

Különböző alakú arany nanorészecskék hatása kereskedelmi fotokatalizátorok aktivitására

Szerző:

Tóth Zsejke Réka

Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kolozsvár, Kémia és Vegyészmérnöki Kar, Vegyész, MSc,
I. évf.

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
1.1.	Általános bevezető	3
1.2.	A félvezetők	3
1.3.	Miért TiO ₂ ?	4
1.4.	Arany nanorészecskék, mint „segítők” a fotokatalízisben	5
1.5.	Fotokatalitikus hidrogénfejlesztés	5
2.	Célkitűzés	6
3.	Felhasznált anyagok, vizsgálati és előállítási módszerek.....	7
3.1.	Anyagok.....	7
3.2.	Vizsgálati módszerek.....	7
3.2.1.	Röntgendiffrakció (XRD).....	7
3.2.2.	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	7
3.2.3.	Diffúz Reflexiós Spektrofotometria (DRS)	8
3.2.4.	Kromatográfia.....	8
3.3.	Előállítási módszerek:	10
3.3.1.	Kémiai redukció	10
3.3.2.	Fotoredukció.....	11
4.	Au-nanorészecskék előállítása és előzetes jellemzése.....	12
4.1.	Au-nanogömbök előállítása	12
4.2.	Au-nanoszálak előállítása	12
4.3.	Au-nanoháromszögek előállítása	13
4.4.	Kompozitok előállítása	14
5.	Katalizátorok anyagszerkezeti jellemzése.....	16
6.	Katalizátorok fotokatalitikus aktivitása	17
6.1.	Szerves szennyezők elbontása.....	17
6.2.	H ₂ fejlesztés.....	19
7.	Következtetések	21
	Köszönetnyilvánítás	22
	Irodalomjegyzék	23

1. Bevezető

1.1. Általános bevezető

Manapság kiemelkedő jelentőségű a különböző szerves szennyeződések lebontása, melyek bekerülhetnek a felszíni és a felszín alatti vizekbe, szennyezve ezáltal környezetünket.

A fenol és származékai melléktermékei lehetnek mind a gyógyszer- mind pedig növényvédő szerek iparágának. Ezen szennyvizek tisztítására csupán kis hatásfokkal alkalmazható az egyszerű biológiai víztisztítás, mivel ezen anyagok, amellet, hogy rákkeltőek, többsége mérgező is a mikroorganizmusok számára [1]. A fentebb említett szennyezőanyagok lebontására sikeresen használhatóak a különböző típusú oxidációs eljárások. Ilyen eljárás többek között az ózonnal történő oxidáció, a szuperkritikus vizes oxidáció, különböző elektrokémiai módszerek, illetve a heterogén fotokatalitikus oxidáció [2].

Meghatározás szerint a fotokatalízis egy katalizátor jelenlétében bekövetkező fotokémiai reakció. A reakciók során a folyamat mechanizmusa attól is függhet, hogy a fotokatalizátor az alap- vagy a gerjesztett állapotú lebontandó molekulával lép kölcsönhatásba [3].

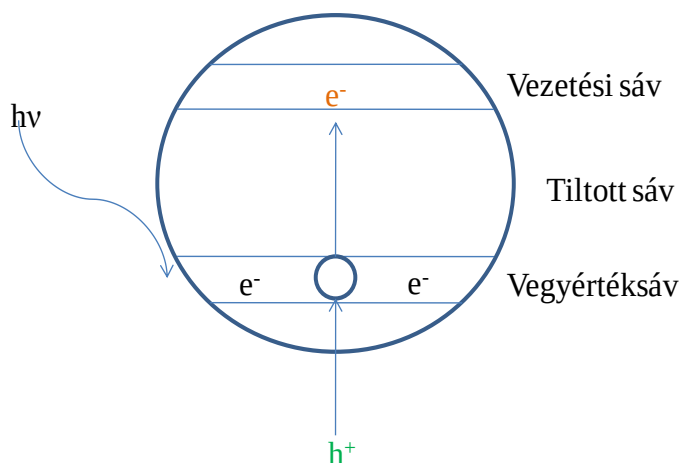
A heterogén fotokatalízis alapja, hogy a megfelelő hullámhosszúságú fénnel gerjesztett félvezető fotokatalizátor felületén közvetlenül vagy közvetett módon szerves vegyületeket oxidálnak [4].

A heterogén fotokatalízissel kapcsolatos kutatások a '70-es évek elején indultak, amikor Fujishima és Honda TiO_2 -elektroddal végzett fotokatalitikus vízbontást [5]. Ezt a munkát számos további kutatás követte, melynek során egyre hatékonyabb félvezető-alapú fotokatalizátorokat állítottak elő [6].

1.2. A félvezetők

A félvezetők azok a szilárd, kristályos anyagok, melyek a körülményektől függően viselkedhetnek szigetelőként vagy vezetőként. Félvezetők esetén a vegyértéksávból, gerjesztés hatására az elektron átkerül a vezetési sávba, ezzel párhuzamosan, helyén elektronhiány, ún. „lyuk” keletkezik (jelölése: h^+) [3].

A szigetelők esetében a vezetési sáv és a vegyértéksáv energiaszintje túlságosan távol van egymástól, így az elektronoknak nincs akkora energiájuk, hogy ezt a hidat „átugorják”. A vezetők esetében ez a két sáv nem különül el. Félvezetők esetén a vegyérték- és a vezetési sáv közötti távolság megfelelő nagyságú ahhoz, hogy az elektron gerjesztés során képes legyen átlépni az energiaszintek közötti különbséget (1. ábra). Ez az ún. tiltott sáv szélesség.



1. ábra: Félvezetők működési elve

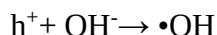
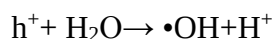
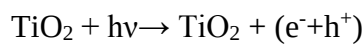
1.3. Miért TiO_2 ?

A TiO_2 az egyik legismertebb és leginkább kutatott félvezető fotokatalizátor. A TiO_2 biológiailag inert, napjainkban gyakran használják többek között adalékanyagokként, például fogkrémekben [7]. A TiO_2 -ban az O^{2-} ionok oktaéderes elhelyezkedésben találhatók a kation körül. A kapcsolódás típusa szerint a TiO_2 -nak három módosulatát ismerjük:

- rutil (két közös éllel kapcsolódnak egymáshoz);
- anatáz (négy közös él);
- brookit (három közös él) [8].

A három közül termodinamikailag a legstabilabb fázis a rutil, fotokatalitikus szempontból viszont a leghatékonyabb az anatáz [3]. Az anatáz fotostabil, fotoaktivitását hosszú távon megőrzi valamint több ismert szerves szennyező lebontására alkalmas (pl. fenol és származékai, ibuprofen) [3].

