



XXXII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia (OTDK)

Veszprém, 2015. április 9-11.

TiO₂ alapú nanokristályok hidrotermális szintézise és fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

Szerzők:

Kedves Zsolt

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Szerves anyagok kémiaja és technológiája, kőolaj- és szénkémia szak, IV. év

Saszet Kata

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Szerves anyagok kémiaja és technológiája, kőolaj- és szénkémia szak, II. év

Témavezetők:

dr. Kovács Gábor tudományos segédmunkatárs,

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

dr. Csavdári Alexandra, mérnök, egyetemi docens,

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

Veszprém 2015

Tartalomjegyzék

1. Bevezető.....	3
1.1. A titán-dioxid és előállítása	4
1.2. Heterogén fotokatalízis.....	5
1.3. TiO ₂ fotokatalitikus aktivitása	7
2. Céltkítűzés	9
3. Anyagok és módszerek.....	10
3.1. Felhasznált anyagok	10
3.2. Anyagszerkezeti vizsgálatok	10
3.2.1. Röntgendiffrakció (XRD)	10
3.2.2. Elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM, SEM)	10
3.3. Fotokatalitikus aktivitás meghatározása.....	11
3.3.1. Nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia.....	12
4. Kísérleti eredmények bemutatása.....	13
4.1. Szintézis.....	13
4.2. Az TiO ₂ nanokristályok morfológiai és anyagszerkezeti jellemzése	14
4.2.1. Kristályfázis és méret meghatározás	14
4.2.2. Kristályszerkezet és morfológiai vizsgálatok.....	16
4.3. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata.....	18
5. Összefoglaló.....	22
Köszönetnyilvánítás.....	23
Irodalomjegyzék	24

1. Bevezető

Települések és a mezőgazdaságok működése ma már olyan tisztítószerre, peszticidekre, gyógyszeres kezelésekre tart igényt melyeknek ipari előállítása komoly mennyiségű szerves hulladékkal jár. Ezen szerves mikroszennyezők már kisebb koncentrációban ($\mu\text{g/L}$ tartományban) is veszélyt jelentenek a vízi és szárazföldi élővilágra, rákkeltőek és felhalmozódnak a vizekben (1. táblázat). A szerves anyagok, mint pl. fenol, poliklórozott bifenilek, kőolajszármazékok, herbicidek stb. biológiai úton nem/nehezen elbonthatóak vagy elpusztítják az elbontásukra használt mikroorganizmusokat, ezért olyan technológiák fejlesztésén dolgoznak, illetve olyanokat alkalmaznak, melyek hatékonyak és nem károsak a közvetlen környezetre [1].

1. táblázat Fenol toxicitása [Amresco material safety data sheet]

Toxicitás algákra	Toxicitás halakra	¹ LD ₅₀ Szájon át	² LD ₅₀ Bőrön át	² LC ₅₀ Belélegezve
³ EC ₅₀ = 150 mg/L 96 h	LC ₅₀ 5 - 12 mg/L Pisztráng (<i>Oncorhynchus mykiss</i>) 96 h LC ₅₀ = 23,88 mg/L Kékkopoltyús (<i>Lepomis macrochirus</i>) 96 h	317 mg/kg (patkány)	525 mg/kg (patkány) 630 mg/kg (nyúl)	316 mg/m ³ (patkány) 4 h

A környezetünk tisztítására az egyik legígéretesebb módszer a fotokatalitikus oxidáció, ami a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik típusa. Az oxidációs eljárások mechanizmusa hasonló, reaktív szabadgyököket képeznek melyek (pl. szuperoxid-gyökion melyből perhidroxil- és hidroxil-gyökök keletkeznek [2]) a lebontandó szerves szennyezővel kölcsönhatásba lépve újabb szabadgyököket generálhatnak. Az említett eljárások előnyei között megemlíthető, hogy kis energia befektetéssel üzemeltethetőek, az oxidáció hatásfokát nagymértékben megemelik és számos vegyülettel szemben hatékonyan alkalmazhatóak.

¹LD₅₀= Halálos dózis, ami a tesztelt alanyok 50%-át elpusztítja

²LC₅₀= Halálos koncentráció, ami a tesztelt alanyok 50%-át elpusztítja

³EC₅₀= Megadja azt a koncentrációt, amely a maximális hatás 50%-át hozza létre

1.1.A titán-dioxid és előállítása

A titán-dioxid (TiO_2) egy n típusú félvezető, egyik legelterjedtebb fotokatalizátor, toxicitása elhanyagolható (emberre és egyéb élőlényekre egyaránt) és nem utolsó sorban gazdaságos, a földkéregben aránylag nagy mennyiségben található ($\sim 0.68\%$). Fotokatalizátorként történő alkalmazása mellett szól, hogy fotostabilis, a vegyérték és vezetési sávok energiaszintjeinek helyzete- kedvezőbbek más félvezetőhöz képest, kémiai és fotokorrózióknak ellenálló. A TiO_2 -ot fotoelektrokémiai folyamatokban elsőként Fujishima és Honda vizsgálták [3].

A TiO_2 környezetvédelmi kutatások szempontjából nagyon fontos, mivel a környezet (vizünk és levegőnk) tisztításában felhasználható, mint katalizátor/fotokatalizátor [4]. A félvezető a mindennapokban is egyre népszerűbb. A TiO_2 -ot ma már felhasználják festékek adalékanyagaként, valamint öntisztító, önsterilizáló felületek kialakításában melyeknek a működési alapelve a fotokatalízisen alapul.

TiO_2 fotokatalizátor előállítására ma már számos szintézismódszer ismert, mint pl szolvotermális [5], hidrotermális [6], szol-gél módszer [7, 8], lánghidrolízises [6;9]. Az irodalomban olyan titán-dioxid termékekkel találkozunk leginkább, amelyeket titán-alkoxidokból vagy a titán-kloridból kiindulva, szabályozott körülmények között végzett hidrolízissel állítanak elő [5, 6, 9-16]. Az alkalmazott reakcióközeg általában víz [6] vagy alkohol-víz elegy [5], ami a prekursor reakciópartnere is lehet egyben [17].

Egy kanadai kutatócsoport, Cao-Thang Dinh és munkatársai, egyszerű szolvotermális kristályosítással próbálkozva, monodiszperz és monokristályos TiO_2 nanorészecskéket állítottak elő. A szintézis során különböző alakú titán-dioxidot sikerült előállítani (pl. rombusz, gömb, téglalap). A különböző kristály alakokat a megfelelő reagensek (oleil-amin és olajsav) arányainak változtatásával befolyásolták [5].

Szol-gél szintézissel és hidrotermális kristályosítással Li-Heng Kao és munkatársai titán-dioxid nanocsöveket illetve nanorudakat állítottak elő. Azt tapasztalták, hogy alacsony hőmérsékletű hidrotermális eljárás során nanorudak képződnek, melyeknek aggregációja nagyobb méretű TiO_2 rudakat és lemezeket eredményez [6].

