

KERESKEDELMI TiO₂ FOTOKATALIZÁTOROK, ARANY NANOKETRECEKSEL VALÓ MÓDOSÍTÁSA ÉS AKTIVITÁSÁRA VALÓ HATÁSA

Tóth Zsejke-Réka¹, Pap Zsolt^{2,3,4}, Hernádi Klára¹, Baia Lucian^{2,4}, Kovács Gábor^{1,2,4}

¹Department of Applied and Environmental Chemistry, University of Szeged, H-6720 Szeged, Rerrich B. tér 1, Hungary

²Institute for Interdisciplinary Research on Bio-Nano-Sciences, RO-400271 Cluj-Napoca, Treboniu Laurian 42, Romania

³Institute of Environmental Science and Technology, H-6720 Szeged, Tisza Lajos krt. 103, Hungary

⁴Faculty of Physics, Babeş–Bolyai University, RO-400084 Cluj–Napoca, M. Kogălniceanu 1, Romania

e-mail: tothzsejkereka@chem.u-szeged.hu

Abstract

Modified TiO₂-based composite photocatalysts were applied in order to degrade phenol and oxalic acid model pollutants. As co-catalysts noble metal nanoparticles (Ag nanoparticles and Au nanocages) were deposited onto the base photocatalysts. The Au nanocages were obtained by both a direct and an indirect synthesis approach, while the composites were fabricated by using either *in-situ* or impregnation techniques for noble metal deposition. The obtained Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ composites were characterized by different methods, such as XRD (X-ray Diffraction), TEM (Transmission Electron Microscopy), DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) and XRF (X-ray fluorescence). The result of our research is that the amount of oxalic acid was lower in case of silver nanoparticles, similarly in the case of phenol degradation to the silver nanoparticles/TiO₂ composites were more active. The gold nanocages composites low conversion value is due to the intermediates adsorption on the surface of TiO₂.

Bevezetés

A jelenleg kifogyóban lévő fosszilis energiaforrások helyettesíthetők H₂-nel, melynek előállítására a fotokatalízis jelentheti a jövőben a megoldást. A folyamathoz elengedhetetlen egy félvezető fotokatalizátor jelenléte. A kutatásaimban a legkutatottabb félvezető fotokatalizátort használtam, és annak is a kereskedelmi előállított fajtáit (P25 [1], Aldrich anatáz (AA), Aldrich rutil (AR)). Előzetes kutatásaink alapján már megfigyeltük, hogyha arany nanorészecskéket választunk le a TiO₂ felületére, akkor nagyobb aktivitást érhetünk el megnövelve a töltésszeparálódás határfokát [2]. Azt feltételeztük, hogyha a klasszikus geometriájú (gömb, kocka, rúd, stb.) nemesfém nanorészecskéket kicseréljük egy nagyobb fajlagos felülettel rendelkező geometriára, akkor nagyobb aktivitásbeli különbségek érhetők el a nagyobb elektronátadási felületnek köszönhetően. Ilyen komplex szerkezetű nanoanyagok például a nanoketrecék. Ezek a típusú nanorészecskék a szakirodalom szerint két módon is előállíthatók: indirekt [3] és direkt módszerrel [4]. A indirekt módszerhez elengedhetetlen Ag nanorészecskék előzetes előállítása. Az előbb említett ezüst nanorészecskéket kompozitba vittünk a fent említett TiO₂-kel és megvizsgáltuk a kapott kompozitok fotokatalitikus aktivitását is. Az így nyert, Au/TiO₂ és Ag/TiO₂ nanokompozitok fotokatalitikus aktivitását vizsgáltuk különböző modell szennyezők bontásában. Szerkezeti és morfológiai tulajdonságait XRD, DRS, TEM és XRF segítségével vizsgáltuk.

