának köszönhetően az egyik legismertebb/legfontosabb kémiai elem. A vegyipar számára nélkülözhetetlen anyag, mivel az ammónia termelésnek az alapját képezi, mindemellett az élelmiszeriparban is szükség van hidrogénre, például a margarin gyártásánál. A legfontosabb alkalmazási területe azonban az energetikai szektorban található, ahol a fosszilis tüzelőanyagok esetleges helyettesítését is biztosíthatja, környezetbarát és nagyon jó hatásfokú energiahordozóként, üzemanyagként.

A nemesfémekkel módosított titán-dioxid vízből történő hidrogénfejlesztése tehát egy olyan módszer, mely költséghatékonyan alkalmazható lehet a közeljövőben. A TiO₂ felületén jelenlévő arany és platina nanorészecskék nagyban elősegítik a hidrogénfejlesztés végbemenetelét, megnövelve annak hatásfokát. Mivel a titán-dioxid magában nem alkalmas a hidrogén fotokatalitikus fejlesztésére, szükséges a nemesfémek jelenléte. Ha egy fotokatalizátort fénnel világítunk meg egy elektron-lyuk pár keletkezik. Ha a lyuk kapcsolatba lép a vízben oldott szerves vegyülettel (lyukcsapdával), akkor oxidálja azt, valamint egyidejűleg a hidrogén ionokat az elektronok redukálják, így molekuláris hidrogén keletkezik [14].

Az irodalomban több feljegyzést is találunk arról, hogy milyen módszerekkel állítottak elő hidrogént fotokatalizátorok segítségével. Hidrogén fejlesztésre használható az Au/TiO₂ fotokatalizátor metanol áldozati reagens jelenlétében [15]. Azon kutatók, akik ezzel foglalkoztak arra törekedtek, hogy a melléktermékként keletkező szén-monoxidot eltávolítsák a rendszerből. Sikeresen előállítottak H₂-t, megállapítva, hogy a katalizátorok hidrogénfejlesztő képességét nagyban befolyásolja a titán-dioxidon elhelyezkedő arany nanorészecskék mérete (minél kisebb

az arany nanorészecske mérete, annál jobb aktivitást mutat a hidrogénfejlesztésre) [15]. Puskelova és munkatársai etanol-víz keverékéből állítottak elő hidrogént $\text{TiO}_2\text{-Pt}$ aerogél segítségével [16]. Ezen kutatás is megerősítette, hogy a legjobb H_2 fejlesztő képességet az a katalizátor érte el, melyen a maximum 1 % és a legkisebb (5.75 nm) platina nanorészecske helyezkedik el. Ugyancsak hidrogén állítható elő metanol-víz keverékéből titán-dioxid és réz nanorészecske kompozitok segítségével. S. Xu és társai négy különböző típusú $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ kompozitot állított elő eltérő módszerekkel (*in-situ* szol-gél, vizes impregnálás, a Cu só a kémiai redukciójával és fotokémiai úton történő leválasztásos *in situ* módszerrel). A különböző módszerekkel előállított kompozitok közül a legjobb eredményeket a hidrogénfejlesztésre az a fotokatalizátor mutatta, melyet a réz kémiai redukciójával állítottak elő [17].

Számos közleményszól a titán-dioxid módosításáról nemesfémekkel (pl. Pt-TiO_2 fotoredukciós módszerrel [18], $\text{TiO}_2\text{-Au}$ [19]), azonban az általunk tanulmányozott szakirodalomban minden esetben csak egy fém/nemesfémeket vittek fel a félvezető felületére, egyetlen esetben sem talákoztunk olyan publikációval amely tárgyalná, hogy milyen hatása van két- vagy több nemesfém összetevővel történő módosításnak. Munkám során ezért az irodalomból megismert két „legígéretesebb” nemesfémeket (arany, platina) egyszerre vittem a félvezető felületére, vizsgálva a szerkezeti és fotokatalitikus hatásfokokban bekövetkező változásokat.

2. Célkitűzések

Kísérleteim során a célkitűzéseim közé tartozott különböző új (arany, platina és titán-dioxid tartalmú) fotokatalizátor kompozitok előállítása. Munkám során figyelembe vettem az Au és Pt leválasztási sorrendjét, mely során impregnálás és *in-situ* módszereket alkalmaztam. Kutatásom újító jellege, hogy a kompozit egyidejűleg két nemesfémeket és egy félvezetőt tartalmaz, melyek vizsgálata a szakirodalomban is jelenleg hiányos.

Továbbá célul tűztem ki az előállított anyagok fotokatalitikus aktivitásának és a hidrogénfejlesztő képességének a felderítését UV fény jelenlétében. Emellett az előállított anyagok szerkezeti és morfológiai tulajdonságait is tanulmányoztuk, különböző szerkezetvizsgálati módszerek segítségével.

3. Kísérleti eszközök és felhasznált anyagok

3.1 Kísérletek során felhasznált anyagok

Munkám során a következő anyagokat használtam fel a fotokatalizátor kompozitok előállítására: Aeroxide P25 TiO_2 „referencia” fotokatalizátor (89 % anatázt és 11 % rutilt tartalmazó titán-dioxid-későbbiekben P25-nek rövidítve), $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich), H_2PtCl_6 (Merck), trinátrium-citrát ($\text{Na}_3\text{C}_3\text{H}_5\text{O}(\text{COO})_3$, Alfa-Aesar), nátrium-borohidrid (NaBH_4 , Merck) és ultraszűrt víz. A fotokatalitikus aktivitás és a hidrogén fejlesztő képesség tanulmányozásához gyógyszeralapanyag tisztaságú, kristályos oxálsavból készült oldatot (5 mmol/L és 50 mmol/L) alkalmaztam.

3.2 Kísérletek során felhasznált eszközök és módszerek

3.2.1 Fotokatalitikus aktivitás meghatározása

Egy 150 mL-es főzőpohárban előkészítettünk 50 mg fotokatalizátor és 50 mL 5 mmol/L-es oxálsav oldat szuszpenzióját (1 g/L szuszpenzió töménység). Ezt folytonos kevertetés mellett, két órán keresztül UV fénnel ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, $3 \times 60 \text{ W}$) világítottuk meg. Az első egy órában 10 percenként, a második órában 20 percenként vettünk körülbelül 1,5-2 mL mintát. A kivett mintákat 2 percig, 13000 fordulat/perc-es sebességgel centrifugáltuk (a szilárd kompozit szemcsék eltávolításának érdekében), majd nagy hatékonyságú folyadékkromatográf (HPLC) segítségével lemértük az oxálsav koncentrációváltozását.