A TiO_2 felületét első lépésben megvilágítjuk egy adott hullámhosszú fénnel, ezáltal gerjesztés hatására elektron lyuk-pár keletkezik (1. ábra), majd a következő reakciók mennek végbe [2]:

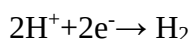
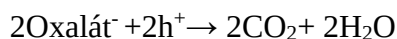


1.4. Arany nanorészecskék, mint „segítők” a fotokatalízisben

Az arany nanorészecskéket számos kutatásban használták fel. Ezeknek a kutatásoknak az alapja az, hogy a nanorészecskék segítik a töltéshordozók szétválasztását, ezáltal felgyorsítva a szerves szennyeződések lebontását, mivel több elektron-lyuk páros hasznosítható fotokatalitikus célokra. A szakirodalomban a fenti célkitűzést elsősorban gömb alakú nanorészecskékkel érték el [9]. Azonban a kísérleti körülményektől függően (felhasznált prekursorok, redukálószer) számos különböző méretű és alakú nanorészecske állítható elő. Többek között sikeresen előállítottak rúd [10], háromszög [11], kocka [12] és szál [13] alakú nanorészecskéket. Alkalmazási spektrumuk magába foglalja a biológiai anyagok kimutatását illetve a rák diagnosztizálását [14]. Az arany nanorészecskéket TiO_2 -al kompozitban akár harci gázok fotokatalitikus ártalmatlanítására és plazmon alapú fotokatalízisre is használhatják [15, 16]. Legjobb tudomásunk szerint azonban eddig még senki sem vizsgálta azt, hogy a különböző alakú Au nanorészecskék, azonos körülmények között hogyan befolyásolhatják az „alap” TiO_2 fotokatalizátor aktivitását, összehasonlítva a különböző Au nanorészecske formák hatását az alkalkatalizátorra.

1.5. Fotokatalitikus hidrogénfejlesztés

Manapság jelentős probléma a fosszilis energiahordozók fogyatkozó készlete. Ennek a problémának az egyik lehetséges megoldása a különböző módszerekkel történő H_2 fejlesztés. A fotokatalitikus hidrogénfejlesztés mechanizmusa még nem tisztázódott teljesen, de feltételezhetően a H_2 vagy vízből, (segédkomponensek jelenlétében) vagy pedig a szerves anyagokból keletkezik. A TiO_2 önmagában H_2 fejlesztésre nem alkalmas, ellenben ha valamilyen nemesfém nanorészecskét leválasztanak a felületére, akkor H_2 fotokatalitikus fejlesztése lehetővé válik [7]. Abban az esetben, ha a szerves komponensből (ún. áldozati reagens/lyukcsapda) nyerjük a hidrogént a következő folyamat megy végbe:



2. Célkitűzés

Kísérleteink célja a már ismert és tanulmányozott, kereskedelmi titán-dioxid (forgalomban használt neve Aeroxide P25) hatékonyságának vizsgálata, különböző morfológiájú arany nanorészecskékkel történő módosítás után. További célunk volt az előállított Au nanorészecskék és TiO_2 -Au kompozitok XRD, TEM, DRS módszerekkel való vizsgálata, valamint a TiO_2 -Au kompozitok hidrogénfejlesztő képességének és fotokatalitikus aktivitásának a felderítése, illetve az Au-nanorészecskék morfológiájának hatásának tanulmányozása a fotokatalitikus aktivitásra nézve.

3. Felhasznált anyagok, vizsgálati és előállítási módszerek

3.1. Anyagok

A kísérleteim során felhasznált anyagok mind analitikai tisztaságúak voltak. Az hidrogén-tetrakloro-aurát ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), az oleil-amin ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}$) és a CTAB (cetil-trimetil ammónium-bromid) a Sigma-Aldrichtól, a nátrium-citrát ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$)_(anh) pedig az Alfa-Aesar-tól került beszerzésre.

3.2. Vizsgálati módszerek

3.2.1. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakció egy, a kristályok vizsgálatára használt módszer, amely a röntgenfotonok kristályokon való szóródásán és interferenciájának vizsgálatán alapszik. Így meghatározható a vizsgálandó anyag kristályszerkezete, azaz azonosítani lehet a különböző kristályfázisokat, illetve meghatározható a különböző kristályfázisok aránya, valamint az átlagos részecskeméret [17].

A méréseket egy *Rigaku* diffraktométerrel végeztük, melyhez $\text{Cu-K}\alpha$ sugárzást ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) és grafit monokromátort használtunk. A Scherrer egyenlet [17] segítségével kiszámolható a részecskeméret (d).

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

K - állandó

λ - a röntgen sugárzás hullámhossza [λ]=nm

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

θ - Bragg szög [θ]=rad(radián)

3.2.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

Az előállított Au nanorészecskék és kompozitok morfológiáját TEM segítségével vizsgáltuk. Az eljárás alapelve, hogy egy elektronforrásból (elektron ágyú) származó

elektronok egy kondenzorlencse sorozaton végighaladva eljutnak a mintára. Az elektronok áthaladnak, vagy szóródnak a mintákon. Utóbbiakat egy rekesz segítségével „kizárjuk”, így ezek hiánya egy árnyékos képet ad a mintáról [18].

Felvételeinket egy *Philips CM 10* típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal készítettük. A mintákat előzőleg rézrácsra helyeztük. Az arany nanoszál (illetve a TiO_2 -al alkotott kompozitja) esetében hexánban szuszpendáltam, majd 5 percen keresztül ultrahangoztam, kb. 1 μL -nyi katalizátor tartalmú szuszpenziót mikropipetta segítségével rácsepegtetve a rézrácsra. Hasonlóképpen jártam el az Au nanögömb esetében is, illetve a TiO_2 -al alkotott kompozitja esetében is. Az arany nanoháromszögek és kompozitjai esetében vízben történt a szuszpendálás, majd ebből vettem ki 1 μL -nyit, és ráhelyeztem a rézrácsra.

3.2.3. Diffúz Reflexiós Spektrofotometria (DRS)

A DRS segítségével szilárd halmazállapotú anyagok fényelnyelési illetve visszaverési képességeit vizsgáltam. A minták által visszavert fényt a gép integratív szférás detektora összegyűjti, és egy referenciához viszonyítja [19] (esetemben BaSO_4). A kapott reflektancia eredményekből a Kubelka-Munk összefüggést felhasználva kiszámítható a tiltottsáv szélessége.

A méréseink során *JASCO-V650* típusú spektrofotométerrel dolgoztam, 250-800 nm közötti hullámhossz-tartománnyal, a szilárd pormintákat pedig egy *ILV-724* diffúz reflexiós modul segítségével vizsgáltuk.

3.2.4. Kromatográfia

A kromatográfia nagyhatékonyságú elválasztási módszerek gyűjtőneve, melynek lényege az, hogy az elválasztandó komponensek különböző egymással nem elegyedő fázisok között oszlanak meg, ahol az egyik fázis az állófázis, a másik pedig a mozgófázis (mely az álló fázison halad keresztül) [19].

3.2.4.1. Gázkromatográfia (GC)

A GC esetén az áramló fázis a vivőgáz, amely több féle lehet H_2 , N_2 , He vagy Ar [19]. A GC-t a keletkezett H_2 gáz kimutatására illetve a fejlődési sebességének kiszámítására használják.