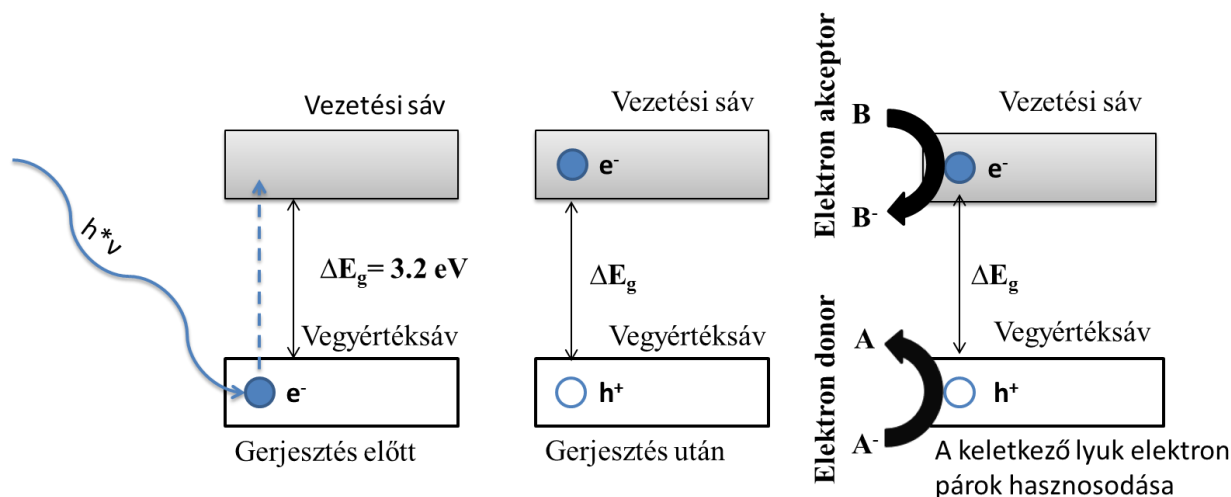
Lánghidrolízises eljárással Balázs Nándor és munkatársai előállítottak gömb és poliéder alakú titán-dioxidot. Kutatások során a minták fotokatalitikus aktivitását lemérték fenolra és metanolra gázfázisban. Az eredmények feldolgozásából arra a következtetésre jutottak, hogy a nanorészecskék alakja befolyásolja a fotokatalitikus aktivitást [9].

1.2.Heterogén fotokatalízis

Általánosan tekintve, heterogén fotokatalízisnek hívjuk azt a folyamat együttest, amelyek félvezető részecskék jelenlétében játszódnak le fénnel való megvilágítás során. A módszer elve, hogy egy szilárd félvezető megfelelő energiájú elektromágneses sugárzás hatására gerjesztődik. A gerjesztett állapotban lévő félvezető felületén redox folyamatok mehetnek végbe a keletkezett töltéshordozó párokkal (elektron-lyuk). Ilyen módon a szerves szennyezők széles spektruma oxidálható, esetenként mineralizálható, végül a katalizátor újabb tisztítási folyamatban felhasználható [18].

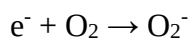
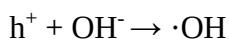
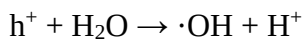
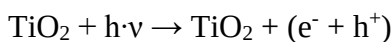
Kvantummechanikai megfontolások alapján bizonyítható, hogy adott kristályszerkezetben található elektronok energiája csak egy meghatározott intervallumrendszerbe eső értékeket vehet fel. Ezt az intervallumrendszert sáv szerkezetnek nevezzük. A sáv szerkezet modelljét három sáv építi fel: vegyértéksáv, vezetési sáv és tiltott sáv. Vegyértéksávnak nevezzük a legnagyobb energiájú sávot, amelyben az elektron még kötött az atomhoz. A vezetési sávban, ami szintén nagy energiával rendelkezik, az elektronok szabadon mozoghatnak az egész kristályban. A két sávot egy úgynevezett tiltott sáv választja el egymástól, melyben az elektronállapotok tiltottak. A tiltott sáv szélessége megfelel annak az energiának, amit egy elektronnal minimálisan közölni kell ahhoz, hogy a kötött állapotból vezetési sávba lépjen [19] (1. ábra).

A katalizátor aktiválása az elektromágneses sugárzás elnyelésének pillanatában valósul meg. A fotonok energiájának meg kell haladnia a tiltott sáv szélességet, azaz a katalizátor vegyértéksáv- és vezetési sáv energiaszintjének a különbségét ($E = h\nu \geq \Delta E$, ez 3.2 eV TiO_2 anatóz esetében, ami pl. 390 nm alatti hullámhosszúságú megvilágítást jelent [2]). Gerjesztés hatására egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba lép át, melynek a következménye, hogy a vegyértéksávban kialakul egy elektronhiányos hely, úgynevezett lyuk (h^+). A vegyértéksáv ez által az elektron akceptor, míg a vezetési sáv az elektron donor szerepet tölti be. Amennyiben a gerjesztett állapotú katalizátor felületén van olyan elektron donor vagy elektron akceptor molekula, amely képes felvenni vagy leadni elektront úgy, hogy a tiltott sáv energiája fedezze az átalakulás energiaszükségletét, akkor ez redox átalakulások sorozatát indítja el. Ezt a folyamatot mutatja be az 1. ábra. [2].



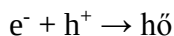
1. ábra A fotokatalizátorok működési elve

Vizes közegben lejátszódó elektronátmenettel járó reakciók a következők:



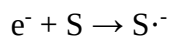
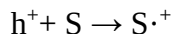
A reakciólépésben képződő gyökök reagálnak az átalakítandó/lebontandó anyaggal (szerves szennyeződéssel). A szakirodalomban a leggyakrabban használt modellvegyület a fenol és klórozott származékai, szalicilsav, oxálsav festékmolekulák (metilnarancs, metilénkék) acetaldehid stb.[20, 21]. A modellvegyületek széles spektrumával szemben hatékonynak bizonyult a titán-dioxidon alkalmazott heterogén fotokatalitikus eljárás, mely folyamatban ezek az anyagok teljesen vagy részlegesen elbomlottak [21, 22].

A keletkező elektron – lyuk párok más reakciókban is részt vehetnek. Amennyiben nem hasznosulnak a keletkező töltéshordozók, akkor rekombinálódhatnak, amely folyamat során hő szabadul fel. A rekombinációs folyamatok ilyen módon csökkentik a katalizátor hatásfokát.



A rekombináció valószínűségét csökkentik az elektrondonor és elektronakceptor molekulák, vagy éppen olyan kompozitokat hozunk létre, amelyek segítenek a töltésszétválasztásban, pl. elvezetik a keletkezett elektronokat. Ilyen kompozitokat már készítettek szén nanocsővel [23], arany, platina nanorészecskékkel [24] stb. A katalizátoron adszorbeálódott szerves anyagok (S)

redoxi sajátosságoktól függően mind a fotogenerált elektronnal, mind a lyukakkal kölcsönhatásba léphetnek:

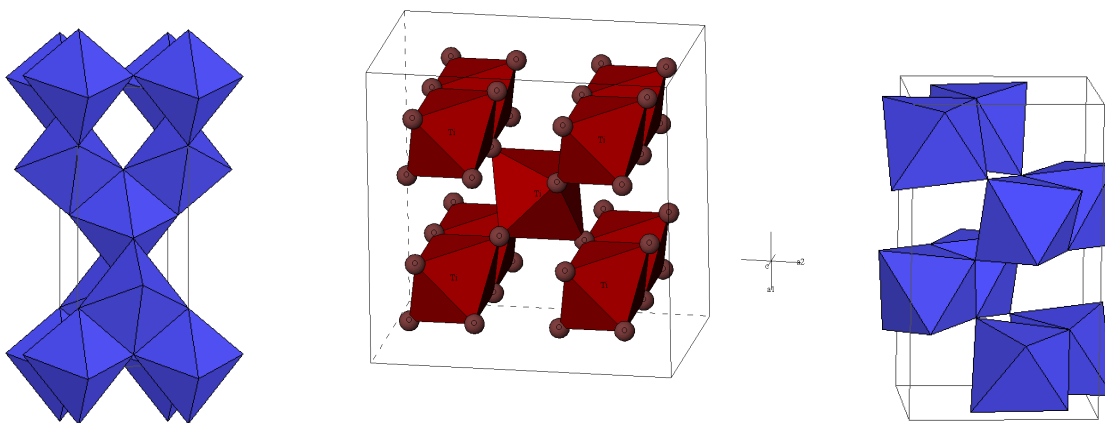


Ebben az esetben a szerves anyag lebomlási folyamatát, a képződött gyökök indítják el majd ezek további reakciólépésekben vesznek részt [2].

