

Hidrogénfejlesztés nemesfémekkel módosított felületű TiO₂ fotokatalizátorok alkalmazásával

Ph. D. értekezés

Kmetykó Ákos

Témavezetők:

Dr. Dombi András

Dr. Mogyorósi Károly

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Kar

Környeztkémiai Kutatócsoport



Szeged

2014

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	5
2.1. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	5
2.2. A TiO ₂ mint félvezető fotokatalizátor	5
2.3. Fotokatalitikus H ₂ fejlesztés TiO ₂ alapú fotokatalizátorokkal	9
2.3.1. A TiO ₂ szerkezetének hatása a fotokatalitikus aktivitásra	10
2.3.2. Nemesfémekkel módosított felületű titán-dioxidok.....	11
2.3.2.1. A nemesfémek leválasztásához leggyakrabban használt módszerek	11
2.3.2.2. A katalizátor nemesfém tartalmának hatása a fotokatalitikus aktivitásra	12
2.3.2.3. A nemesfém nanorészecskék méretének hatása.....	14
2.3.2.4. Hidrogénfejlesztés különböző szerves anyagok jelenlétében	15
3. Célkitűzés	18
4. Felhasznált módszerek és anyagok	19
4.1. Analitikai és anyagvizsgálati mérőmódszerek	19
4.1.1. Spektrofotometria.....	19
4.1.2. Diffúziós reflexiós spektroszkópia (DRS)	19
4.1.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	19
4.1.4. Röntgendiffrakció (XRD)	19
4.1.5. Energia diszperzív spektrometria (EDX)	20
4.1.6. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS).....	20
4.1.7. Fajlagos felület meghatározása a Brunauer-Emmett-Teller-elmélet szerint (BET).....	20
4.1.8. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP).....	21
4.1.9. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC).....	21
4.1.10. Gázkromatográfia (GC).....	21
4.1.11. Teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározása.....	22
4.2. A nemesfémekkel módosított felületű TiO ₂ alapú fotokatalizátorok előállítása.....	22
4.2.1. Fotoredukciós módszer	23
4.2.2. Kémiai redukciós módszer	24
4.3. A fotokatalitikus kísérletekhez használt reaktor	27
4.4. A fotokatalitikus reakciók során használt segédvegyületek.....	30
5. Kísérleti eredmények.....	32
5.1. Fotokatalitikus hidrogénfejlődés vizsgálata UV megvilágítás esetén.....	32
5.1.1. H ₂ fejlődés arannyal módosított felületű TiO ₂ katalizátorokkal	32
5.1.1.1. Az előállított arany szolok abszorpciós spektruma	32
5.1.1.2. A TiO ₂ felületére leválasztott Au nanorészecskék mérete	33

5.1.1.3. A fotokatalitikus hidrogénfejlődés vizsgálata oxálsav segédvegyület jelenlétében.....	38
5.1.1.4. A fotokatalitikus hidrogénfejlődés vizsgálata metanol jelenlétében.....	45
5.1.2. Pt-módosított TiO ₂ katalizátorok alkalmazhatósága fotokatalitikus H ₂ fejlesztésre	46
5.1.2.1. A TiO ₂ -re leválasztott Pt nanorészecskék méretének hatása a H ₂ fejlődés mértékére.....	47
5.2. Fotokatalitikus hidrogénfejlesztés TiO ₂ alapú katalizátorok látható fényű (VIS) gerjesztésével	54
5.2.1. A TiO ₂ alapkatalizátor tulajdonságainak hatása a fotokatalitikus H ₂ képződés mértékére.....	55
5.2.2. Különböző nemesfémek hatása a hidrogénfejlődésre VIS megvilágítás mellett ...	58
5.2.3. A H ₂ képződés hőmérsékletfüggése Pt-TiO ₂ (AR) katalizátorral	61
5.2.4. Fotokatalitikus hidrogénfejlesztés különböző szerves reagensek jelenlétében.....	61
6. Összefoglalás.....	63
7. Summary	66
Köszönetnyilvánítás	69
Irodalomjegyzék.....	70

1. Bevezetés

Az emberiség létszámának és fejlettségi szintjének növekedése azt eredményezte, hogy a mezőgazdasági és ipari szennyvizek a kémiai anyagok egyre szélesebb spektrumát tartalmazzák. Mivel ezek a – többnyire szerves – szennyezőanyagok komoly veszélyt jelenthetnek a környezetre és az egészségünkre, hatékony megoldást kell találnunk az ártalmatlanításukra. Számos szerves vegyület biológiai módszerekkel nem ártalmatlanítható, részleges vagy teljes lebontásukra alkalmazhatóak az ún. nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (angolul advanced oxidation processes, AOPs). Ezen módszerek közé tartozik a heterogén fotokatalízis, melynek lényege, hogy a többfázisú rendszerben a megfelelő hullámhosszúságú fénnel gerjesztett félvezető fotokatalizátor felületén közvetlenül, vagy közvetve a szerves vegyületek oxidálódnak.