Kísérleti rész

A kompozit előállítása során három lépcsőben változtattuk az előállítási körülményeket:

a. *TiO₂ típusa:*

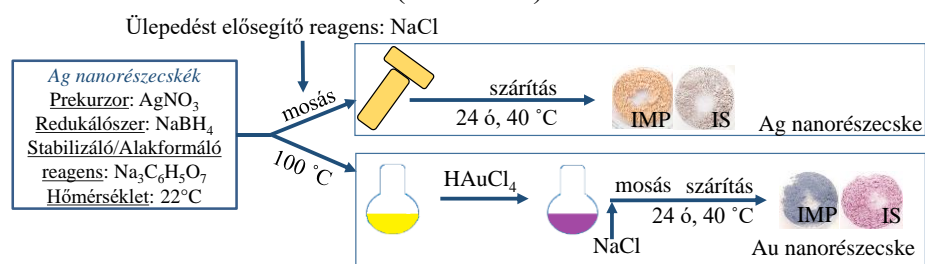
A kereskedelemből ismert három TiO₂-ot használtam, amelyek a következő szerkezeti sajátosságokkal rendelkeztek: Evonik Aeroxide P25 (89 % anatáz és 11 % rutil, az elsődleges kristályméret: 25-40 nm), Aldrich anatáz (kristályméret: 200 nm) és Aldrich rutil (kristályméret: 150 nm).

b. *A kompozit előállítás módszere:*

Két szintézis módszert alkalmaztam a kompozitok előállítására. Az *in situ* (IS) módszer esetében a katalizátor végig jelen van a rendszerben, amíg az impregnálásos (IMP) módszer esetében csak a redukálás után adjuk a rendszerhez az előző pontban említett TiO₂-ot.

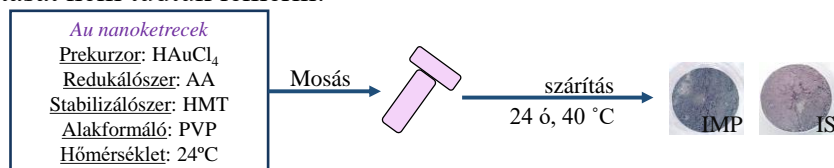
c. *Arany nanorészecske előállítása:*

Az indirekt nanoketrec szintéziséhez az Ag nanorészecskék jelenléte orientálja/templátként hat az Au nanorészecskék kialakítását/kialakítására (ld. 1. ábra).



1. ábra: Az Ag nanogömbök (AgNG) és Au nanoketrecsék indirekt (AuIND) előállításának sematikus ábrázolása

A direkt nanoketrec szintézis egy lépésben történik a 2. ábra alapján. AA és AR alapú kompozitok esetében a leválasztás nem volt sikeres, mert a nemesfém nanorészecskék nem rögzültek a katalizátor felszínére és külön színes réteget alkottak a beszáritás után. Ezért ezek fotokatalitikus aktivitását nem tudtuk lemérni.



2. ábra: Nanoketrecsék direkt (AuDIR) előállításának folyamatábrája

A következő jelölést fogjuk használni a kompozitokhoz, amelyhez figyelembe vesszük a fent említett három változtatott szintézis paramétert:

Nemesfém	Előállított nanorészecske	Kompozit szintézis módszer	TiO ₂ típusa
Au	IND/DIR	IMP/IS	P25/AA/AR
Ag	NG	IMP/IS	P25/AA/AR

Táblázat: A továbbiakban használt jelölés

Az így elkészített 8 db. Au/TiO₂ és 6 db. Ag/TiO₂ kompozit szerkezeti tulajdonságának a vizsgálatára a következő berendezéseket használtuk: **TEM** (FEI Technai G2 20 X-TWIN), amellyel meghatározzuk a nanorészecskék alakját és méretét, **XRD** (Rigaku Miniflex II), amellyel meghatározzuk az alapkatalizátorok összetételét és vizsgáljuk a nemesfém jelenlétét,

DRS (JASCO-V650 spektrofotométer -ILV-724 diffúz reflexiós modul), amellyel meghatározzuk az aranyra és az ezüstre jellemző plazmon elnyelési sávokat és **XRF** (Horiba Jobin Yvon XGT-5000), amellyel meghatározzuk az Ag/Au arányát.