Hewlett Packard 5890 típusú gázkromatográfval végeztem a kísérleteket, mely esetében a vivőgáz N_2 , áramlási sebessége $50\text{ cm}^3/\text{perc}$ volt. A mérések idején TCD-t, azaz hővezetési detektort használtam.

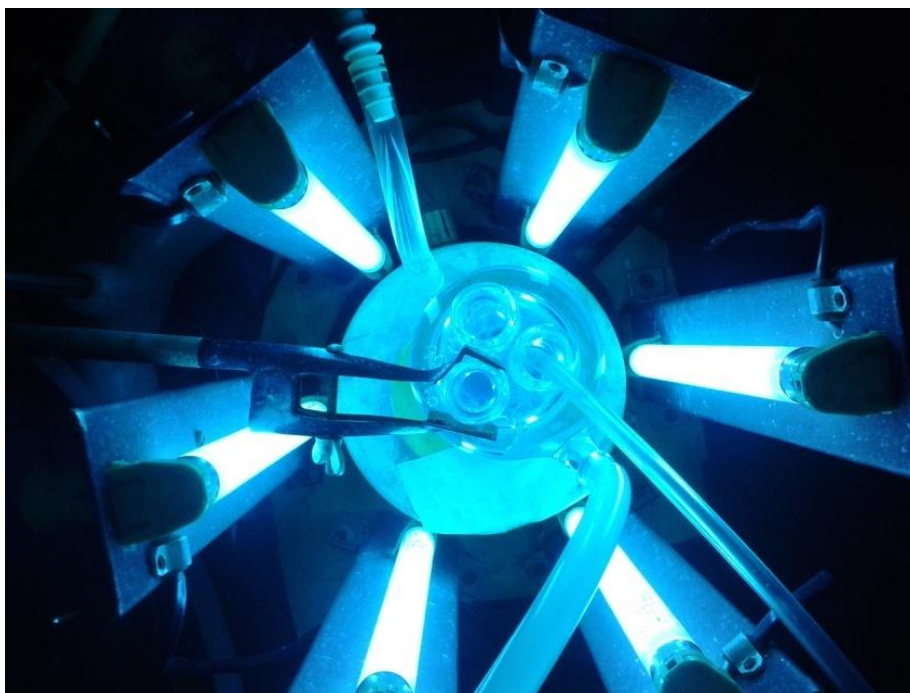
H_2 fejlesztés esetében 150mL (50mM) oxálsav oldatát és 150 mg katalizátort ultrahangoztam, és a reaktorba helyeztem. Állandó kevertetés mellett N_2 atmoszférában két órán keresztül UV lámpával ($10 \times 15\text{ W}$) világított reaktorba végeztem a kísérletet. Mintát vettem az első egy órában 10 percenként, a következő órában 20 percenként. GC segítségével állapítottam meg a H_2 fejlődés mértékét.

3.2.4.2. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

Ezt a típusú kromatográfias eljárást a fotokatalizátorok szennyezőanyag lebontó képességének a meghatározására használtuk, ahol a köztitermékeket koncentrációváltozását is vizsgáltuk illetve azt, hogy milyen mennyiségben fogy el az általunk vizsgált modellszennyező (fenol, oxálsav).

A bontás során keletkező köztitermékek különböző retenciós idővel rendelkeznek, ezért egymástól könnyen megkülönböztethetőek. A mérés előkészítésekor fontos lépés a megfelelő eluens kiválasztása/használata. Fenol esetén metanolt ($MeOH : H_2O = 35 : 65$) használtam, míg oxálsav esetén pedig 19,3 mM-os H_2SO_4 -at.

A fotokatalitikus bontások során 100 mg katalizátorhoz 100 ml fenol (0,5 mM)/oxálsav (5 mM) oldatot adtam, majd 15 percen keresztül ultrahangos kezelés alá vettem, és a reaktorba helyeztem. A szuszpenzió 10 percet pihent a sötétben, majd 2 órán keresztül kevertetés és buborékoltatás mellett UV lámpák ($6 \times 6\text{ W}$) általi világítással (2. ábra) végeztem a kísérletet. 10 percenként mintát vettem, melyet centrifugáltam, szűrtem, és nagy nyomású folyadék kromatográfval vizsgáltam a koncentráció változását.



2. ábra: UV fénnel működő fotoreaktor

A mérések során egy állítható hullámhosszú detektorral (*Merck-Hitachi L-4250*) és egy kisnyomású gradiens pumpával (*Merck-Hitachi L-7100*) dolgoztam. 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 *BST Nucleosyl C18 oszlopot* (4 mm × 250 mm) használtam. A detekciós hullámhossz fenol esetében 210, míg oxálsav esetében 205 nm volt.

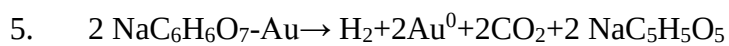
3.3. Előállítási módszerek:

3.3.1. Kémiai redukció

Az általam használt prekursor HAuCl_4 (hidrogén tetrakloro-aurát) volt, melyet kétféle redukálószerrel reagáltattam, nátrium-citráttal ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7(\text{anh})$) és oleil-aminnal.

Nátrium-citrát használatakor az irodalom szerint a következő mechanizmusok zajlanak a folyamatok során[20, 21]:

1. $\text{HAuCl}_4 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \rightarrow \text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{AuCl}_3 + \text{NaCl}$
2. $\text{HAuCl}_4 + \text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \rightarrow \text{NaC}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{-AuCl}_2 + \text{NaCl}$
3. $\text{NaC}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{-AuCl}_2 + \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{NaC}_5\text{H}_5\text{O}_5 + \text{AuCl} + \text{NaCl}$
4. $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{AuCl} \rightarrow \text{NaC}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{-Au} + \text{NaCl}$



Oleil-amin esetében nem volt fellelhető egyértelmű mechanizmus a szakirodalomban.

3.3.2. Fotoredukció

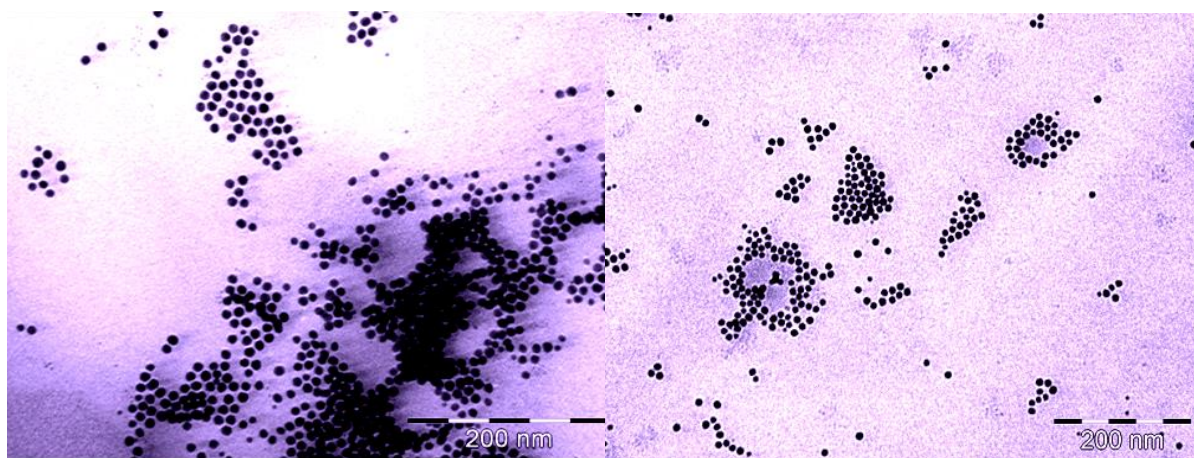
A már leírt redukálószerekkel végzett kísérletek mellett egy másik típusú redukciós eljárást is kipróbáltam, amely nem igényel redukálószert, hanem UV fény hatására az oxálsav a lyukkal elreagál, az elektronok pedig redukálják az Au^{3+} ionokat.