3.2.2 Fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képesség felmérése

A kísérleteim eredményeként kapott anyagok hidrogénfejlesztő képességét ugyancsak oxálsav oldat (50 mM)-fotokatalizátor szuszpenzió (1 g/L szuszpenziótöménység) segítségével

határoztuk meg. A kísérlet során a rendszert 10×365 nm UV lámpával ($\lambda_{\max} = 365$ nm) világítottuk meg. Folyamatos nitrogén buborékoltatást (50 mL/perc) biztosítottuk annak érdekében, hogy oxigénmentes környezetet biztosítsunk. Az állandó hőmérséklet (25 °C) fenntartása érdekében a reaktor köpenyében desztillált vizet keringtettünk, mely egy termosztáthoz volt kapcsolva. A kísérlet időtartama 2 óra volt. Az első egy órában 10 percenként, a második órában 20 percenként mértük a hidrogén fejlődés mennyiségét a reaktorhoz csatolt gázkromatográffal.

3.3 Az előállított katalizátorok szerkezeti jellemzésére valamint a fotokatalitikus aktivitás felmérésére használt műszerek

3.3.1 Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópiával (Scanning Electron Microscopy-SEM) a vizsgálandó minta morfológiáját térképezhetjük fel. A vizsgálat során a minta felületét egy vékony elektronnyalábbal végigpásztázzuk, ezek a nagy energiájú elektronok elnyelődnek/diffraktálódnak/áthatolnak a mintán, melynek következtében másodlagos elektronok lépnek ki, melyeket egy detektor érzékeli, így képet kapunk a minta felszínének morfológiájáról.

A munkám során előállított kompozitokat egy két elektronforrással rendelkező, nagy vákuumban működtetett, EDT (energiadsziperzív) detektorral felszerelt *FEI Quanta 3D FEG* készülékkel végeztük. A mintákat előzetesen kétoldalú szénszalagra vittük fel.

3.3.2 Transzmissziós elektronmikroszkópia

A transzmissziós elektronmikroszkóp (Transmission Electron Microscope-TEM) segítségével ugyancsak a morfológiai tulajdonságokat lehet felderíteni. Az eljárás alapelve, hogy az elektronnyaláb, mely „megvilágítja” a vizsgált anyagot nagy feszültséggel (100-300 kV) felgyorsított elektronokat tartalmaz. Ezek az elektronok áthaladnak a mintán. Az eltérített elektronokat le lehet vetíteni egy fluoreszkáló képernyőre, így képet kaphatunk a minta morfológiájáról és méretéről.

Kísérleteim során előállított kompozitok morfológiai jellemzése egy 100 kV-os gyorsító feszültséggel működő *Philips CM-10* készülékkel történt. A méréshez fotokatalizátorokat előzetesen vízben szuszpendáltam, ultrahangoztam (5 percig) és réz mintatartóra (ún. grid-re) vittem fel.

3.3.3 Röntgendiffrakció

A röntgendiffrakciót (X-ray Diffraction-XRD) a kristályos anyagok jellemzésére alkalmazzák. Működésének lényege a röntgen fotonok kristálysíkon való elhajlásában és interferenciájában rejlik. A porröntgen segítségével meghatározható a vizsgált anyag kristályszerkezete, meg lehet különböztetni az eltérő kristályfázisokat, továbbá ezek részaránya is kiszámítható, illetve az egyes részecskék mérete is felbecsülhető a Scherrer egyenlet segítségével [20].

A röntgendiffrakciós méréseimet egy *Shimadzu 6000* diffraktométerrel, Cu- K_{α} sugárzású műszerrel végeztük ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), amely egy grafit monokromátorral volt felszerelve.

3.3.4 Nagyhatékonyságú folyadék- és gázkromatográfia

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography-HPLC) egy műszeres analitikai vizsgálati módszer, mely által különböző vegyületeket lehet szétválasztani és azonosítani. A műszer legfontosabb részét az állófázis képezi, mely általában egy töltetes oszlop. Ezen halad át a mozgófázis. A mozgófázisban jelen levő komponensek más és más ideig és intenzitással lépnek kölcsönhatásba az állófázissal. Így történik meg az elválasztás, melynek során a mérendő komponensek különböző időben érnek el a detektorig.

A gázkromatográfia (Gas Chromatography-GC) ugyancsak egy analitikai módszer, mely illékony, termikusan stabil szerves és szervesetlen vegyületek elválasztására alkalmazható. A mozgófázis (vívógáz) gáz halmazállapotú, míg az állófázis lehet szilárd vagy folyékony halmazállapotú. A folyadék kromatográfiás eljárással ellentétben, az inert vívógáz nem lép reakcióba a mintával. A gázkromatográfiában a mintát a mintaadagolóba való juttatás után elpárologtatjuk. Működés közben folyamatosan áramlik a vívógáz, amely a gázhalmazállapotú

komponenseket átjuttatja az oszlopon (kolonnán), ahol végbemegy az elválasztás. Végző lépésként pedig a komponensek eljutnak a detektorhoz az állófázzissal történő kölcsönhatásuk erősségének fordított sorrendjében.

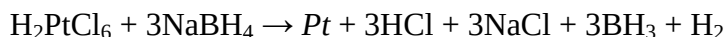
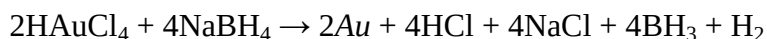
A folyadékkromatográfiás vizsgálatokat egy Merck-Hitachi D-7000 típusú, L-4250 UV-VIS detektorral ellátott kromatográffal végeztem, ahol a hurok térfogata 20 μL , a használt kromatográfiás oszlop pedig Grom Resin ZH típusú töltettel rendelkezett. Az eluens 0,06 % kénsav vizes oldata, melynek áramlási sebessége 0,8 mL/perc.

A gázkromatográfiás méréseket egy Hewlett Packard 5890 típusú gázkromatográffal végeztem el.

4. Kísérleti rész

4.1 A fotokatalizátor kompozitok előállítása

Munkám során három típusú kompozitot állítottam elő. Mindhárom esetben a végtermék 99 tömeg % TiO_2 -ot tartalmazott, míg a maradék 1 tömeg%-ot a nemesfém nanorészecskék képviselték. Kísérleteimet a kémiai redukcióra alapoztam. A nemesfém nanorészecskék a következő reakciók alapján keletkeztek:

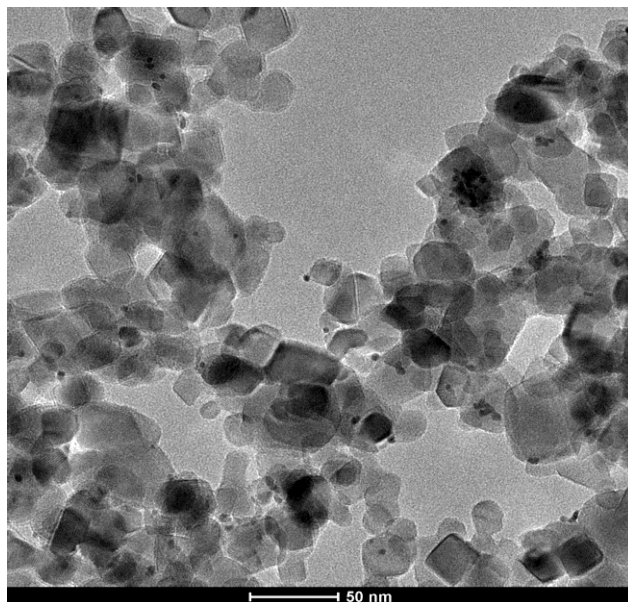


Az előállított kompozitok három csoportba sorolhatók:

1. Az első csoportba az **impregnálással** készült kompozitok tartoznak. Ebben az esetben elvégeztem a nemesfémek redukálását, majd a nanorészecskéket tartalmazó kolloid oldatba szuszpendáltam a P25-öt. Ezzel az eljárással 3 különböző kompozitot állítottam elő.