1.3. TiO_2 fotokatalitikus aktivitása

A TiO_2 fotokatalitikus aktivitása, fizikai és kémiai tulajdonsága függ a katalizátor részecskeméretétől, a részecske alakjától, kristályosság mértékétől és a kristályfázisától. A TiO_2 esetében három kristályfázis képződhet:

- anatáz: tetragonális, az oktaéderek négy közös éllel kapcsolódnak egymáshoz. [10, 11]
- rutil: a legstabilabb kristályszerkezet, tetragonális rácsú, ebben az oktaéderek két közös éllel kapcsolódnak egymáshoz.[12, 13]
- brookit: rombos, az oktaéderek három közös éllel kapcsolódnak egymáshoz. [14, 15]



2.ábra A TiO_2 kristályfázisai [19;25]

a) Anatáz

b) Rutil

c) Brookit

Az alkalmazott titán-dioxid amorf fázisát fotokatalitikusan inaktívnak találták, ezt az amorf szerkezet felületén és tömbi fázisában egyaránt bekövetkező gyors elektron – lyuk rekombinációjával magyarázható. A TiO_2 módosulatai közül termodinamikailag a legstabilisabb a rutil fázis, ennek következtében a másik két kristályfázis rutilizálódik a hőkezelés során [26]. Fotokatalitikus célú vizsgálatok esetében általában anatázt és rutilt (illetve ezek keverékét)

használnak, mert a brookit előállítása jelenleg költséges és körülményes. Az anatáz esetében a „széles” tiltott energiasáv miatt (3.2 eV) nagyobb energiájú UV megvilágításra van szükség, hogy gerjesztett állapotba kerüljön s ezzel fotokatalitikus szempontból aktívvá váljon. Ennek ellenére a szakirodalom és saját tapasztalataink szerint az anatáz fotokatalitikus szempontból jóval aktívabb a rutilnál, valószínűleg a nagyobb kvantumhasznosítási tényező miatt. [26, 27]

Az aktivitás teljesítményének növelése érdekében egy másik lehetőség, hogy a keletkező nanokristályok fajlagos felületét és alakját módosítják. A szintézismódszerek vagy a szintézisparaméterek változtatásával különböző formájú és méretű nanorészecskéket kapunk. Továbbiakban hőkezeléssel fokozhatjuk a teljesítményét a katalizátornak [28, 29].

2. Célkitűzés

A kutatásunk célja, hogy új TiO_2 fotokatalizátort állítsunk elő hidrotermális kristályosítással, melynek morfológiáját/szerkezetét sikeresen tudjuk befolyásolni és reprodukálni. Továbbá célul tűztük ki az előállított katalizátorok fotokatalitikus aktivitásának a vizsgálatát egy modell szennyezőre UV megvilágítás hatására.

Mindemellett célunk a kalcinálás, mint kristályossági fokot növelő módszer alkalmazása és ennek a fontosságának vizsgálata a fotokatalitikus aktivitásra nézve.

3. Anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok

Szintézishez felhasznált anyagok: titán-tetraklorid (TiCl_4 Sigma Aldrich 99 %), HCl – 37 %-os sósav (Scharlau), ultraszűrt víz (Millipore Milli-Q), tio-karbamid (H_2NCSNH_2 ; 98 %, Aldrich), nátrium-dodecil-szulfát (SDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ 99 %, Aldrich). Fotokatalitikus aktivitás méréseinkhez, fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, Reanal, 99 %) oldatot készítettünk, referencia katalizátornak pedig Aeroxide TiO_2 P25-öt ($\geq 99,5$ %) használtunk.

3.2. Anyagszerkezeti vizsgálatok

3.2.1. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakciót kristályos anyagok vagy porminták vizsgálatára használják (meghatározható a kristályszerkezet, fázisösszetétel illetve a részecskeméret). Kristályos anyagok azonosításához, kristályfázisok megkülönböztetéséhez a röntgensugarak szóródása, diffrakciója illetve interferálása ad információt. Bragg törvénye szerint az elhajlított (diffraktált) sugárzás helyének ismeretében, a kristályos vegyületekre jellemző rácssíktávolság meghatározható és így a kristályos anyag beazonosítható:

$$n\lambda = 2d \sin\Theta$$

ahol Θ a beesési szög, d rácssíktávolság, λ beesési sugárzás hullámhossza.

A röntgendiffrakciós mérésekhez egy Shimadzu 6000 diffraktométert használtunk, amelyik Cu-K α sugárforrással ($\lambda = 0.15406$ nm) és grafit monokromátorral volt felszerelve. A mintákat $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ szögtartományban mértük.

3.2.2. Elektronmikroszkópos vizsgálatok (TEM, SEM)

Az elektronmikroszkópokkal végzett vizsgálatok célja a különböző fotokatalizátor minták morfológiájának, méretének és elhelyezkedésének tanulmányozása.

Az elektronmikroszkóp elektronsugarat alkalmaz a felvétel során. Mivel az elektronok hullámhossza sokkal kisebb, mint a látható fényé, így az elektronmikroszkópok sokkal finomabb felbontást tesznek lehetővé, mint a fénymikroszkópok.

Az elektronmikroszkópoknak két fő változata létezik: a transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) és a pásztázó elektronmikroszkóp (SEM).

A **transzmissziós elektronmikroszkóp** az optikai mikroszkópéhoz hasonló, párhuzamos képképzés elvét használja. A nagy feszültséggel (100-300 kV) felgyorsított és kondenzor lencsék által fókuszált elektronsugárral átvilágítjuk az előzőleg megfelelően előkészített mintánkat. A mintán keresztülhaladó elektronok és a minta által szétszórt elektronok egy fluoreszkáló képernyőre vetülnek, itt fog megjelenni a mikroszkóp által készített felvétel.

A TEM felvételeket egy Philips CM10 transzmissziós elektronmikroszkóppal készítettük, az alkalmazott gyorsítófeszültség 100 kV volt. A fotokatalizátor mintáinkat hártásított réz rácstra (grid) vittük fel, vizes szuszpenzióból.

A **pásztázó elektronmikroszkóp** a pásztázás elvét alkalmazza, amely soros, pontról-pontra létrehozott képképzést jelent. Ebben az eszközben az elektronok forrása a katódos elektronágyú, melyből a kilépő elektronokat elektromos tér gyorsítja a szükséges energiára ($E_{\max} = 30 - 40 \text{ keV}$). A vékony elektronnyaláb végigpásztázza a minta felületét. Az elektronok kölcsönhatásba kerülnek a mintával, elnyelődnek és úgynevezett szekunder elektronok lépnek ki a mintából, melyeket egy detektor érzékel és továbbít a megjelenítő képernyőig. Ezért a pásztázó elektronmikroszkóp legáltalánosabban használt sajátossága az, hogy a vizsgált anyagok felszíni tulajdonságairól ad információt.

Az általunk használt pásztázó elektronmikroszkóp típusa FEI Quanta 3D FEG, 20kV gyorsító feszültséggel.

3.3.Fotokatalitikus aktivitás meghatározása

A titán-dioxid nanokristályok fotokatalitikus aktivitását fenol oldatok bontásával követtük nyomon, valamint a kísérleti körülményeket az előző tapasztalatok [21] alapján választottuk meg, és mindvégig állandóak voltak. A szuszpenzió töménysége 1 g/L, folyamatos levegőbuborékoltatás, ami a reakció oxigén-ellátását biztosítja, a kevertetés és a hűtés szintűgy. A keverőpoharas tesztek esetén nem volt szükséges a hűtés, az oxigént pedig direkt módon, a levegővel való közvetlen és folytonos kapcsolata során kapta a reakció.

A szuszpenziókat a bontás kezdete előtt egy órán keresztül sötét helyen tartottuk, folyamatos kevertetés mellett (400 fordulat/perc), hogy a szorpciós folyamatok egyensúlyba kerüljenek. Az egyensúly beálltáról úgy bizonyosodtunk meg, hogy 10, 60 és 90 perces pihentetés után összehasonlítottuk az oldatok fenol tartalmát, és nem kaptunk jelentős koncentrációbeli különbséget (< 5%). Így megállapíthattuk, hogy a fenol adszorpciója minimális [13].

A méréshez használt kísérleti berendezés a 3. ábrán látható (3 db. 60 W, fluoreszcens, alacsony nyomású, 365 nm-es emissziós maximummal rendelkező UV fénycső, 50 mL 0,5 mM-os fenol oldat 50 mg fotokatalizátorral).