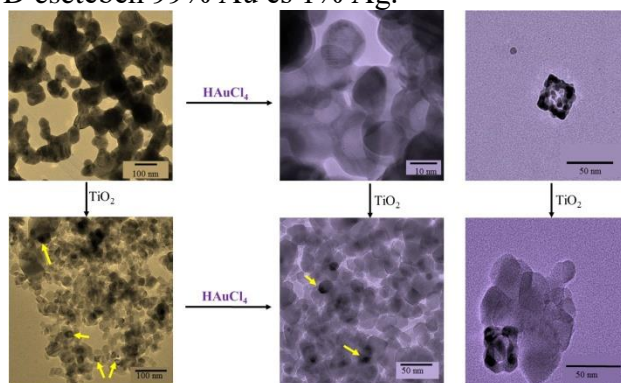
A fotokatalitikus mérések során használt körülmények: 6×6 W – UV lámpa ($\lambda_{\max} \approx 365$ nm), $C_{\text{fenol}} = 0,5$ mM / $C_{\text{oxálsav}} = 5$ mM, szuszpenzió töménység: $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ és megvilágítás ideje 2 óra.

Eredmények és értékelésük

Sikeresen előállítottuk 30 nm-es Ag nanogömböket (3. a. ábra), amelyek a NaCl hozzáadásával agglomerálódtak, majd azokat átalakítottam kb. 5-10 nm-es Au gömbszerű nanoketrecékké (3. b. ábra). Sikeresen előállítottam 25 nm-es nanoketrecéket előzetes Ag nanorészecske szintézise nélkül.

A XRD mérések alapján megfigyeltük, hogy a rutil (P25, AR) tartalmú minták esetében csak Ag nanorészecskék keletkeztek, amíg az anatáz (P25, AA) tartalmú minták esetében AgO jelenlétét figyeltük meg. Az Au tartalmú minták esetén csak az aranyra jellemző reflexiókat detektáltuk.

Az XRF mérésekből kiderült, hogy az AuDIR minták esetében 100 %-os volt az Au tartalom, addig az AuIND esetében 99% Au és 1% Ag.



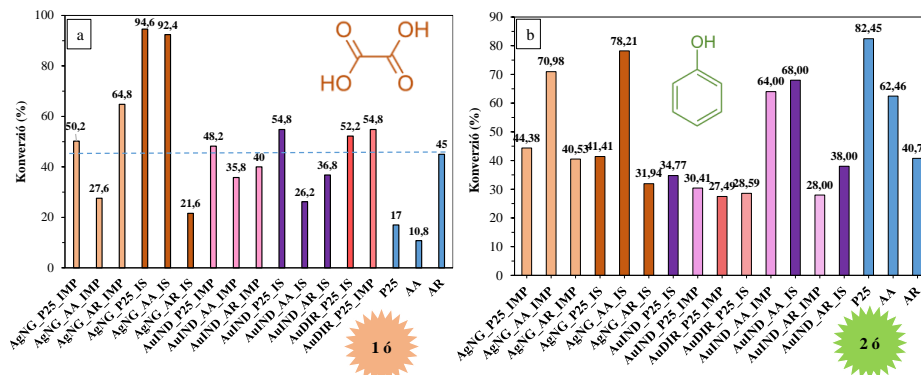
3. **ábra:** a. Ag, b. AuIND, c. Ag/TiO₂, d. AuIND/TiO₂, e AuDIR, f. AuDIR/TiO₂transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételei

A DRS mérések kimutatták, hogy az Ag jellemző plazmon elnyelési sávok eltűnnek, majd az Au hozzáadás után újbak jelennek meg, magasabb hullámhossz tartományban. Ez egy közvetlen bizonyíték arra, hogy a reakció sikeres volt. Az Au/IMP minták esetében (IND, DIR) nem jelenik meg plazmon elnyelési sáv, hiszen a ketrecre jellemző plazmon elnyelési sávok az IR tartományba nyúlnak át. Mindemellett kiszámoltuk a kompozitok tiltottsáv-szélességeit. A tiltottsáv-szélességek értékei azért fontosak, hiszen ha 3 eV alá esik akkor a kompozit akár látható fényben is aktív lehet. A kompozitok esetében azt vettük észre, hogy amíg a P25 tiltottsáv-szélessége 3,17 eV, addig a kompozitok tiltottsáv-szélességei 2,85-2,95 eV közötti értékek között mozog, tehát akár látható fényben is aktív lehet.