Az első kompozitot Au/Pt-TiO_2 -nak neveztem el és összetételében 99 tömeg% TiO_2 , 0,5 tömeg% Au és 0,5 tömeg% Pt volt. A szintézis a következő lépésekből állt: egy Berzelius-pohárba folyamatos keverés mellett kimértem 53,07 mL ultraszűrt vizet, 7,75 mL Na-citrát oldatot ($0,63 \cdot 10^{-4}$ mol/L), 1 mL HAuCl_4 oldatot (12,7 mmol/L) és 1,23 mL frissen elkészített NaBH_4 oldatot (0,15 mol/L). 10 percet kevertem, majd fél órát melegítettem, hogy elbomoljon az el nem reagált NaBH_4 . A melegítést kikapcsoltam, majd folyamatos keverés mellett hozzáadtam 1,07 mL H_2PtCl_6 oldatot ($1,1873 \cdot 10^{-2}$ mol/L) és 1,23 mL NaBH_4 frissen elkészített oldatát (0,15 mol/L). Ezt követően további fél órát kevertettem, majd hozzáadtam 495 mg P25-öt. A következő lépésben az elegyet 10 percet kezeltem ultrahangos kádban, majd a szuszpenziót 12 órát szárítottam Petri-csészében, 40 °C-on majd a megszáradt anyagot centrifugálás általi mosásnak vettem alá (3×15 perc, 4400 fordulat/perc). Végül újból kiszárítottam a kompozitot 12 órán keresztül, 40°C-on.

A második kompozitnak a $Pt/Au-TiO_2$ nevet adtam, mely ugyancsak 99 tömeg% TiO_2 -t, 0,5 tömeg% Au-t és 0,5 tömeg% Pt-t tartalmazott. Ennek az anyagnak az előállítása hasonló volt az $Au/Pt-TiO_2$ szintéziséhez, csupán abban tért el, hogy először a platinát redukáltam, majd utána az aranyat, felcserélve a prekursorok hozzáadási sorrendjét.

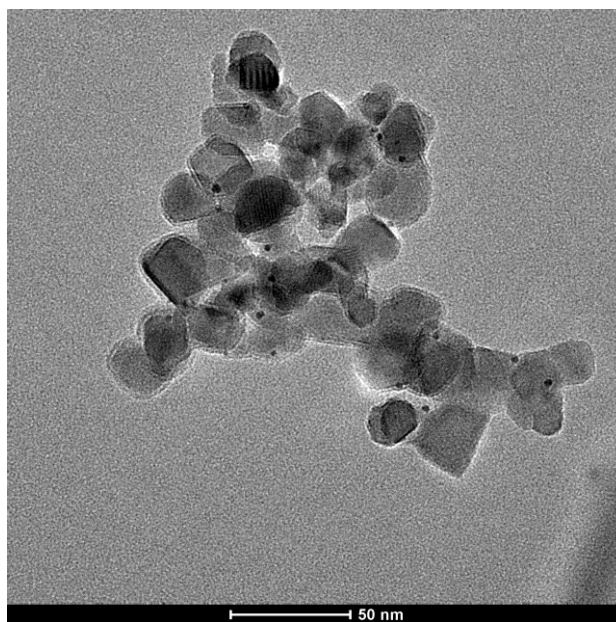


2. ábra: $Pt/Au-TiO_2$ TEM felvétele

A harmadik előállított kompozitot $Au-Pt-TiO_2$ -nak neveztem el és szintén 99 tömeg% TiO_2 -t, 0,5 tömeg% Au-t és 0,5 tömeg% Pt tartalmazott. Ennek a szintézisnek a során is hasonlóan jártam el, mint az előzőekben, csupán a $HAuCl_4$ és H_2PtCl_6 oldatokat egyidejűleg jutattam a reakciókeverékbe. Következésképpen egy Berzelius-pohárba folyamatos keverés mellett kimértem 106,14 mL ultraszűrt vizet, 15,5 mL Na-citrát oldatot ($0,63 \cdot 10^{-4}$ mol/L), 1 mL $HAuCl_4$ (12,7 mmol/L) és 1,07 mL H_2PtCl_6 ($1,1873 \cdot 10^{-2}$ mol/L) oldat elegyét és 2,46 mL $NaBH_4$ frissen elkészített oldatát. Fél óra keverés után hozzáadtam 495 mg P25-öt, majd 10 percet kezeltem ultrahangos kádban. Ezt követően 12 órát szárítottam 40 °C-on, centrifugálós mosásnak vetettem alá (3×15 perc, 4400 fordulat/perc), végül újból szárítottam 12 órán keresztül, 40 °C-on.

2. A második csoportot az ***in-situ* redukcióval** készült minták alkotják. Ennek a szintézis módszerneknek a lényege, hogy a szintézis elején szuszpendáltam a P25-öt vízben, majd abban folytattam a nemesfémek redukálását. Ebben a csoportban is három kompozitot állítottam elő.

Az első *in-situ* fotokatalizátort $\text{TiO}_2\text{-Au/Pt}$ -nak neveztem el, melynek tartalma 99 tömeg % TiO_2 , 0,5 tömeg% Au és tömeg 0,5% Pt volt. Előállításánál egy Berzelius-pohárba kimértem 53,07 mL ultraszűrt vizet és 495 mg P25-öt. Ezt ultrahangos kádban kezeltem 10 percig, majd folyamatos keverés mellett hozzáadtam a szuszpenzióhoz 7,75 mL Na-citrát oldatot ($0,63 \cdot 10^{-4}$ mol/L), 1 mL HAuCl_4 oldatot (12,7 mmol/L) és 1,23 mL NaBH_4 frissen elkészített oldatát. 10 percet hagytam folytonos keverés mellett, majd fél órán keresztül melegítettem. Miután kikapcsoltam a melegítést hozzáadtam 1,07 mL H_2PtCl_6 oldatot ($1,18 \cdot 10^{-2}$ mol/L) és 1,23 mL NaBH_4 frissen elkészített oldatát (0,15 mol/L). Fél órát kevertem, majd 40 °C-on szárítottam 12 órát. Végül centrifugáltam (3×15 perc 4400 fordulat/perc), mostam és újból szárítottam 12 órát 40 °C-on.