3.ábra: A fotokatalitikus bontásokat végző berendezés

A fotokatalitikus bontás során az első egy órában 10 percenként, majd a második órában 20 percenként vettünk mintát a szuszpenzióból. A mintákból kiszűrtük a titán-dioxid fotokatalizátort és nagyhatékonyságú folyadék kromatográfiás módszerrel követtük nyomon a bomlás előrehaladását. Mindemellett minden mérés alkalmával a kezdeti és az egy órás adszorpció utáni koncentrációt is lemértük HPLC-vel.

3.3.1. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia

A folyadékkromatográfia ma elterjedten alkalmazott változata a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). A módszer megnövekedett hatékonyságát az állófázis (oszlop) töltelékének nagyon apró szemcsemérete, és a nagy fajlagos felülete eredményezi. Az apró szemcsék igen tömören helyezkednek el a kolonnában, így nő annak áramlási ellenállása és a mozgófázis áramoltatása csak nagy nyomás alatt, dugattyús folyadékpumpák segítségével lehetséges.

A kromatográfiás módszerek lehetővé teszik egy minta komponenseinek elválasztását egymástól. A mozgófázisba (eluens) kevert mintaelegyet állandó mozgásban tartva, összetevői az állófázissal való kölcsönhatásuk különböző mértéke miatt megfelelő idő után elkülönülnek egymástól.

Ha detektor által adott jelet idő függvényében ábrázoljuk, a minta összetevőit képviselő csúcssorozatot fogunk kapni (kromatogramm). A kromatogramról leolvashatóak a retenciósidők, amelyek alapján azonosítani tudjuk a minta összetételét. Ugyanakkor a jel alatti terület integrálásával mennyiségi információt kapunk az adott komponensre.

Kísérleteink során egy állítható hullámhosszúságú detektorból (Merck-Hitachi L-4250) és egy kisnyomású gradienspumpából (Merck-Hitachi L-7100) álló kromatográfot használtunk. Az elválasztásra BST Nucleosyl C-18 oszlopot (4 mm x 250 mm) alkalmaztunk, szilikagél töltettel, metanol-víz eluenssel 35:65 térfogatarányban és a detektálást 205 nm-en végeztük.

4. Kísérleti eredmények bemutatása

4.1.Szintézis

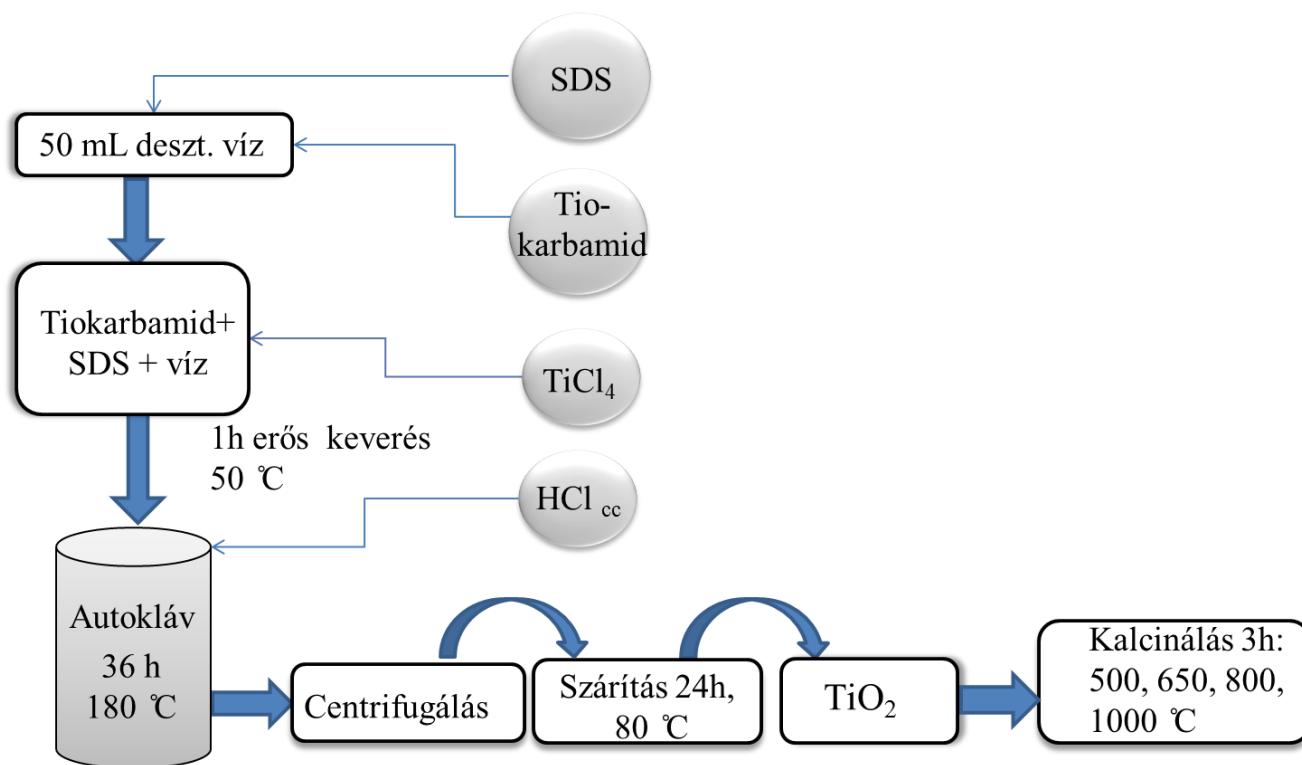
Az előállítás során első lépésként 50 mL ultraszűrt vízben feloldottunk 7 g tio-karbamidot majd 5,33 g nátrium-dodecil-szulfátot (SDS). Kevertetés mellett (700 fordulat/perc) az oldathoz csepegtettünk 1 mL prekursor (TiCl₄-ot). A rendszert 50 °C-on tartottuk 1 óráig és 500 fordulat/perces kevertetés alatt. Az utolsó negyed órában, 5 percenként 1 mL 37 %-os HCl-et csepegtettünk hozzá. Az autoklávot 60% - ig feltöltöttük az elkészített viszkózus eleggyel. Ezután egy elektromos kemencébe, 1°C/perc fűtési sebességgel 180 °C-ra hevítettük az autoklávot, majd 36 órán keresztül tartottuk ezen a hőmérsékleten. A kapott anyagot desztillált vízzel mostuk és 5000 fordulat/percen centrifugáltuk 10 percig, addig ismételve, amíg nem volt érezhető a kellemetlen kénhidrogén (H₂S) szag (a reakció egyik mellékterméke). Végül a szuszpenziót 24 órán keresztül, 80 °C-on szárítottuk.

A már kész titán-dioxid mintáink egy részét, kalcinálásnak vetettük alá. Négy különböző hőfokon kezeltük őket, 500, 650, 800 és 1000 °C-on, kerámia téglékben, 3 órán keresztül, 4 °C/perc felfűtési sebességgel, elektromos kemencében. A kalcinálás alatt a kemencét levegőárammal öblítettük, hogy a keletkező bomlástermékek eltávozhassanak. A minták 10-20 %-os tömegvesztéseget szenvedtek a művelet során.

A kalcinálás fő célja a kristályossági fok növelése volt, mivel a hidrotermális kezelés önmagában nem mindig eredményez teljes kristályosodást. A titán-dioxid nanorészecskék hő hatására (már 500 °C felett is) [16] megváltoztatják kristályfázisukat.

A leírt módszer alapján egy második mintasorozatot állítottunk elő, a minta reprodukálhatóságának ellenőrzése végett.