4. Au-nanorészecskék előállítása és előzetes jellemzése

Kísérleteim során sikerült, a már a szakirodalomban ismert három különböző alakú arany nanorészecskét előállítani. Előállításuk után ezeket ráhelyeztem kereskedelmi TiO_2 -ra (Evonik Aeroxide P25). Ezenkívül fotoredukciós módszerrel is sikeresen állítottam elő Au- TiO_2 kompozitot.

4.1. Au-nanogömbök előállítása

Az Au nanogömbök előállításához, 25 mL oleil-amint használtam, amit felmelegítettem $75\text{ }^\circ\text{C}$ -ra, majd hozzáadtam 0,100 g HAuCl_4 -ot, amelyet előzőleg 1 mL etanolban oldottam fel. A reakció N_2 atmoszférában, $85\text{ }^\circ\text{C}$ -on 6 órán keresztül játszódott le. Ezután centrifugálásos mosásnak vettem alá, $3 \times 25\text{ mL}$ etanollal (1×16 perc 4400 fordulat/perc, 2×8 perc 4400 fordulat/perc) és $1 \times 25\text{ mL}$ metanollal 8 percig 4400 fordulat/perc sebességgel [13]. Az így előállított Au nanogömbök 10 nm átmérőjűek, mint ahogy a TEM felvételeken is megfigyelhető (3. ábra).



3. ábra Au-nanogömbökről készült TEM felvételek

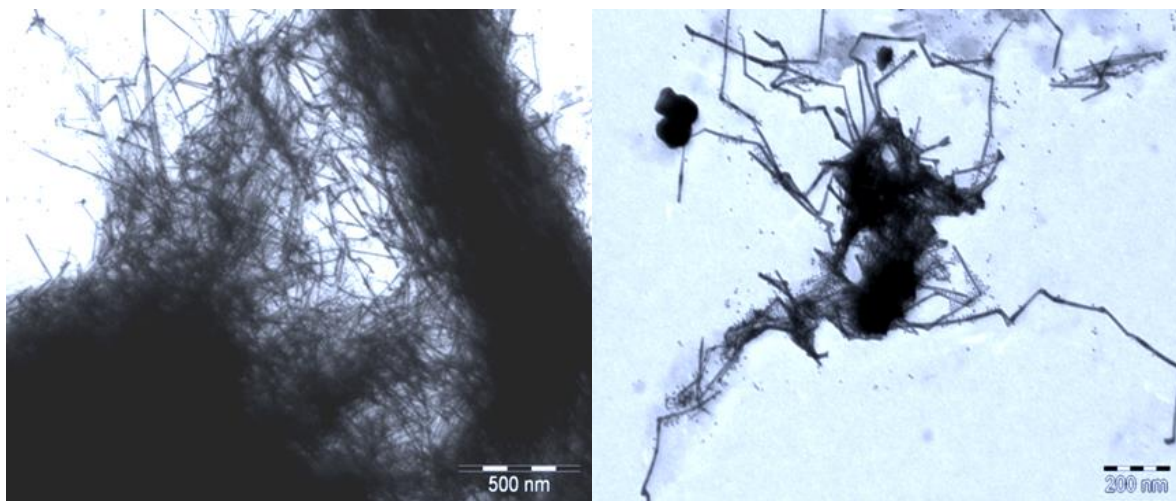
4.2. Au-nanoszálak előállítása

Az Au nanoszálakat úgy állítottam elő, hogy N_2 atmoszféra és folyamatos reflux mellett $75\text{ }^\circ\text{C}$ -ra felmelegítettem 25 mL oleil-amint, majd hozzáadtam 1 mL EtOH-ban feloldott 100 mg HAuCl_4 oldatát, majd 6 órán keresztül tartottam a reakcióelegyet az említett hőmérsékleten [13]. A szintézis során az oldat először átlátszó majd narancssárga lett, mint ahogy ez a 4. ábrán is látható, majd lila és utána piros csapadék keletkezett.



4. ábra: Arany nanoszálak előállításához használt berendezés

Az előállított nanoszálak $1\ \mu\text{m}$ hosszúak és $10\ \text{nm}$ szélesek, mint ahogy ez a TEM felvételeken is megfigyelhető (5. ábra). A szálak mellett kis mennyiségben gömböket is észleltünk, ebből (s a hasonló reakciókörülmények miatt) levonhattuk azt a következtetést, hogy a szálak a fentebb leírt nanogömbökből képződnek.

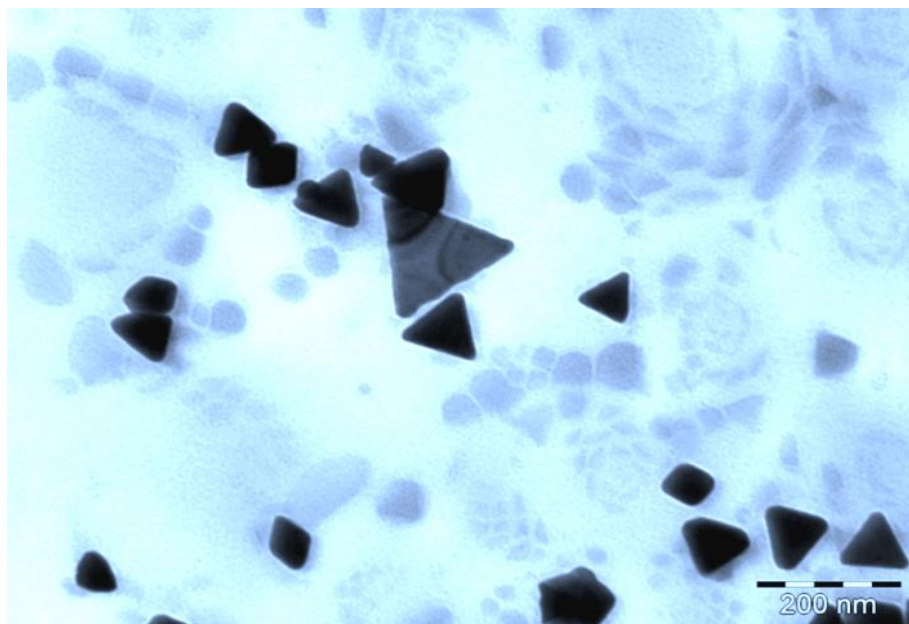


5. ábra: Au-nanoszálakról készült TEM felvételek

4.3. Au-nanoháromszögek előállítása

Az arany „nanoháromszögek” szintéziséhez két oldatot használtam. Az első oldat: $52,5\ \text{mL}$ vízbe $896\ \mu\text{L}$ ($10^{-1}\ \text{M}$) $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (trinátrium-citrát) adagoltam (1). A második oldat:

3,43 mL (12,7mM) HAuCl_4 oldatát 31,57 mL vízhez adagoltam, majd hozzáadtam 112 mg CTAB-t (2). Így a végső oldat térfogata 88,396 mL volt. Az (1) és (2) oldatokat egyidejűleg jutattam a már előre 90°C -ra melegített reakcióedénybe (folytonos reflux mellett) [11]. Egy óra után az átlátszó oldat barnás-kék lett majd a kapott terméket mostam ultraszűrt vízzel. Mosás után elektormikroszkóp segítségével megfigyelhető volt, hogy 100-150 nm-es egyenlő oldalú háromszögeket kaptunk (6. ábra), melyek mellett kis mennyiségben rombuszt, kockát, illetve gömböket is észleltünk.



6. ábra: Au-nanoháromszögek (TEM)

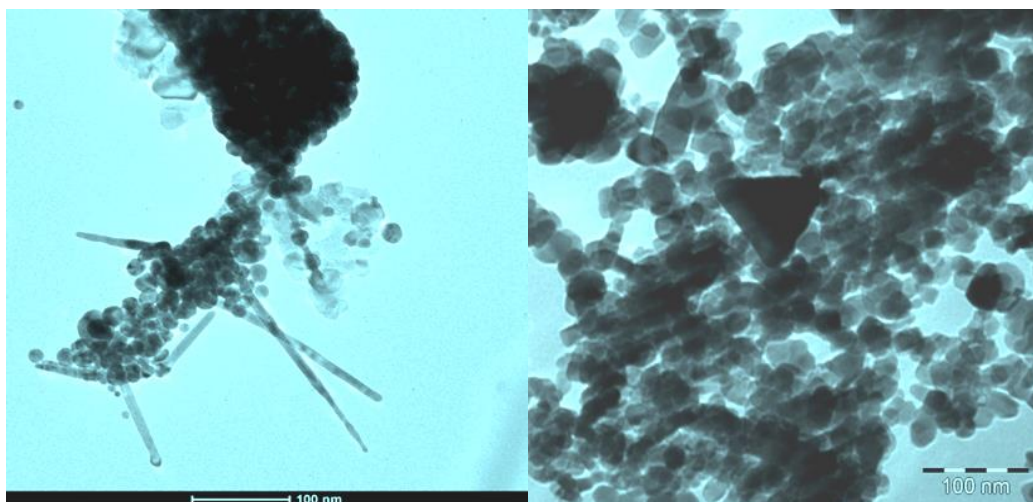
4.4. Kompozitok előállítása

Kompozitok előállítását 1 % Au nanorészecske P25 felületére történő felvitelével végeztem.

A **háromszög** alakú Au nanorészecskéket a 4.3 fejezet alapján állítottam elő. A végső aranykolloid oldatból kimértem 83,63 mL oldatot, melyet 800 mg P25 és 150 mL víz szuszpenzióba belehelyeztem, ezután 24 órán keresztül szárítottam, majd centrifugálós mosással tisztítottam ($3 \times \approx 50$ mL H_2O). A mosást követően újból beszárítottam (jelölése: **P25/H**).

A **szál** alakú nanorészecskéket 4.2 fejezetben leírt módszer alapján előállítottam, majd pedig tisztítottam (3×25 mL etanollal 16 és 2×8 percen keresztül, majd 25 mL metanollal 8 percen át, 4400 fordulat/perc sebességgel). A kapott Au nanorészecskéket szuszpendáltam

100 mL hexánban. Ezt követően 50 mL hexánban szuszpendáltam 800 mg P25-öt, és ehhez a szuszpenzióhoz adtam hozzá az aranyat tartalmazó hexán szuszpenziót (6,464 mL). A kapott elegyet 24 órán keresztül beszárítottam (jelölése: **P25/SZ**).



7. ábra: P25/SZ (bal oldali), P25/H (jobb oldali) kompozitok TEM felvételei

A **Gömb** alakú nanorészecskéket a 4.1. fejezet alapján állítottam elő, majd 4 mL-nyi nanoszolt 150 mL víz és 800 mg P25 szuszpenziójába kevertem. 24 órán keresztül szárítottam, majd mostam $3 \times \approx 50$ mL acetonnal és utána 50 mL acetonba helyeztem majd újra szárítottuk (jelölése: **P25/G**).

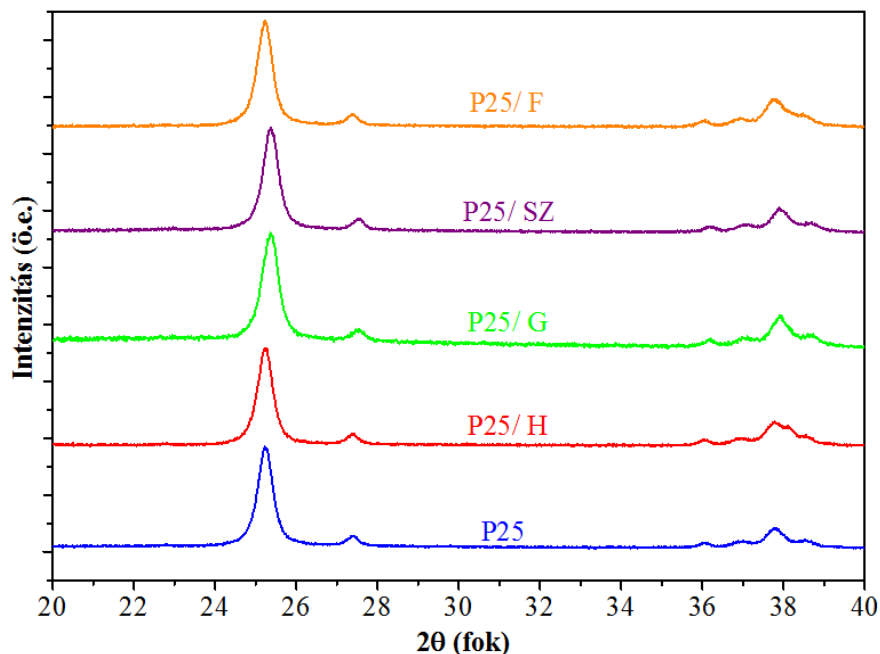
A **Fotoredukció**s módszer esetében oxálsav (50 mM) vizes oldatában szuszpendált P25-höz HAuCl_4 oldatot adagoltam. 5 órán át UV alatt kevertettem, majd a háromszög alakú Au nanorészecskék esetében alkalmazott tisztítási lépéseket alkalmaztam (jelölése: **P25/F**) [22].