3. ábra: $\text{TiO}_2\text{-Au/Pt}$ TEM felvétele

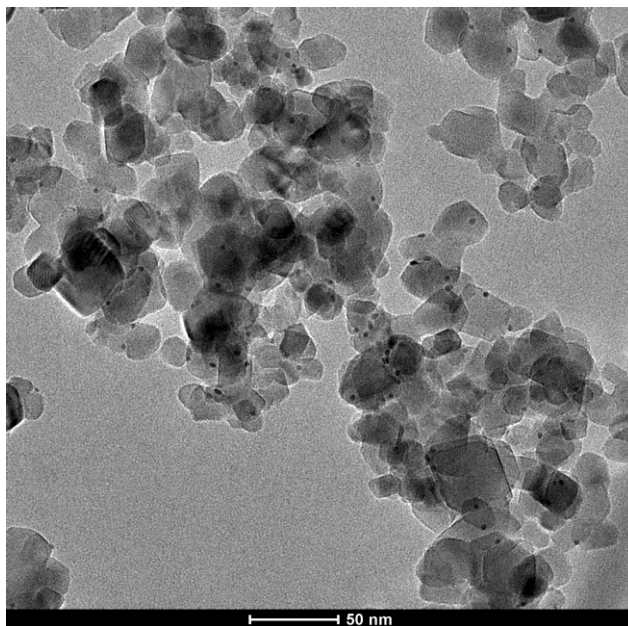
A második kompozit a $\text{TiO}_2\text{-Pt/Au}$ nevet kapta, összetétele szintén 99 tömeg% TiO_2 , 0,5 tömeg% Au és 0,5 tömeg% Pt volt. Ennek az anyagnak az előállítása az előzőhöz hasonló volt, csupán abban tért el, hogy először a platinát redukáltam, majd utána az aranyat, felcserélve a prekursorok hozzáadási sorrendjét.

A harmadik minta előállítása hasonló volt az első csoport utolsó kompozitjához és $\text{TiO}_2\text{-Au-Pt}$ -nak neveztem el, mely 99 tömeg% TiO_2 -t, 0,5 tömeg% Au és 0,5 tömeg% Pt-t foglalt magába. A szintézis a következő képpen nézett ki: egy Berzelius-pohárba kimértem 106,14 mL ultraszűrt vizet és 495 mg P25-öt, majd ultrahangos kádban kezeltem 10 percet. Folyamatos

keverés mellett hozzáadtam a szuszpenzióhoz 15,5 mL Na-citrát oldatot ($0,63 \cdot 10^{-4}$ mol/L), 1 mL HAuCl_4 (12,7 mmol/L) és 1,07 mL H_2PtCl_6 ($1,1873 \cdot 10^{-2}$ mol/L) oldat elegyét és 2,46 mL frissen elkészített NaBH_4 oldatot (0,15 mol/L). Ezt követően fél órát kevertettem, majd 12 órán át szárítottam 40 °C-on. Végül centrifugálásos mosásnak vettem alá (3×15 perc 4400 fordulat/perc) és újból szárítottam 12 órán keresztül 40°C-on.

3. Az utolsó csoportba a referencia kompozitokat soroltam, melyeket ugyancsak *in situ* módszerrel állítottam elő. Ide két katalizátor sorolható: az első referencia minta 99 tömeg % TiO_2 -t és 1 tömeg % Au-t tartalmazott és a TiO_2 -Au nevet kapta. Előállításakor egy Berzelius-pohárba kimértem 53,07 mL ultraszűrt vizet és 495 mg P25-öt, amit 10 percen keresztül kezeltem ultrahangos kádban. Ehhez a szuszpenzióhoz folyamatos keverés mellett hozzáadtam 7,75 mL Na-citrát oldatot ($0,63 \cdot 10^{-4}$ mol/L), 2 mL HAuCl_4 (12,7 mmol/L) és 1,23 mL NaBH_4 frissen elkészített oldatát (0,15 mol/L). Ezt fél órán át kevertem, majd 12 órán keresztül szárítottam 40 °C-on. Következő lépésben centrifugális mosást hajtottam végre (3×15 perc, 4400 fordulat/perc), végül pedig újból szárítottam 12 órán át, 40°C-on.

A második referencia mintának a TiO_2 -Pt nevet adtam, és 99% titán-dioxidot és 1% platínát tartalmazott. Előállítása ugyanaz a módszer szerint történt, mint az előzőnek, csak a 2 mL HAuCl_4 helyett 2,14 mL H_2PtCl_6 -ot adtam ($1,1873 \cdot 10^{-2}$ mol/L) a reakcióelegyhez.



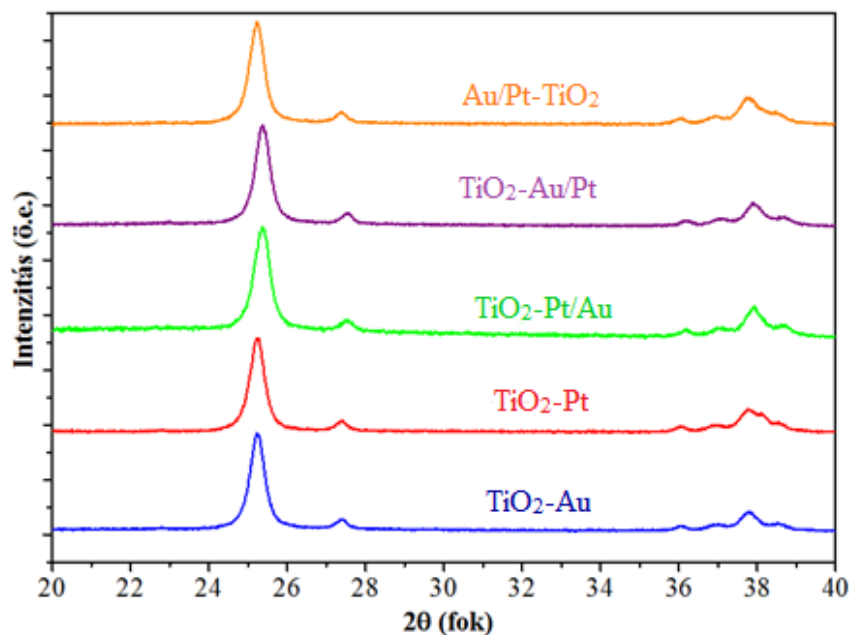
4. ábra: TiO_2 -Pt TEM felvétele

5. A kompozitok anyagszerkezeti morfológiai vizsgálata

Az előállított anyagok szerkezeti és kristálytani jellemzésére röntgen diffraktometriás méréseket végeztünk. A morfológiai sajátságok meghatározására transzmissziós- és pásztázó elektronmikroszkópot használtunk.