A szintézis nagyobb lépéseit a következő séma szemlélteti (4. ábra):



4. ábra TiO₂ hidrotermális szintézis sémája

4.2. A TiO₂ nanokristályok morfológiai és anyagszerkezeti jellemzése

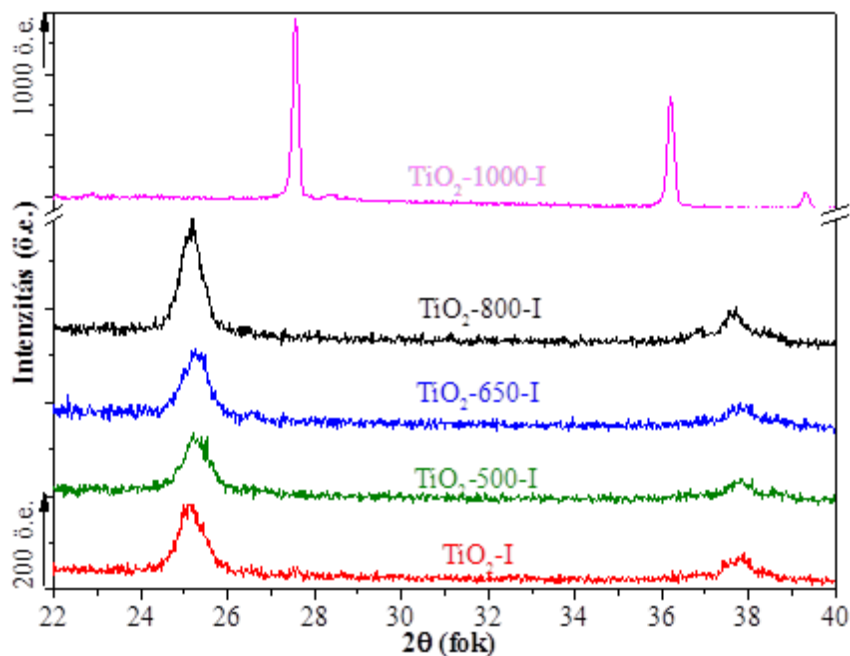
4.2.1. Kristályfázis és méret meghatározás

A minták kristályfázisait a diffraktogrammok alapján határoztuk meg. A hidrotermálisan kezelt minták és a hőkezelték esetén is, csak anatáz fázist tartalmaztak (5. ábra). Azonban az 1000 °C-on hőkezelt katalizátorban, már csak a rutil kristályfázis volt jelen, azaz teljesen rutilizálódott (5. és 6. ábra). Az anatáz részecskék mérete viszont 800 °C-os hőkezelés során a duplájára nőtt (2. táblázat). A részecskék növekedése a hőmérséklet függvényébe egy ismert folyamat mely a kristályok összeolvadásával magyarázható [6, 16]. A méreteket a Scherrer egyenlet alapján, a reflexiók félértékszélességéből számoltuk ki,

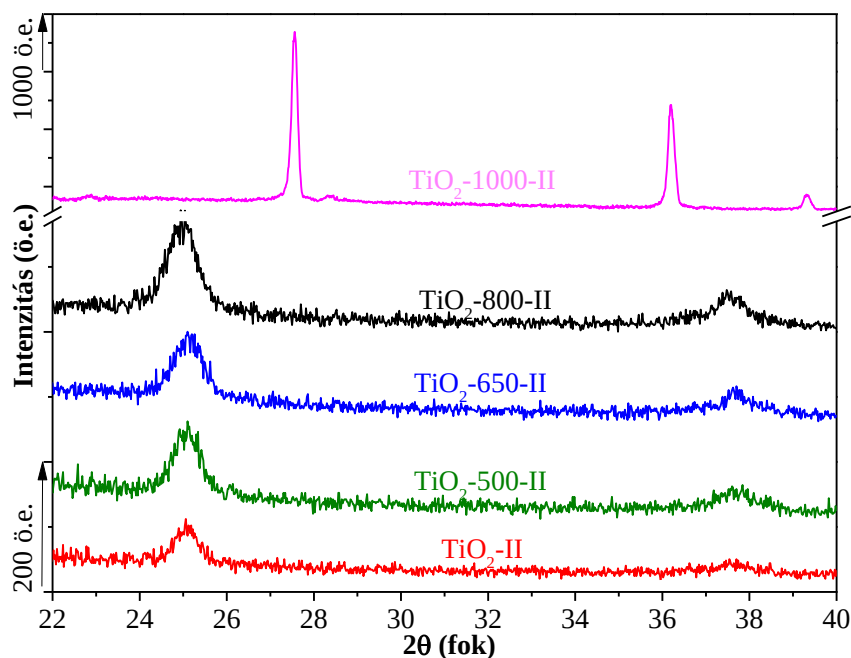
$$d = K \lambda / \beta \cos \theta$$

ahol: K az alakfüggéssel kapcsolatos állandó, λ a röntgensugárzás hullámhossza, β a csúcsfélérték szélesség, θ pedig a Bragg szög.

A 5. és 6. ábra alapján elmondhatjuk, hogy a nanokristályok kristálytanilag és méret szerint reprodukálhatóak. A minták mérete nm-es tartományban van, az értékek a 2. táblázatban megtalálhatóak.



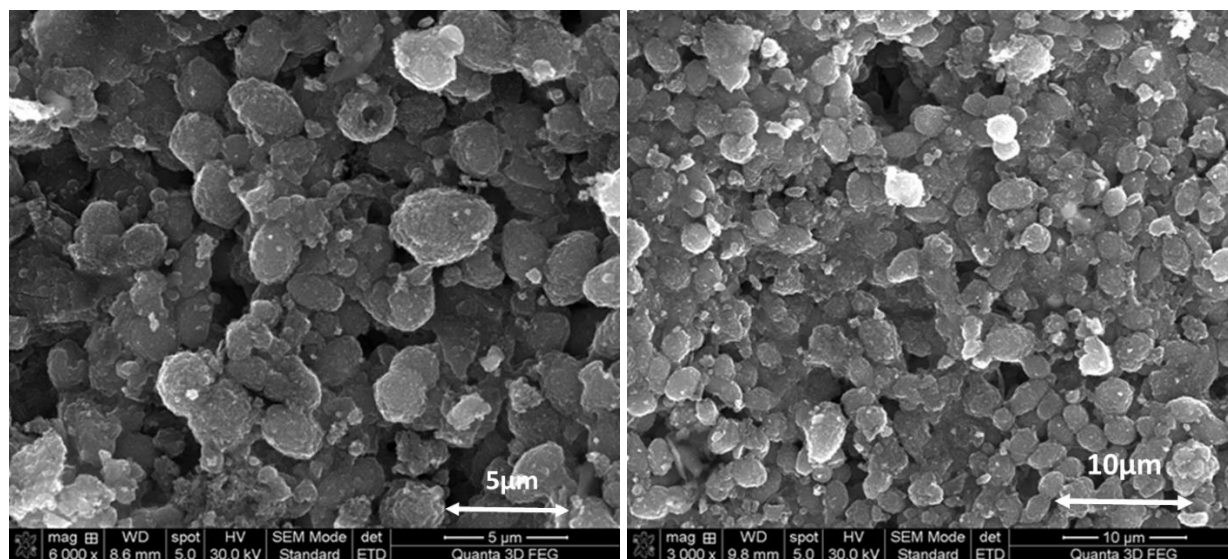
5. ábra Az első mintasorozat diffraktogramjai