8. ábra: Arany nanorészecskék fotoredukció általi szintéziséhez használt berendezés

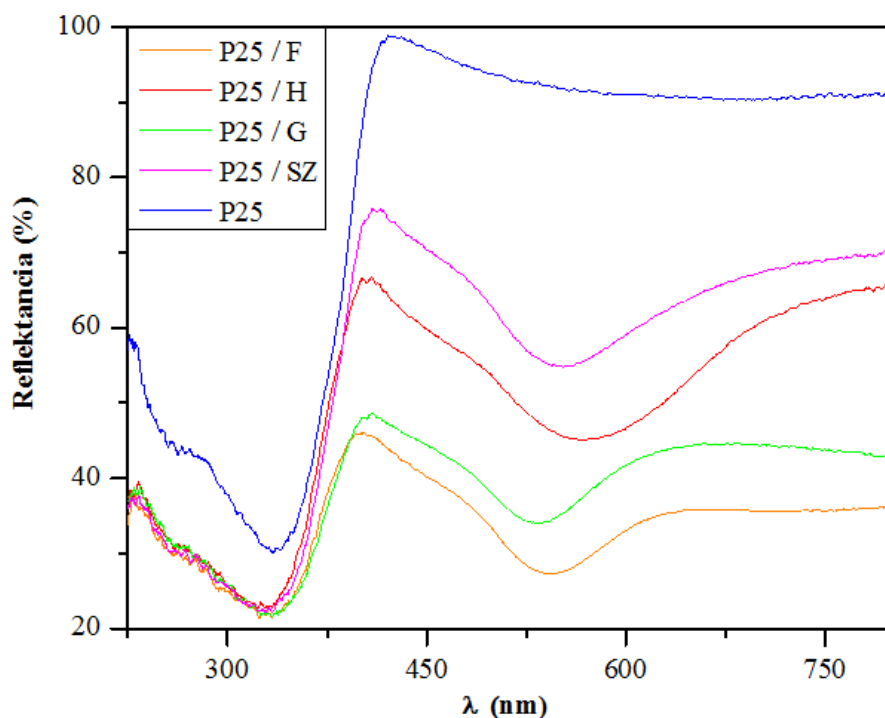
5. Katalizátorok anyagszerkezeti jellemzése

Az előállított kompozitokon első “körben” röntgendiffrakciós és DRS méréseket végeztünk.



9. ábra: Arannyal módosított TiO₂(P25) és a tiszta P25 röntgendiffraktogramja.

A vizsgált kompozit minták kristályszerkezete nem változik az arany depozíció hatására. Megfigyelhető hogy, a P25-ben a kristályfázisok aránya nem változik (89 % anatáz, 11% rutil). Továbbá, szintén nem változik a TiO₂ kristályok részecskemérete sem, mely 25-30 nm körüli. Az anatáz reflexiói 25 (2θ)-nál (egy reflexió), míg 37-39 (2θ)-nál (egy hármas reflexió) figyelhető meg. A rutilhoz tartozó reflexiók 27 (2θ)-nál (egy reflexió) és 36,2(2θ)-nál (egy reflexió) jelennek meg (9. ábra). Továbbá megfigyelhetők az aranyra jellemző reflexiók, amelyek rátevődnek a TiO₂ által adott anatáz reflexióira 38 és 40 (2θ) környékén.[7, 23, 24]



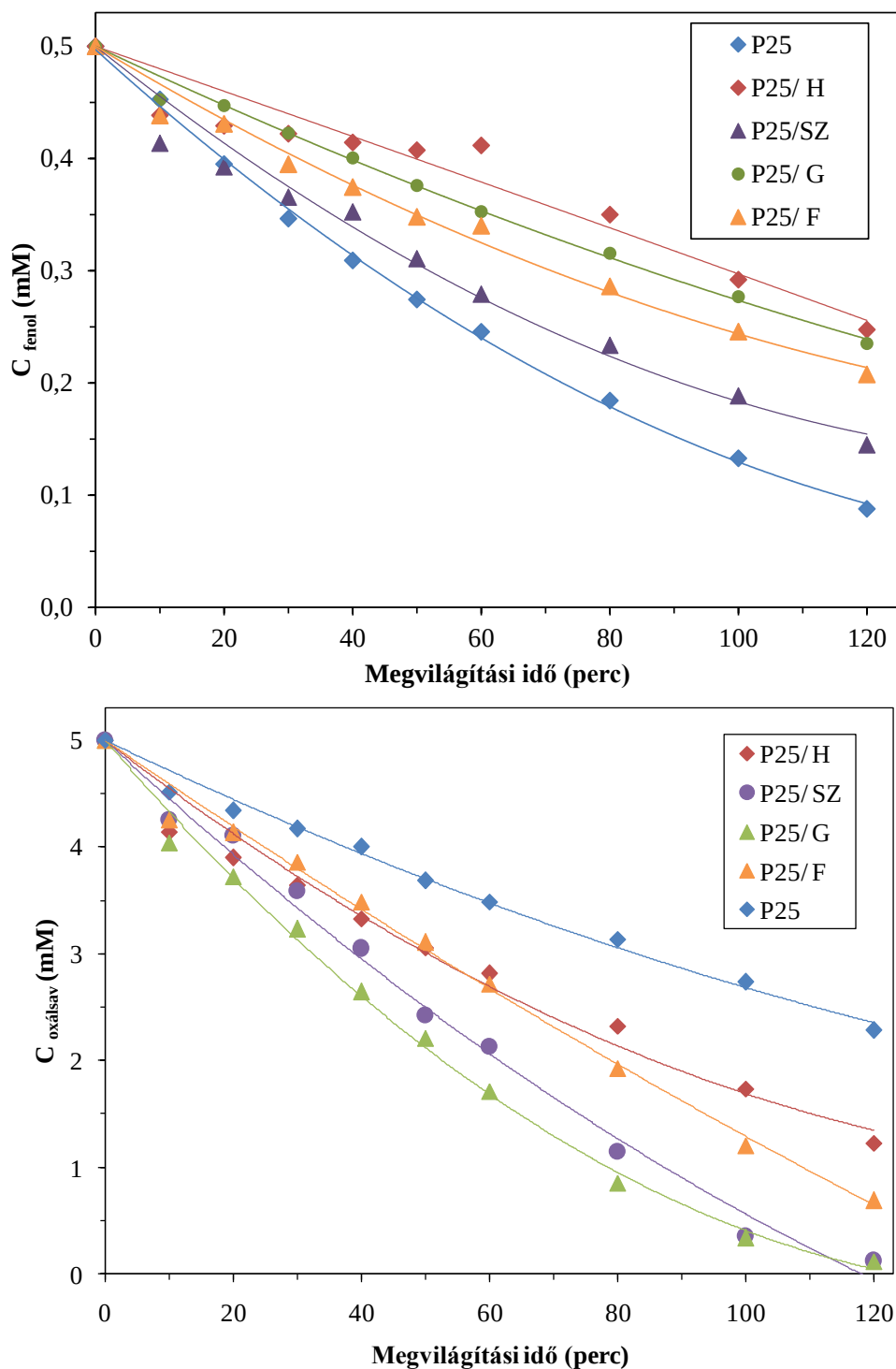
10. ábra Az arannyal módosított TiO₂(P25) és a tiszta P25 diffúz reflexiós spektruma

Az arany depozíció hatására az előállított kompozitok diffúz reflexiós spektrumán megjelennek az ún. plazmon csúcsok. Ezeknek a csúcsoknak a helye függ az adott nanorészecske morfológiájától/részecskeméretétől. A **P25** esetében nem észleltük plazmon csúcsokat, mivel nem tartalmaznak aranyat. Az arannyal módosított kompozitok esetében 520 (**P25/G**)-580(**P25/H**) nm között helyezkedtek el az ezeknek a csúcsoknak a maximumai [25].