Oxálsav (4. a. ábra) esetében 1 óra eltelté után a következő eredményeket figyeltük meg:

- A P25 és AA tartalmú minták mindegyike aktívabbnak bizonyult, mint a kereskedelemről ismert alakulizátor párja.
- Az Ag tartalmú minták az IMP szintézis módszer esetében bizonyultak aktívabbnak, amíg az AgO tartalmú kompozitok esetében az IS jelű minták teljesítettek jobban.
- Az AuIND és AuDIR P25-öt tartalmú minták esetében 55-48 % közötti konverzió értékeket értünk el. Az AuIND_AA és AR tartalmú minták esetében függetlenül az alkalmazott kompozit szintézis módszertől egymáshoz közeli értékű konverziókat kaptunk.

- Egy óra eltelté után 8 kompozit bizonyult aktívabbnak, mint a kereskedelmi AR, amely a legaktívabb kereskedelmi katalizátor az oxálsav bontások esetében.
- Fenol (4. b. ábra) bontása esetében 2 óra után a következő eredményeket figyeltük meg:
- Az Ag és AgO tartalmú minták esetében a következő trendet figyeltük meg, figyelembe véve az alkatalizátorok jellegét: AA>P25>AR.
- A P25 tartalmú minták esetében egyik sem bizonyult aktívabbnak, mint a kereskedelmi párjuk.
- Az AA tartalmú minták esetében mindegyik kompozit hatékonyabban bontotta a fenolt, mint a kereskedelmi AA.
- AR tartalmú kompozitok esetében megközelítőleg egyforma eredményeket értünk el, mint a kereskedelmi AR.



4. **ábra:** A nanokompozitok fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata oxálsav (a) és fenol (b) bontásában

Következtetések

Sikeresen állítottunk elő Ag és Au nanorészecskéket és ezeket kompozitba vittük TiO₂-dal (8 db Au/TiO₂ és 6 db Ag/TiO₂ kompozitot). A kapott kompozitokat vizsgáltam XRD, DRS, TEM és XRF módszerek segítségével. A kompozitok fotokatalitikus aktivitását 2 modell szennyező bontásában teszteltük. **Fenol** esetében nem sikerült meghaladni a P25 aktivitását. **Oxálsav** esetében viszont 9 olyan kompozit is volt, amely aktívabbnak bizonyult a kereskedelmi katalizátoroknál. Kettő (Ag_P25_IS és Ag_AA_IS) jelenlétében 1 óra eltelté után 90 %-ot meghaladó konverziót értünk el. A fenti eredményeket figyelembe véve kimondhatjuk, hogy oxálsav bontása esetében az ezüst bizonyult aktívabbnak, mégpedig amikor IS módon vittük a TiO₂ felületére. Ezzel szemben fenol esetében független a kompozit szintézis módszertől az Ag_AA minták bizonyultak a legaktívabbnak. Az arany tartalmú minták esetében a visszaszorított fenol fogyás a közttermékek adszorbeálódásának tudható be.

Köszönetnyilvánítás

Az elkészített TEM felvételéért köszönet illeti: Réti Balázs és Kecsenovity Egon. P. Zs. köszönetet mond a MTA Prémium Posztdoktori pályázatának az anyagi támogatásért. A szerzők szeretnék megköszöni a GINOP-2.3.2-15-2016-00013 nevű pályázatnak az anyagi támogatást. T. Zs-R köszönetet mond a Márton Áron Szakkollégiumnak, valamint a BBTE által nyújtott kutatói ösztöndíjnak.

Irodalomjegyzék

- [1] B. Ohtani, O.O Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, Journal Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 216(2010) 179–182.
- [2] Zs. Pap & Zs. R. Tóth, V. Danciu, L. Baia, G. Kovács, Materials, 8(2015) 162-180.

[3] Y. Sun, Y. Xia, Journal of American Chemical Society, 126 (2004) 3892-3901.

[4] Y. Zhang, Y. Sun, Z. Liu, F. Xu, K. Cui, Y. Shi, Z. Wen, Z. Li, Journal of Electroanalytical Chemistry, 656 (2011) 23–28.