6. ábra A második mintasorozat diffraktogramjai

4.2.2. Kristályszerkezet és morfológiai vizsgálatok

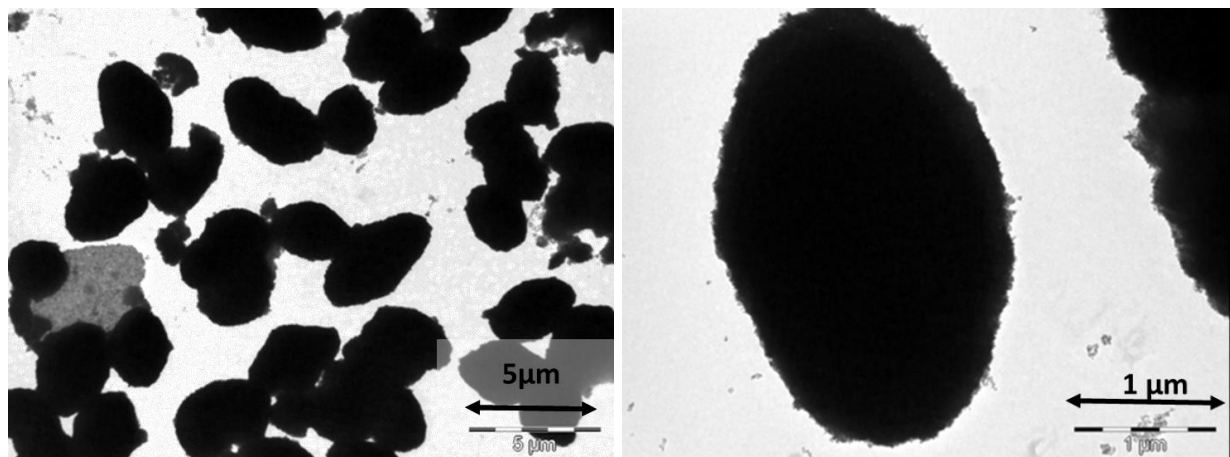
A TiO_2 hidrotermális kristályosítást követően a mintákról pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk, majd ezeket a mintákat kalcináltuk 4 különböző hőmérsékleten (500, 650, 800, 1000 °C), melyekről újra felvételeket készítettünk.



7. ábra Hidrotermálisan kristályosított TiO_2 pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

A hidrotermális kristályosítást követő felvételek alapján (7. ábra) elmondhatjuk, hogy a felületaktív anyagnak sikeres módosító hatása volt a nanokristályok morfológiájára. Monodiszperz tojásformák kristályosodtak, melyek 3 μm hosszúsággal és 1,5 μm szélességgel rendelkeznek (7. ábra).

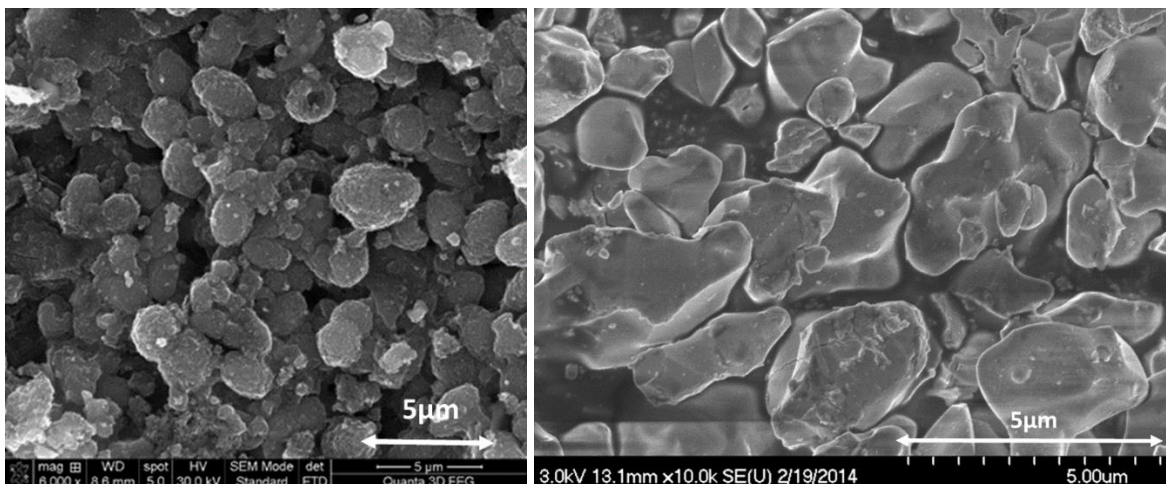
Transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeket készítettünk (8. ábra) a SEM felvételen bemutatott mintáról, így a diffraktogramok alapján számolt részecskeméretek alátámaszthatóak. A tojás alakú mikrorészecskéket nagyobb felbontásban vizsgálva, megfigyelhető, hogy polikristályos nanorészecskékből épülnek fel, melyek 15 – 20 nanométeresek.



8. ábra Hidrotermálisan kristályosított TiO_2 transzmissziós elektronmikroszkóp felvételei

Tehát elmondható a katalizátorról, hogy kétszintű kristályrendeződésű. A másodszintű kristályrendeződés a felvételeken megfigyelt tojásforma, ami monodiszperz viszont nem mondható monokristályosnak. Elsőszintű kristályrendeződés pedig a monodiszperz polikristályos nanorészecskék, melyek jelenléte megerősíthető úgy porröntgen, mint a mikroszkópos vizsgálatokból.

A $800\text{ }^\circ\text{C}$ -on kalcinált titán-dioxid SEM felvételein látható, hogy a katalizátor megtartotta az eddigi alakját. Elsőszintű kristályrendeződésnél a polikristályosság és a monodiszperzitás megmaradt, a részecskemérete az egyéni részecskéknek pedig megkétszereződött. A másodszintű kristályrendeződés (tojás alak) pedig mindvégig megmarad. A szakirodalmat tanulmányozva kiderül, hogy az anatáz kristályfázis már $400\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ -os hő hatására rutilizálódik [16, 30]. A mi esetünkben ez nem történt meg. A mi esetünkben az anatáz kristályfázis magashőmérsékletű stabilitást mutatott, egészen $800\text{ }^\circ\text{C}$ -ig. Hasonló magas hőmérsékletű stabilitást mutató katalizátorokat már állítottak elő sol-gel illetve hidrotermális módszerrel is [28, 29].



9.a) ábra TiO_2 800 °C kalcinált minta

9.b) ábra TiO_2 1000 °C kalcinált minta

SEM felvételei

Összehasonlítva a 800 °C és 1000 °C hőkezelt minták SEM felvételeit (9 a és b ábra), tisztán látható, hogy a másodszintű kristályrendeződés eltűnt, a titán-dioxid kristályossági foka megnőtt (akár 2 μm részecskék is előfordulnak) és az anatáz fázis teljesen rutilizálódott amit a diffraktogrammon is láthatunk (5. és 6. ábra). Ilyen részecskeméret mellett a Scherrer egyenlet nem alkalmazható.

4.3.A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata

A bontásokat két mintasorozaton végeztük, mindkettő tartalmazott egy “sima”, nem kalcinált fotokatalizátort, és négy kalcináltat (500, 650 800 és 1000 °C-on). Referenciaként a kereskedelembe kapható Aeroxide P25 (Evonik Industries) TiO_2 katalizátort használtuk.

A kromatogrammok alapján kapott mennyiségi információkból és a kezdeti oldatkonzentrációból kiindulva meghatároztuk a végső koncentrációt (két óra elteltével) és a reakciósebességeket. A reakciósebességek számolásánál csak az első öt mérési pontot vettük figyelembe, mivel a reakció kezdetén még nem befolyásolja a sebességet a bomlástermékek jelenléte.