6. Katalizátorok fotokatalitikus aktivitása

6.1. Szerves szennyezők elbontása

A fenol bontások esetében az általunk előállított P25/Au kompozitok nem voltak hatékonyabbak, mint maga a **P25** (11. ábra). Közülük a legjobban **P25/SZ** jelű kompozit teljesített a legjobban $7,45 \times 10^{-3}$ mM/perc reakciósebességet. Nem sokkal maradtak el ettől a **P25/F**, melynek a reakciósebessége $4,49 \times 10^{-3}$, a **P25/G** $3,19 \times 10^{-3}$ reakciósebességgel ezt pedig a **P25/H** követte, $5,01 \times 10^{-3}$ -s reakciósebességgel.



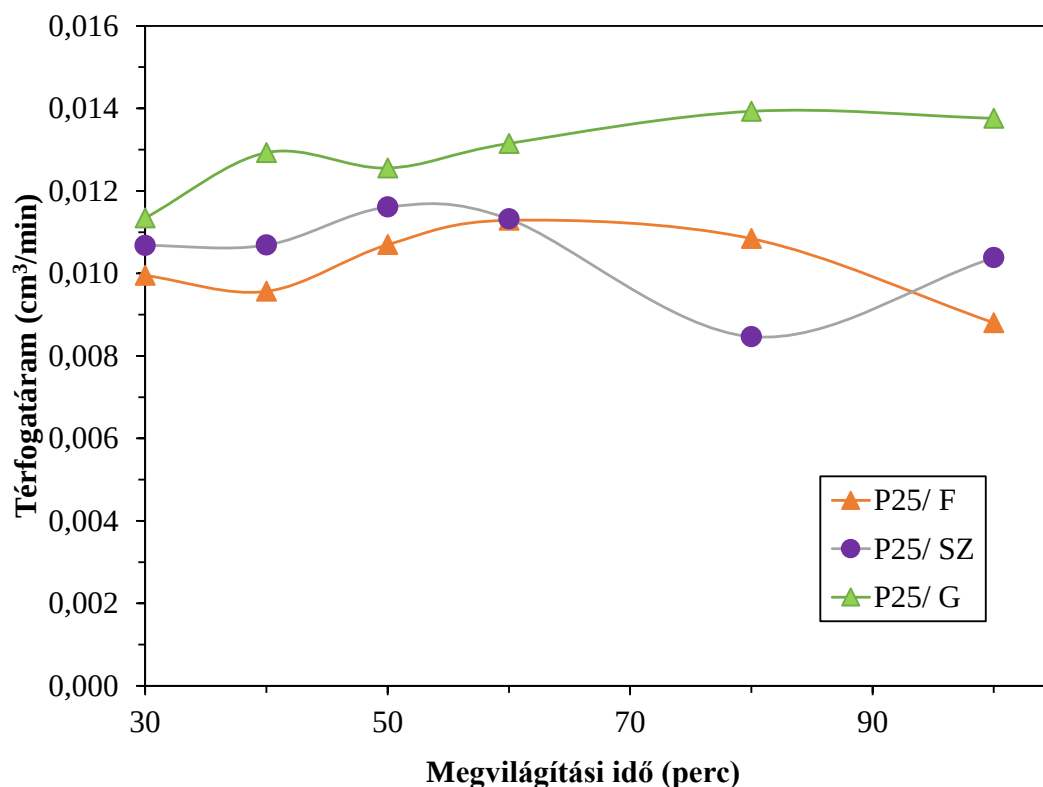
11. ábra: Fenol (fenti ábra) és oxálsav (alsó ábra) bomlási görbéje különböző Au/P25 kompozitok és P25 jelenlétében

Oxálsav esetében a **P25** nem érte el azt a hatékonyságot, mint az általunk előállított kompozit anyagok (11. ábra), mivel arany tartalmuknak köszönhetően a töltésszétválás hatékonyabb. Ebben az esetben **P25/G**-t tartalmazó fotokatalizátor bontási aránya a legjobb,

elérve a $71,7 \times 10^{-3}$ mM/perc a reakciósebességet, majd ezt követi a **P25/H**, **P25/F**, **P25/SZ**. A **P25** reakciósebessége alig haladja meg a $41,9 \times 10^{-3}$ mM/perc-s értéket, amelyet a legrosszabban teljesítő **P25/SZ** kompozit reakciósebessége is meghalad (46×10^{-3} mM/perc-es bontási sebességgel).

6.2. H₂ fejlesztés

Az oxálsav bontási kísérletekhez hasonlóan a H₂ fejlesztési kísérletek esetében szintén a **P25/G** kompozit volt a leghatékonyabb. A **P25/F** és a **P25/SZ** hasonló sebességgel fejlesztettek hidrogént: a **P25/F** H₂ áramlási sebessége $5,26 \times 10^{-9}$ mol/s, míg a **P25/SZ** esetében pedig $5,13 \times 10^{-9}$ mol/s volt. A sima **P25** nemesfém nélkül nem fejleszt hidrogént, mert ez a folyamat túlfeszültséggel jár.



12. ábra: Au/P25 kompozitok H₂ fejlesztő képessége

Név	$r_{\text{fenol}}(\text{mM/perc}) \times (10^{-3})$	$r_{\text{oxálsav}}(\text{mM/perc}) \times (10^{-3})$	H_2 képződési sebessége (mol/s) $\times (10^{-9})$
P25/H	5,01	69,0	-
P25/SZ	7,45	46,0	5,13
P25/G	3,19	71,7	6,94
P25/F	4,49	51,2	5,26
P25	5,71	41,9	0,00

1. Táblázat: a fenol/oxálsav bomlási sebessége és a H₂ fejlesztőképessége

Az oxálsav adszorbeálódik a katalizátor felületére, míg a fenol nem. Ez is lehet egy indoka annak, hogy a fenol esetében a **P25/SZ** rendelkezik a legjobb reakciósebességgel, míg az oxálsav esetében a **P25/G** a legnagyobb. A **P25/H** 10 mM/perc-cel marad le tőle. A fenol esetében különös viszont, hogy a **P25** nagyobb reakciósebességgel rendelkezik, mint **P25/SZ**, azonban oxálsav esetében a **P25** alulmarad minden arany tartalmú nanokompozittal szemben.