5.1 Szerkezeti és kristályani jellemzés

A röntgendiffraktometriás méréseket annak érdekében végeztük el, hogy megállapítsuk a titán-dioxid részecskeméretét és kristályszerkezetét.



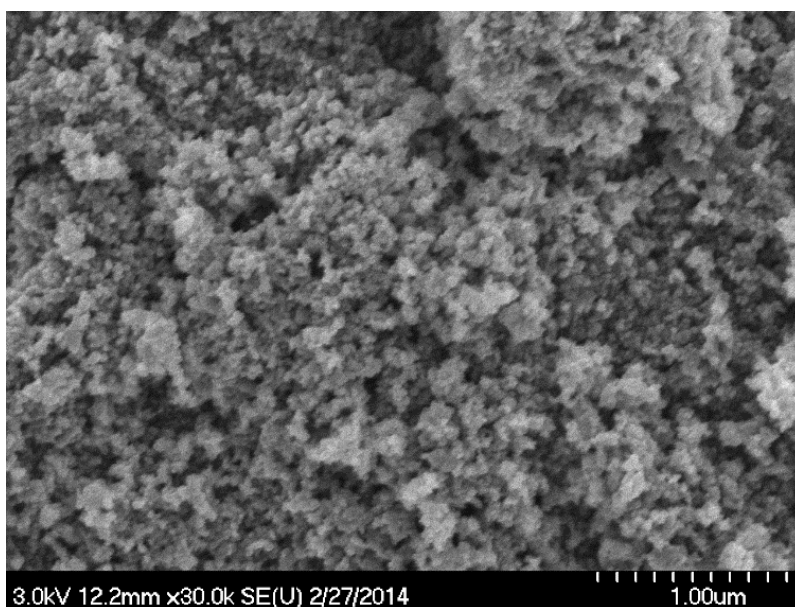
5. ábra: Különböző kompozitok röntgendiffraktogramja

Az 5. ábrán különböző kompozitok röntgendiffraktogramja található. A P25-ön elhelyezkedő arany és platina nanorészecskék nem befolyásolták annak részecskeméretét, illetve kristályszerkezetét. A titán-dioxid részecskemérete tehát a nemesfémek jelenlététől függetlenül 25-30 nm körüli. Kristályszerkezete is változatlan, fellelhetőek az anatáz és a rutil reflexiók. A kristályfázisok aránya a P25 értékével egyenlő, tehát 89 % anatáz és 11 % rutil található meg a

mintákban. Az arany és a platina reflexiói nem figyelhetők meg az 5. ábrán, mivel a nemesfémek összességében csupán 1%-ban vannak jelen a TiO_2 felületén [21].

5.2 Morfológiai sajátosságok meghatározása

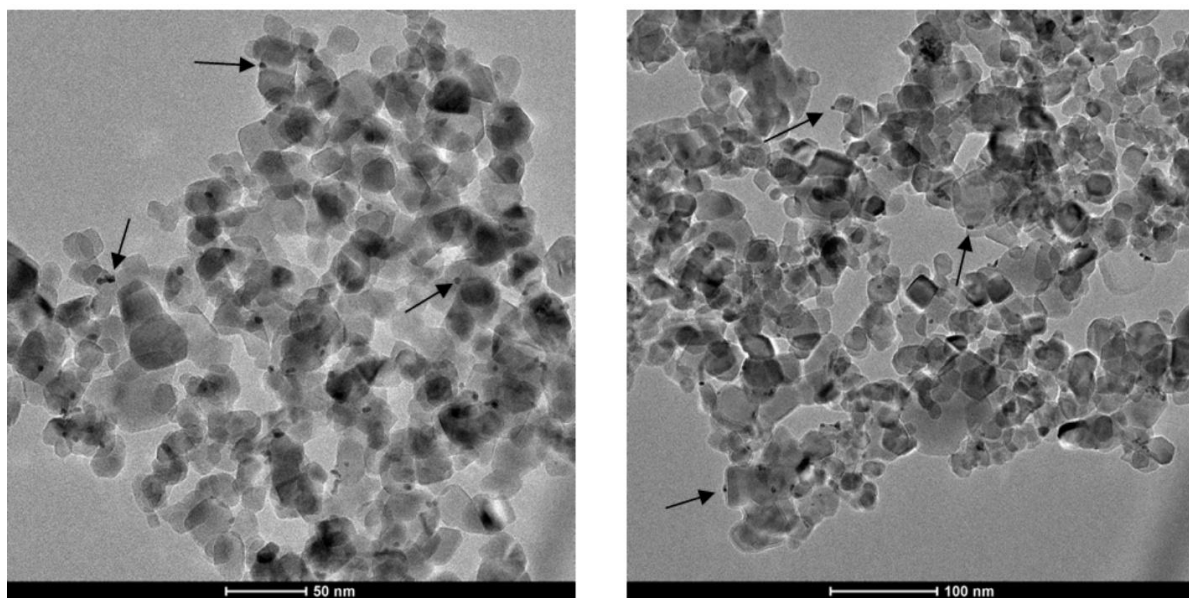
A pásztázó elektronmikroszkóppal készített képeken nem lelhetőek fel az arany vagy a platina nanorészecskék. A titán-dioxid részecskéknél nincsen különleges alakjuk, és méretük kb. 20-40 nm. Több mintáról is készítettünk SEM felvételeket, azonban nem találtunk eltérést a különböző módszerekkel előállított fotokatalizátorok között.



6. ábra: Au/Pt- TiO_2 SEM felvétele

A transzmissziós elektronmikroszkóppal elkészített felvételekről már több információt kaphattunk. A TEM felvételeken már látszanak a nemesfém nanorészecskék, azonban nem lehet megkülönböztetni az aranyat és a platinát. Lényeges méretbeli különbség észlelhető a nemesfémek és a félvezető oxid között. A Pt és Au nanorészecskék kb 1-4 nm-esek, míg a TiO_2 mérete 20-40 nm. A titán-dioxidnak nincs meghatározott alakja, a felvételeken a részecskék szélei adott esetben lekerekítettek, emellett megtalálhatóak poliéderek és gömb alakú részecskék is. Az arany és a platina kristallitok kis gömbök, melyek véletlenszerűen helyezkednek el a TiO_2 -on. Ugyanúgy mint a SEM felvételeknél a TEM felvételek sem mutattak különbséget a