2. táblázat A fotokatalitikus mérések eredményei

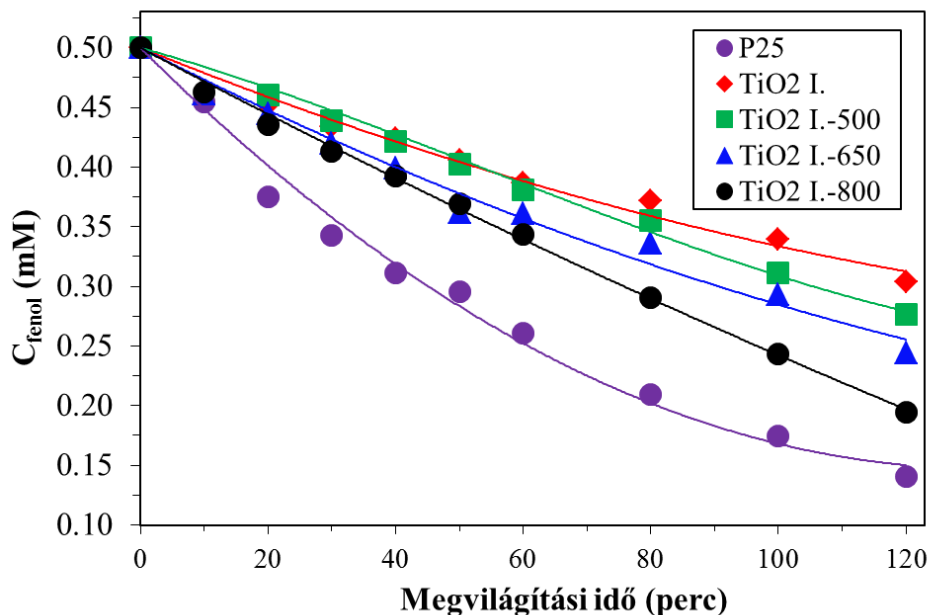
Minta	Kristályfázisok	Részecskeméret (nm)	Fenol kezdeti bomlási sebessége (mM/perc) $\times 10^{-3}$	Bomlás mértéke (%)
TiO ₂ I.	anatáz	15,4	3,31	39,4
TiO ₂ - 500	anatáz	17,1	1,18	46,0
TiO ₂ - 650	anatáz	16,8	3,24	48,8
TiO ₂ I.-800	anatáz	20,7	3,72	61,2
TiO ₂ I.-1000	rutil	~2000	Inaktív	-
TiO ₂ II.	anatáz	15,5	3,26	52,2
TiO ₂ II.-500	anatáz	15,7	X*	X*
TiO ₂ II.-650	anatáz	17,3	X*	X*
TiO ₂ II.-800	anatáz	28,9	5,09	63,9
TiO ₂ II.-1000	rutil	~2000	Inaktív	-

*Az azonos szerkezeti tulajdonságokból kiindulva feltételeztük, hogy a reprodukciók fotokatalitikus aktivitása is megegyezik, amit a kalcinátlan ill. 800 °C -on kezelt I. és II. sorozatbeli minták igazoltak.

Az első sorozat első négy mintájával végzett bontások után megfigyeltük, hogy amíg a P25 71,7 %-át bontotta el a modell szennyvíz fenol tartalmának, a “sima” titán-dioxid 39,4 %-os, a TiO₂ I.-500 46 %-os, a TiO₂ I.-650 48,8 %-os és a TiO₂ I.-800 61,2 %-os koncentrációsökkenést eredményezett.

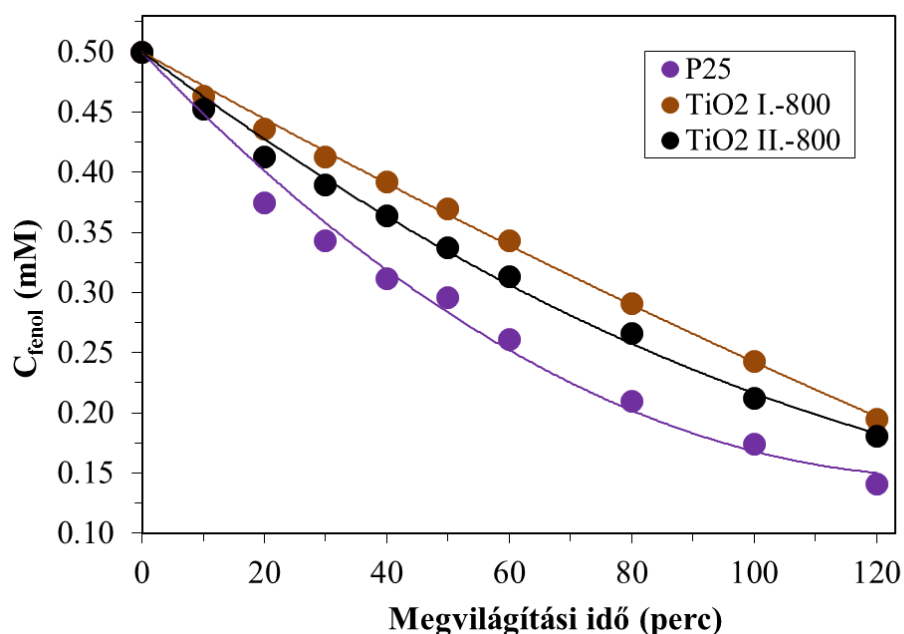
A referencia fotokatalizátor $6,71 \times 10^{-3}$ mM/perces aktivitást mutatott, ezzel szemben a 800 °C -on hőkezelt mintánk reakciósebessége $3,72 \times 10^{-3}$ mM/perc. Bár a reakciósebességek különbsége látszólag nagy, teljesítményben a TiO₂ I.-800 jelentősen megközelíti a P25-öt (85,35 %-a a TiO₂ I.-800 teljesítménye a P25-nek). Ez magyarázható a fotokatalizátoroknak a különböző lebontandó anyagokra való érzékenységevel/szelektivitásával. Amint az a görbék lefutásából is látszik, a P25 kezdetben nagyobb sebességgel bontja a fenolt, majd az első egy óra leteltével az aktivitása csökken. Ezzel szemben a TiO₂ I.-800 aktivitása a teljes folyamat során állandónak tekinthető, így végeredményben “utolérheti” a referencia teljesítményét.

Az eredményeket kiértékelve elmondhatjuk, hogy a hőkezelés fontos eljárás a katalizátor teljesítményének növelésében. Az egyre nagyobb hőfokon való kalcinálás a katalizátor aktivitását javította (10. ábra).



10. ábra Fenol bomlásgörbéi az I mintasorozatra

Második lépésként sikeresen reprodukáltuk mind morfológia, mind aktivitás szempontjából a mintasorozatunkat. A reprodukció megerősítette korábbi feltételezéseinket, ez esetben is a 800 °C-on kalcinált titán-dioxid megközelítette a referencia aktivitását, 63,86 %-os koncentráció csökkenést eredményezett (a P25-é 71,7 % volt) $5,09 \times 10^{-3}$ mM/perces reakciósebesség mellett. (11. ábra). Ez 89,06 %-a kereskedelemben kapható titán-dioxid teljesítményének.



11. ábra Fenol bomlásgörbéje 800 °C-on kalcinált mintákra és a referencia mintára

Abból kiindulva, hogy a hőkezelés fokának növelésével a hatásfokok is növekedtek, újabb fotokatalizátor adagot állítottunk elő, melyet 1000 °C-on kalcináltunk. Azonban, ahogy azt már az anyagszerkezeti vizsgálatoknál is tárgyaltuk (XRD vizsgálatok, 5. és 6. ábra), ezek a minták teljesen rutilizálódtak és nem mutattak fotokatalitikus aktivitást UV-ban.

Áttekintve eredményeinket megállapíthatjuk, hogy arányosság észlelhető a hőkezelés foka, a részecskeméret, a kristályossági fok és a fotokatalitikus aktivitás között 800 °C -os kalcinálásig.

5. Összefoglaló

Munkánk során hidrotermális úton állítottunk elő TiO_2 anatáz kristályfázisú katalizátort, majd kalcináltuk a nagyobb kristályossági fok elérése érdekében. A reprodukibilitását a szintézisnek bizonyítottuk egy újabb mintasorozat elkészítésével.

Az előállított nanokristályokat anyagtudományi módszerekkel sikeresen jellemeztük (TEM, SEM, és XRD). Kísérletünk során a nanorészecskék alakját/morfológiáját sikeresen tudtuk befolyásolni. A diffraktogrammok kiértékelése alapján azt tapasztaltuk, hogy a mintáknál nem volt észlelhető rutilizáció 800 °C-os hőkezelés során sem, viszont 1000 °C-on már teljes mértékben rutil tartalmú volt az előállított fotokatalizátor.

Fotokatalitikus mérések alapján elmondhatjuk, hogy a fenol bontása során a kalcinált minták minden esetben meghaladják a nem kalcináltak teljesítményét. A referencia katalizátor (Evonik Aeroxide P25) hatékonyságát a 800 °C – on hőkezelt minta közelítette meg a legjobban, bár hosszabb megvilágítási idő alatt meghaladhatja. A katalizátor fotokatalitikus aktivitás szempontjából is reprodukálható volt.