A reakciósebességek által felállítható egy rangsor, mind a fenol, mind pedig az oxálsav esetében, mely sorrendek egymástól eltérőek. Fenol esetén: **P25/SZ>P25>P25/H>P25/F>P25/G**, az oxálsav esetében pedig: **P25/G>P25/H>P25/F>P25/SZ>P25**. Feltehető a kérdés, hogy miért hasonlít egymásra az oxálsav bontás és a hidrogénfejlesztésben mutatott reakciósebesség/H₂ fejlesztési trend? Mivel mindkét esetben oxálsav bomlott el, ezért azon kompozitok esetében, amelyek jól bontották az oxálsavat valószínűsíthető volt, hogy jó hidrogénfejlesztési képességgel rendelkeznek majd.

7. Következtetések

Sikeresen előállítottunk három különböző alakú (gömb, szál, háromszög) Au-nanorészecskét, szakirodalomban ismerteket felhasználva, melyeknek sikerességét TEM segítségével ellenőriztünk. Ezekből TiO_2 (P25)-Au kompozitokat állítottunk elő, 1 % arany tartalommal. Emellett fotoredukciós módszerrel is előállítottunk hasonló kompozitot, mely úgyszint ismeretes volt a szakirodalomból. Továbbá vizsgáltuk őket szerkezetileg TEM, XRD és DRS segítségével. Az UV-Vis spektrumokon megfigyeltük az aranyra jellemző plazmoncsúcsokat.

Az elkészült kompozitokat fenol, illetve oxálsav bontásához használtuk fel. Fenolt bontva egyik kompozitnak sem sikerült meghaladnia a **P25** teljesítményét, míg az oxálsav esetében mindegyik hatékonyabbnak bizonyult. A legnagyobb hatásfok növekedést a **P25/G** kompozit érte el. A kompozitok H_2 fejlesztési tulajdonságát is megvizsgáltuk, ebben az esetben is a **P25/G** bizonyult a leghatékonyabbnak.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetem fejezem ki dr. Bolla Csaba egyetemi adjunktusnak, dr. Kovács Gábor és dr. Pap Zsolt kutatóknak a témavezetésért, valamint a Babeş-Bolyai Tudományegyetemnek.

Köszönöm a sok segítséget a kolozsvári Környezetkémiai és Anyagtudományi Kutatócsoportnak, valamint a Prof. Dr. Dombi András által vezetett Szegedi Tudományegyetem Műszaki és Anyagtudományi Intézetének.

Irodalomjegyzék

- 1 Európai Parlament és Tanács 1272/2008/EK rendelete az anyagok és keverékek osztályozásáról, címkézéséről és csomagolásáról.
- 2 Karácsonyi É., szakdolgozat: Gyors kalcinálású nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata, Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Szeged, 2010, 2-5.
- 3 Ilisz I., PhD dolgozat: Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja, József Attila Tudományegyetem, Szeged, 1998, 4-21.
- 4 Cegléd Zs., diplomamunka: Gyors kalcinálás hatása a nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok aktivitására, Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Szeged, 2009, 4.
- 5 Fujishima A., Honda K., „Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode”, *Nature*, **238** (1972) 37-38.
- 6 M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, Ch. Saint, „Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review”, *Water Research*, **44** (2010) 2997-3027.
- 7 Kmetykó Á., Tudományos Diákköri Konferencia: Nemesfémekkel módosított TiO₂ fotokatalizátorok alkalmazása UV-fotokatalitikus tesztekben valamint hidrogén fejlesztésére, Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Szeged, 2008, 3-14.
- 8 Koch S., Sztrókay K.: Ásványtan, 3. kiadás, Tankönyvkiadó, Budapest, 1986, 582-584.
- 9 L. Zhang, W. Niu, G. Xu, „Synthesis and applications of noble metal nanocrystals with high-energy facets”, *Nano Today*, **7** (2012) 586-605.
- 10 J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan, P. Mulvaney, “Electric-Field-Directed Growth of Gold Nanorods in Aqueous Surfactant Solution” *Advanced Functional Materials*, **14** (2004) 571-579.
- 11 D.V. Ravi Kumar, Amol A. Kulkarni, B.L.V. Prasad, “Synthesis of triangular gold nanoplates: Role of bromide ion and temperature”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **422** (2013) 181– 190.
- 12 Hyo-Yong A., Hye-Eun L., Kyoungsuk J., Ki Tae N., „Extended Gold Nano Morphology Diagram: Synthesis of Rhombic dodecahedra Using CTAB and Ascorbic Acid”, *Journal of Materials Chemistry C*, **1** (2013) 6861-6868.

-
- 13 M. Bernardi, S. N Raja , S. K. Lim, „Nanotwinned gold nanowires obtained by chemical synthesis”, *Nanotechnology*, **21** (2010), 285607, nr. 1-6.
- 14 M. Das, K. H. Shim, S. S. A. An, D. K. Yi, „Review on Gold Nanoparticles and Their Applications”, *Toxicology and Environmental Health Sciences*, **3**(4) (2011) 193-205.
- 15 M. Alvaro, B. Cojocaru, A. A. Ismail, N. Petrea, B. Ferrer, F. A. Harraz, V. I. Parvulescu, H. Garcia, „Visible-light photocatalytic activity of gold nanoparticles supported on template-synthesized mesoporous titania for the decontamination of the chemical warfare agent Soman”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **99** (2010) 191-197.
- 16 K. Kimura, S. Naya, Y. Jin-nouchi, H. Tada, „TiO₂ crystal form-dependence of the Au/TiO₂ plasmon photocatalyst's activity”, *Journal of Physical Chemistry C*, **116** (2012) 7111-7117.
- 17 N. Balázs, K. Mogyorósi, D. F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, „The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **84** (2008) 356-362.
- 18 D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy A Textbook for Materials Science*, Springer Science & Business Media, New York, 2009, 1-15.
- 19 Karácsonyi É., diplomamunka: Nemesfémekkel módosított titán-dioxid és volfrám-trioxid nanokompozitok előállítása és fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képessége, Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Szeged, 2012, 14-19.
- 20 http://fp.okstate.edu/nanotech/Reports/Lab%20Reports/Nanotech_Lab1_Bishop_Brammer_Dvorak.pdf (utolsó látogatás időpontja: 2014.04.25).
- 21 J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, „A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold”, *Discussions Faraday Society*, **11** (1951) 55-57
- 22 K. Mogyorósi, Á. Kmetykó, N. Czirbus, G. Veréb, P. Sipos, A. Dombi, „Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-doped TiO₂ Photocatalysts in H₂-production and in decomposition of various organics”, *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, **98**(2009) 215–225.
- 23 Pap Zs., PhD dolgozat: Synthesis, morpho-structural characterization and environmental application of titania photocatalysts obtained by rapid crystallization, University of Szeged, Babes-Bolyai University, 2011, 33-34.
- 24 G. Veréb, Z. Ambrus, Zs. Pap, Á. 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) 28-29.

25 É. Karácsanyi, L. Baia, A. Dombi, V. Dancu, K. Mogyorósi, L. C. Pop, G. Kovács, V. Coşoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Zs. Pap, „The photocatalytic activity of TiO₂/WO₃/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition”, *Catalysis Today*, **208** (2013) 24.