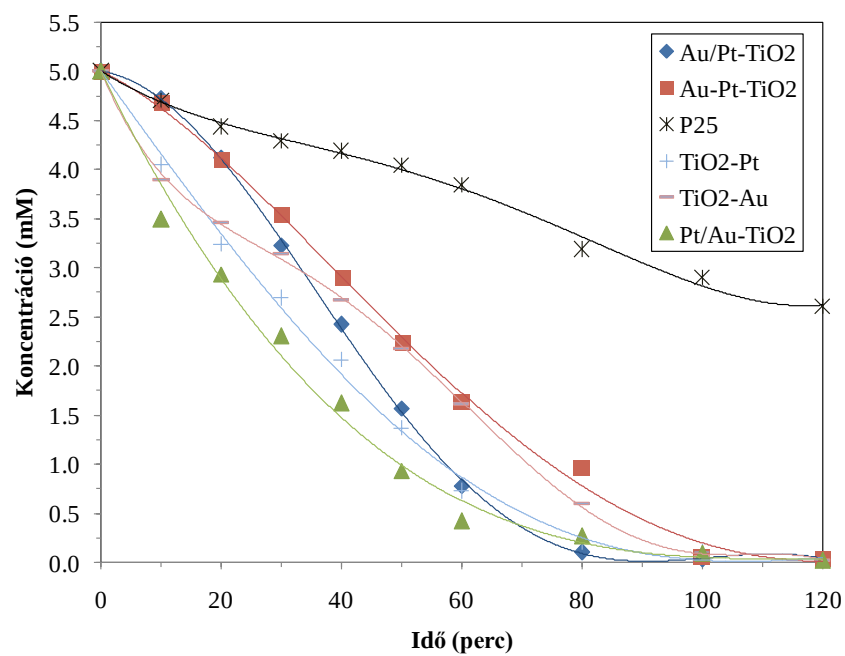
minták között. Összességében elmondható, hogy a platina és arany nanorészecskék megtalálhatóak a titán-dioxid felületén, viszont nem lehet megkülönböztetni őket.



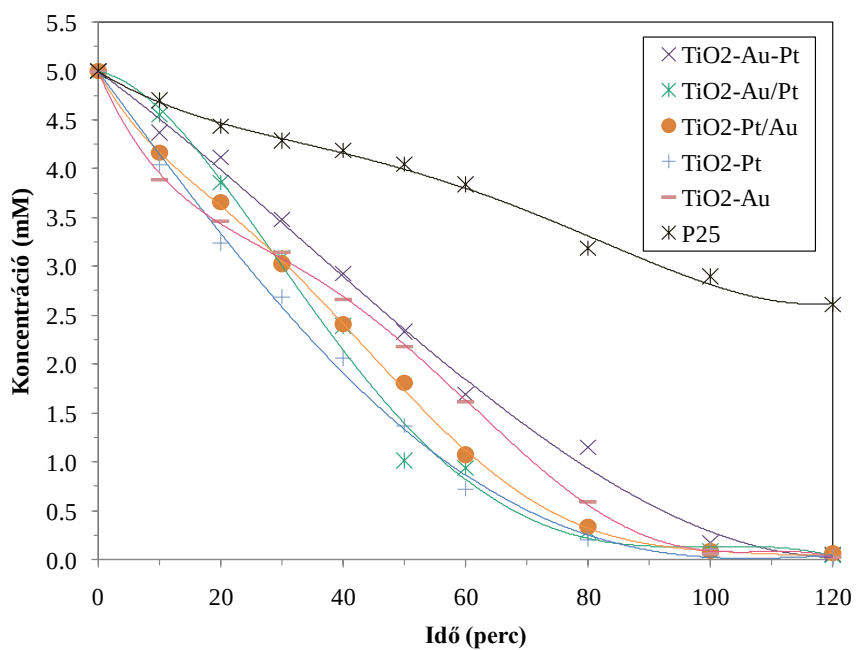
7. ábra: Kompozitok TEM felvételei (a nyilak a feltételezett Au vagy Pt részecskékre mutatnak)

6. Fotokatalitikus bontások kiértékelése

A fotokatalitikus aktivitás meghatározását a 3.2.1-es fejezetben tárgyalt kísérleti körülmények között végeztük el.



8.a ábra: Impregnálással készült minták bomlásgörbéje oxálsavra



8.b ábra: *In situ* redukcióval készült minták bomlásgörbéje oxálsavra

Mivel dolgozatomban 8 darab kompozitot vizsgáltunk, ezért két részre osztottuk őket. A 8.a ábrán az impregnálással készült minták, míg a 8.b ábrán az *in situ* kompozitok láthatók. Mind a két diagramon feltüntettük a referencia katalizátorok bomlásgörbéjét is. Jól látszik, hogy a kompozitok sikeresen lebontották az oxálsavat a két órás kísérlet végére, míg a P25 csak kb. 50%-s konverziót ért el ugyanannyi idő alatt. Az impregnálással készült fotokatalizátorok közül az Au/Pt-TiO₂ bizonyult a legeredményesebbnek, mivel az első óra végére már több mint 90 %-os konverziót ért el. Kevésbé aktívnak bizonyult az Au-Pt-TiO₂ kompozit, viszont a második óra végére már ez is elbontotta a reaktorba vitt oxálsav mennyiséget. Az *in-situ* redukcióval készült minták közül a TiO₂-Au/Pt mutatta a legjobb aktivitást. Ez a kompozit, mint a 8.b ábrán is látszik háromnegyed óra elteltével már 1 mM alá bontotta a vizsgált szerves anyagot. A legkevésbé mutatkozott aktívnak a TiO₂-Au referencia katalizátor. Mindamellett, hogy az első egy órában csak a felére csökkentette az oxálsav koncentrációját a második óra végére már ez is teljesen elbontotta.

Minta neve	Kezdeti reakciósebesség (mM/perc)	Bontási hatásfok egy óra elteltével (%)
Au/Pt-TiO ₂	0,089	97,9
Pt/Au-TiO ₂	0,124	91,5
Au-Pt-TiO ₂	0,078	80,4
TiO ₂ -Au/Pt	0,083	94,3
TiO ₂ -Au-Pt	0,084	77,1
TiO ₂ -Pt/Au	0,119	93,2
TiO ₂ -Au	0,093	67,6
TiO ₂ -Pt	0,998	85,5
P25	0,035	23,2