További célunk, hogy az általunk előállított titán-dioxid fotokatalitikus aktivitását megfigyeljük, új modellvegyületek esetén is (pl metilnarancs, oxálsav) és a tapasztalt reakciósebességek rendűségét megállapítsuk. Célunk még, hogy kompozitokat készítsünk (szénszállakkal, arannyal, platínával) és lemérjük a hidrogénfejlesztő képességüket.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnénk mondani Dr. Csavdári Alexandra vegyészmérnök docensnek illetve Dr. Kovács Gábor tudományos segédmunkatársnak a témavezetésért.

Továbbá külön köszönetünk illeti a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatika Kar, Műszaki és Anyagtudományi Intézetét, valamint az Alkalmazott és Környezetkémiai Tanszék munkatársait, mivel segítségük nélkül számos kísérleti eredményünk nem születhetett volna meg.

Irodalomjegyzék

- [1] Hegedűs M., PhD értekezés: Klórozott etilének heterogén fotokatalitikus lebontása”, Szeged (2004), 3-6.
- [2] Mogyorósi K., PhD értekezés: Titán-dioxid nanorészecskék és titán-dioxid/rétegszilikát adszorbens-fotokatalizátor rendszerek előállítása, Szeged (2003), 21-25.
- [3] Fujishima A., Honda K., *Nature* 238 *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode* (1972) 37-38.
- [4] U. I. Gaya, A. H. Abdullah *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems* (2008) 1–12
- [5] Dinh C. T., Thanh-Dinh N., Kleitz F., Do T. O., *ACS Nano Shape-Controlled Synthesis of Highly Crystalline Titania Nanocrystals* (2009) 3737-3743.
- [6] Kao L. H., Hsu T. C., Lu H. Y., *Journal of Colloid and Interface Science* 316 *Sol–gel synthesis and morphological control of nanocrystalline TiO₂ via urea treatment* (2007) 160–167.
- [7] G. Colón *, J.M. Sánchez-España, M.C. Hidalgo, J.A. Navío *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 179 *Effect of TiO₂ acidic pre-treatment on the photocatalytic properties for phenol degradation* (2006) 20–27
- [8] D.L. Liao, B.Q. Liao *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187 *Shape, size and photocatalytic activity control of TiO₂ nanoparticles with surfactants* (2007) 363–369
- [9] Balázs N., Mogyorósi K., Srankó D. F., Pallagi A., Alapi T., Oszkó A., Dombi A., Sípó P., *Applied Catalysis B: Environmental* 84 *The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition* (2008) 356–362.
- [10] Xu J., Dai W., Li J., Cao Y., Li H., He H., Fan K., *Catalysis Communications* 9 *Simple fabrication of thermally stable apertured N-doped TiO₂ microtubes as a highly efficient photocatalyst under visible light irradiation* (2008) 146-152.
- [11] Adán C., Bahamonde A., Fernández-García M., Martínez-Arias A., *Applied Catalysis B: Environmental* 72 *Structure and activity of nanosized iron-doped anatase TiO₂ catalysts for phenol photocatalytic degradation* (2007) 11-17.
- [12] Kandiel T. A., Dillert R., Feldhoff A., Bahnemann D. W., *The Journal of Physical Chemistry C* 114 *Direct Synthesis of Photocatalytically Active Rutile TiO₂ Nanorods Partly Decorated with Anatase Nanoparticles* (2010) 4909-4915.

- [13] Kakiuchi K., Hosono E., Imai H., Kimura T., Fujihara T., *Journal of Crystal Growth* 293 {1 1 1}-faceting of low-temperature processed rutile TiO₂ rods (2006) 541-545.
- [14] Buonsanti R., Grillo V., Carlino E., Giannini C., Kipp T., Cingolani R., Cozzoli P. D., *Journal of the American Chemical Society* 130 *Nonhydrolytic Synthesis of High-Quality Anisotropically Shaped Brookite TiO₂ Nanocrystals* (2008) 11223-11233.
- [15] Dambournet D., Belharouak I., Ma J. W., Amine K., *Journal of Materials Chemistry* 21 *Toward high surface area TiO₂ brookite with morphology control* (2011) 3085-3090.
- [16] Pap Zs., Danciu V., Cegléd Zs., Kukovecz Á., Oszkó A., Dombi A., Mogyorósi K., *Applied Catalysis B: Environmental*, 101 *The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation* (2011) 461-470.
- [17] P. Davide Cozzoli, Andreas Kornowski, and Horst Weller* *J. AM. CHEM. SOC.*, 125 *Low-Temperature Synthesis of Soluble and Processable Organic-Capped Anatase TiO₂ Nanorods* (2003) 14539-14548
- [18] Q. Zhang, W. Fan, L. Gao *Applied Catalysis B: Environmental* 76 *Anatase TiO₂ nanoparticles immobilized on ZnO tetrapods as a highly efficient and easily recyclable photocatalyst* (2007) 168–173
- [19] Pásztor D., Nyakacska G., szakdolgozat: *Pórus, mint reaktor*, Budapest, 2013, 5-6.
- [20] Hamaguchi T., Uno M., Yamanaka S., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 173 *Photocatalytic activity of titania nanohole arrays* (2005) 99–105.
- [21] Kovács G., Baia L., Vulpoi A., Radu T., Karácsonyi É., Dombi A., Hernádi K., Danciu V., Simon S., Pap Zs., *Applied Catalysis B: Environmental* 147 *TiO₂/WO₃/Au nanoarchitectures' photocatalytic activity, "from degradation intermediates to catalysts' structural peculiarities", Part I: Aerioxide P25 based composites* (2014) 508– 517.
- [22] Baia L., Vulpoi A. T. Radu, Karacsanyi E., Dombi A., Hernadi K., Danciu V., Simon S., Noren K., Cantonf S.E., Kovacs G., Pap Zs., *Applied Catalysis B: Environmental* 148–149 *TiO₂/WO₃/Au nanoarchitectures' photocatalytic activity "from degradation intermediates to catalysts' structural peculiarities" Part II: Aerogel based composites – fine details by spectroscopic means* (2014) 589–600
- [23] Kása Zs., szakdolgozat: Szén nanocsövön növesztett titán-dioxidok jellemzése, fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata, Szeged, 2013, 24.

- [24] Karácsony É., szakdolgozat: Nemesfémekkel módosított titán-dioxid és volfrám-trioxid nanokompozitok előállítása és fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képessége, Szeged, 2012, 5-8.
- [25] Fuertes V.C., Negre C. F. A., Oviedo M. B., Bonafé F. P., Oliva F. Y., Sánchez C. G., Fuertes V. C., *Journal of Physics: Condensed Matter* 25 *Supporting information for: Theoretical study for the optical properties of nanostructured TiO₂* (2013) 115304
- [26] Pap Zs., PhD értekezés: Synthesis, morpho-structural characterization and environmental application of titania photocatalysts obtained by rapid crystallization, Szeged és Kolozsvár (2011), 15-17.
- [27] Miao L., Tanemura S., Toh S., Kaneko K., Tanemura M., *Applied Surface Science* 238 *Heating-sol-gel template process for the growth of TiO₂ nanorods with rutile and anatase structure* (2004) 175–179.
- [28] A.L. Castro, M.R. Nunes, A.P. Carvalho, F.M. Costa, M.H. Flore^{ncio} *Solid State Sciences* 10 *Synthesis of anatase TiO₂ nanoparticles with high temperature stability and photocatalytic activity* (2008) 602-606
- [29] G. López-Granadaa, J.D.O. Barceinas-Sánchez, R. Lópezb, R. Gómez *Journal of Hazardous Materials* 263P *High temperature stability of anatase in titania–aluminasemiconductors with enhanced photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid* (2013) 84– 92
- [30] V. Loryuenyong, K. Angamnuaysiri, J. Sukcharoenpong, A. Suwannasri *Ceramics International* 38 *Sol–gel derived mesoporous titania nanoparticles: Effects of calcination temperature and alcoholic solvent on the photocatalytic behavior* (2012) 2233–2237