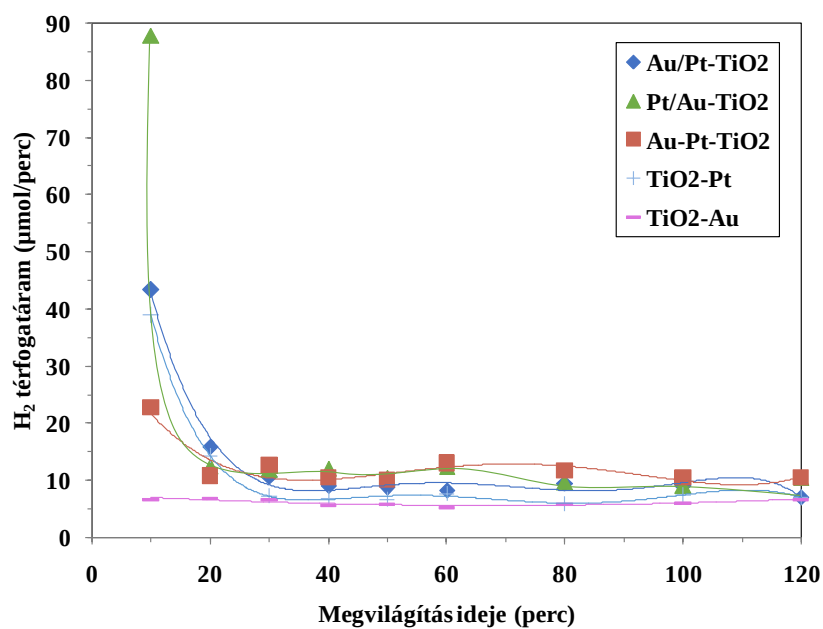
1. táblázat: A kompozitok kezdeti reakciósebessége és bontási hatásfoka

A fenti táblázat ábrázolja az oxálsav elbomlásának a kezdeti reakciósebességét a különböző minták esetében. A legnagyobb kezdeti reakciósebességet a TiO₂-Pt mutatta (0,998 mM/perc), míg a leglassabban a Au-Pt-TiO₂ (0,078 mM/perc) bontott. A P25 itt is eltérő eredményt mutat (0,035 mM/perc), mivel annak a bomlási sebessége az összes kompozitnál

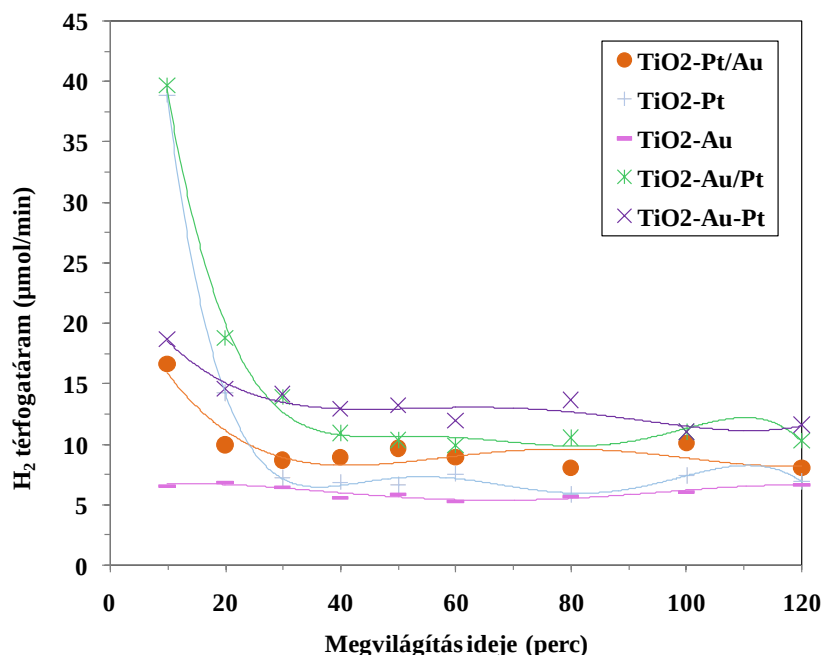
kisebb, sőt kompozitok közül a legkisebb reakciósebességgel rendelkezőkhöz képest is fele akkora sebességgel bont. Az általam előállított fotokatalizátorok a két órás kísérlet végére mind 99% fölötti bontási hatásfokot mutattak, más szóval szinte teljes mértékben végbe ment a mineralizáció. Ezért az 1. táblázatban nem a két órás kísérlet végén észlelt hatásfokot mutattuk be, hanem az egy óra alatt bekövetkező konverziót. A táblázatból jól látható, hogy a legkiválóbb hatásfokkal az Au/Pt-TiO₂ rendelkezik (97,9%). A kompozitok közül a legkisebb oxálsav mennyiséget aTiO₂-Au bontotta le (67,6%) egy óra elteltével. Az ipari TiO₂ ebben az esetben is messze elmarad a kompozitoktól. Egy óra elteltével a konverziója csupán 23,2%, míg a második óra végére is csak 47,9%. Így elmondható, hogy mindegyik kompozit az első egy óra végére több mint kétszer (van amelyik háromszor is) olyan jó hatásfokkal rendelkezik, mint az Aeroxide P25.

7. A fotokatalitikus hidrogénfejlesztés vizsgálata

A kutatásom során előállított fotokatalizátor kompozitok hidrogén fejlesztő képességét a 3.2.2 fejezetben tárgyalt körülmények között vizsgáltuk. Ugyancsak két részre osztottuk a kompozitokat az alapján, hogy a TiO_2 -t mikor szuszpendáltuk.



9.a ábra: Impregnálással készült minták hidrogén fejlődésének sebesség változása



9.b ábra: *In situ* redukcióval készült minták hidrogén fejlődésének sebesség változása

Hasonlóan a fotokatalitikus aktivitást tárgyaló részhez, ennél a fejezetnél is két részre osztottuk a mintákat. A 9.a ábrán található az impregnálással készült minták hidrogénfejlődésének a sebesség változása, míg a 9.b ábrán az *in situ* kompozitoké.

A mérési eredmények azt bizonyítják, hogy a hidrogén fejlesztés is sikeres ezeken a kompozitokon. Mind a két ábrán található kiugró adat az első 10-20 percben, amire egyelőre még keressük a pontos magyarázatot. Az első 10-20 perc elteltével a minták körülbelül ugyanakkora hidrogén térfogatárral rendelkeznek (5-15 μmol/perc). Az impregnálással készült kompozitok közül a legmagasabb értéket a Pt/Au-TiO₂ mutatta. Ez az anyag az első érték után is tartja a szintet a többi kompozittal (10-12 μmol/perc). A legkisebb hidrogén fejlődési értéket az Au/Pt-TiO₂ (7-9 μmol/perc) mutatta, mindamellett, hogy a kezdeti értékek nem a legkisebbek. Az *in situ* minták közül a TiO₂-Au/Pt mutatta a legjobb eredményeket, mely a magas kezdeti térfogatáram után is tartotta a magas értékeket (10-18 μmol/perc). A legkisebb hidrogén fejlesztési hatásfokot a TiO₂-Pt/Au mutatta, melynek az első értéke volt egyedül nagyobb (kb. 16 μmol/perc), a többi érték ugyan azon a szinten maradt (7-10 μmol/perc). Az összes kompozit közül legkisebb hatásfokkal fejlesztett H₂-t a TiO₂-Au referencia katalizátor.

8. Összefoglaló

A kutatásom kezdetekor felvázolt célkitűzéseimet sikeresen teljesítettem. Az előállított kompozit fotokatalizátorokat sikeresen jellemeztem szerkezeti és morfológiai szempontból, fényt derítve a kulcsfontosságú tulajdonságaikra. Mindezek után sikeresen megvizsgáltam a fotokatalitikus aktivitásukat UV megvilágítás mellett oxálsavra. Az eredmények bizonyították, hogy a fotokatalizátorok jobb aktivitást mutatnak nemesfémekkel alkotott kompozitban, mint a tiszta Aeroxide P25. Szinte minden nemesfém tartalmú katalizátorom teljes mértékben elbontotta az oxálsavat két óra alatt. Megállapítottam, hogy melyik katalizátor bizonyult a leghatékonyabbnak (Au/Pt-TiO₂-impregnált, TiO₂-Au/Pt-*in situ*), viszont ennek az okára még keressük a választ. Továbbá a kompozitok hidrogénfejlesztő képességüket is feltártam. Ugyanúgy oxálsavat használtam ú.n. áldozati reagensnek és szintén meghatároztam a legjobb hidrogén fejlesztő kompozitot (Pt/Au-TiO₂-impregnált, TiO₂-Au/Pt-*in situ*).

További kutatási célom ugyancsak kompozit fotokatalizátorok előállítása más módszerrel is (pl. hidrotermális úton). Ugyanakkor tervezem a titán-dioxid helyett más félvezető (pl. WO₃) oxid kompozitba vitelét az arannyal és platínával.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani dr. Kovács Gábor tudományos segédmunkatársnak és dr. Bolla Csaba egyetemi adjunktusnak és a téma vezetéséért és a rengeteg segítségért, amit munkám során kaptam tőlük. Ugyanakkor köszönet jár dr. Pap Zsolt tudományos segédmunkatársnak a tudományos és gyakorlati tanácsaiért, ötleteiért.

Külön köszönöm még a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatika Kar, Műszaki és Anyagtudományi Intézetének, valamint az Alkalmazott és Környezetkémiai Tanszék munkatársainak a segítségüket és hozzájárulásukat, mert rengeteg mérést és kísérletet náluk végezhettem el.

Irodalomjegyzék

- [1] Bagi Lajos: A titán-dioxid részecskeméretének hatása a fotokatalitikus aktivitásra különböző módszerekkel előállított titán-dioxid/szén nanocső kompozitokban (*diplomamunka, Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar*).
- [2] Kmetykó Ákos: Nemesfémekkel módosított TiO₂ fotokatalizátorok alkalmazása UV-fotokatalitikus tesztekben valamint hidrogén fejlesztésére (*diplomamunka, Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar*).
- [3] Koch S., Sztrókay K.: Ásványtan, II. Kötet, 3. kiadás, Nemzeti Tankönyvkiadó Budapest (1986), 582
- [4] J. F. Montoya, J. A. Velásquez, P. Salvador: The direct–indirect kinetic model in photocatalysis: A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions (*Applied Catalysis B: Environmental* 88 (2009) 50–58)
- [5] E. A. Kozlova, T. P. Korobkina, A. V. Vorontsov: Overall water splitting over Pt/TiO₂ catalyst with Ce³⁺/Ce⁴⁺ shuttle charge transfer system (*International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 138–146).
- [6] G. Chiarello, L. Forni, E. Selli: Photocatalytic hydrogen production by liquid- and gas-phase reforming of CH₃OH over flame-made TiO₂ and Au/TiO₂ (*Catalysis Today* 144 (2009) 69–74).
- [7] G. Chiarello, M. H. Aguirre, E. Selli: Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO₂ (*Journal of Catalysis* 273 (2010) 182–190).
- [8] Francisco Alonso, Paola Riente, Francisco Rodriguez-Reinoso, Javier Ruiz-Martinez, Antonio Sepulveda-Escribano, Miguel Yus: Platinum nanoparticles supported on titania as an efficient hydrogen-transfer catalyst (*Journal of Catalysis* 260 (2008) 113–118)
- [9] M. C. Hidalgo, J. J. Murcia, J. A. Navío, G. Colón: Photodeposition of gold on titanium dioxide for photocatalytic phenol oxidation (*Applied Catalysis A: General* 397 (2011) 112–120)

- [10] É. Karácsanyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L. C. Pop, G. Kovács, V. Coşoveanu, 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).
- [11] Zs. Pap, É. Karácsanyi, L. Baia, L. C. Pop, V. Danciu, K. Hernádi, K. Mogyorósi, A. Dombi: $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}/\text{MWCNT}$ compositematerials for photocatalytic hydrogen production: Advantages and draw-backs (*Physica Status Solidi B*, 12 (2012)2592–2595).
- [12] W. Cui, L. Feng, C. Xu, S. Lu, F. Qiu: Hydrogen production by photocatalytic decomposition of methanol gas on Pt/TiO_2 nano-film (*Catalysis Communications* 5 (2004) 533–536).
- [13] K. Mogyorósi, Á. Kmetykó, N. Czirbus, G. Veréb, P. Sipos, A. Dombi: 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 Catalysis Letters* 98(2009)215–225).
- [14] N. Strataki, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, P. Lianos: Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol–water mixtures using a $\text{Pt}-\text{CdS}-\text{TiO}_2$ photocatalyst (*Catalysis Today* 151 (2010) 53–57)
- [15] F. W. Chang, H. Y. Yu, L. S. Roselin, H. C. Yang: Production of hydrogen via partial oxidation of methanol over Au/TiO_2 catalysts (*Applied Catalysis A: General* 290 (2005) 138–147).
- [16] J. Puskelova, L. Baia, A. Vulpoi, M. Baia, M. Antoniadou, V. Dracopoulos, E. Stathatos, G. Kovács, Zs. Pap, V. Danciu, P. Lianos: Photocatalytic hydrogen production using TiO_2 –Pt aerogels (*Chemical Engineering Journal* 242 (2014) 96–101).
- [17] S. Xu, J. Ng, X. Zhang, H. Bai, D. D. Sun: Fabrication and comparison of highly efficient Cu incorporated TiO_2 photocatalyst for hydrogen generation from water (*International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5254–5261).
- [18] Yuexiang Li, Yanzhao Xie, Shaoqin Peng, Gongxuan Lu, Shuben Li: Photocatalytic hydrogen generation in the presence of chloroacetic acids over Pt/TiO_2 (*Chemosphere* 63 (2006) 1312–1318)
- [19] François Moreau, Geoffrey C. Bond: Preparation and reactivation of Au/TiO_2 catalysts (*Catalysis Today* 122 (2007) 260–265)

[20] N. Balázs, K. Mogyorósi, D. F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos: The effect of particleshape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition (*Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 356–362).

[21] G. Veréb, Z. Ambrus, Zs. Pap, A. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. Mogyorósi: Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water (*Applied Catalysis A: General* 417– 418 (2012) 26– 36)