Az egyik legismertebb és széles körben alkalmazott félvezető fotokatalizátor a titán-dioxid. A TiO_2 -dal történő víztisztítás során a katalizátort megvilágítva elektron jut a vegyértéksávból a vezetési sávba. Amennyiben a töltésszeparáció elegendően hosszú ideig fennmarad, a katalizátor felületén az elektronhiányos „lyuk” a reakciópartner oxidációját idézheti elő. Ezen folyamat során a szerves vegyület közvetlenül oxidálódhat a felületen, vagy a képződött reaktív gyökökkel történő reakcióban közvetetten is bekövetkezhet a szervesanyag degradációja. A TiO_2 fotokatalizátor előnyei közé sorolható, hogy viszonylag olcsó, könnyen hozzáférhető, fotostabilis, biztonságos és széles körben alkalmazható. Hátránya azonban, hogy a gerjesztéshez és a fotokatalitikus folyamatok lejátszódásához a vegyértéksáv és a vezetési sáv közötti ún. tiltott sáv energiájával megegyező vagy nagyobb energiájú fotonokra van szükség. A TiO_2 esetén a gerjesztéshez használható fotonok hullámhosszúsága a közeli UV-tartományba esik. A természetes napfény mint ingyen és korlátlanul rendelkezésre álló gerjesztő fényforrás spektrális összetételét tekintve mindössze 5% UV komponenst és 40%-ban a látható fény hullámhossztartományába (400-800 nm) tartozó fotonokat tartalmaz. Ezért fontos lehet az olyan katalizátorok felkutatása, amelyek képesek a látható fény tartományába eső fotonok hasznosítására is. A TiO_2 -ot többféleképp tehetjük alkalmassá erre a feladatra. A TiO_2 természetben előforduló kristálmódosulatai közül a rutil a látható tartományban már 416 nm-nél rövidebb hullámhosszúságú fotonokkal is gerjeszthető. A TiO_2 kristályszerkezetének módosításával, illetve a katalizátor felületére leválasztott nanorészecskékkel a besugárzott napfény hasznosítása hatékonyabbá tehető.

A TiO_2 -dal történő fotokatalízis nemcsak a szerves vegyületek oxidációjához nyújt segítséget, hanem oxigénmentes körülmények között H_2 gáz előállítására is lehetőség nyílik. A H_2 az egyik legtisztább, ártalmatlan égéstermékkel rendelkező alternatív energiahordozó, így a napsugárzás kémiai energiájának tárolására előnyös lehet a fotokatalitikusan fejlesztett hidrogén. A folyamat tiszta TiO_2 jelenlétében nem megy végbe kellő hatékonysággal. Azonban ha a katalizátor felületére akár csak kis mennyiségben is nemesfém nanorészecskéket választunk le (pl. Pt, Pd, Au, Ag, Rh, vagy Ru), akkor a hidrogénleválás túlfeszültsége alacsonyabb, így a folyamat lejátszódása nagyban elősegíthető. A felületre leválasztott nemesfémeknek további kedvező hatásuk is van: töltéscsapdázó tulajdonságuk révén csökkentik az elektron-lyuk rekombinációt, ezáltal elősegítve a fotokatalitikus reakciók végbemenetelét. A fotokatalitikus H_2 fejlődés további kritériuma, hogy a megvilágított szuszpenzió tartalmazzon valamilyen könnyen oxidálható szerves segédanyagot, ún. „áldozati” reagenst. Ennek hiányában a reakció nagyságrendekkel kisebb sebességgel megy végbe. Mivel a hidrogén ionok redukációjához szerves anyag oxidációjára is szükség van, ezért környezetvédelmi és gazdasági szempontból is előnyös lenne a szennyvizek fotokatalitikus ártalmatlanítását összekapcsolni egyidejű hidrogénfejlesztéssel. További előnyt jelentene, ha mindezt a természetes napsugárzás effektív kiaknázásával lehetne megvalósítani.

A Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karának Környezetkémiai Kutatócsoportjában végzett doktori kutatásaim során a fent felvázolt problémákra kerestem megoldást, illetve vizsgáltam a továbbfejlesztési lehetőségeket.

2. Irodalmi áttekintés

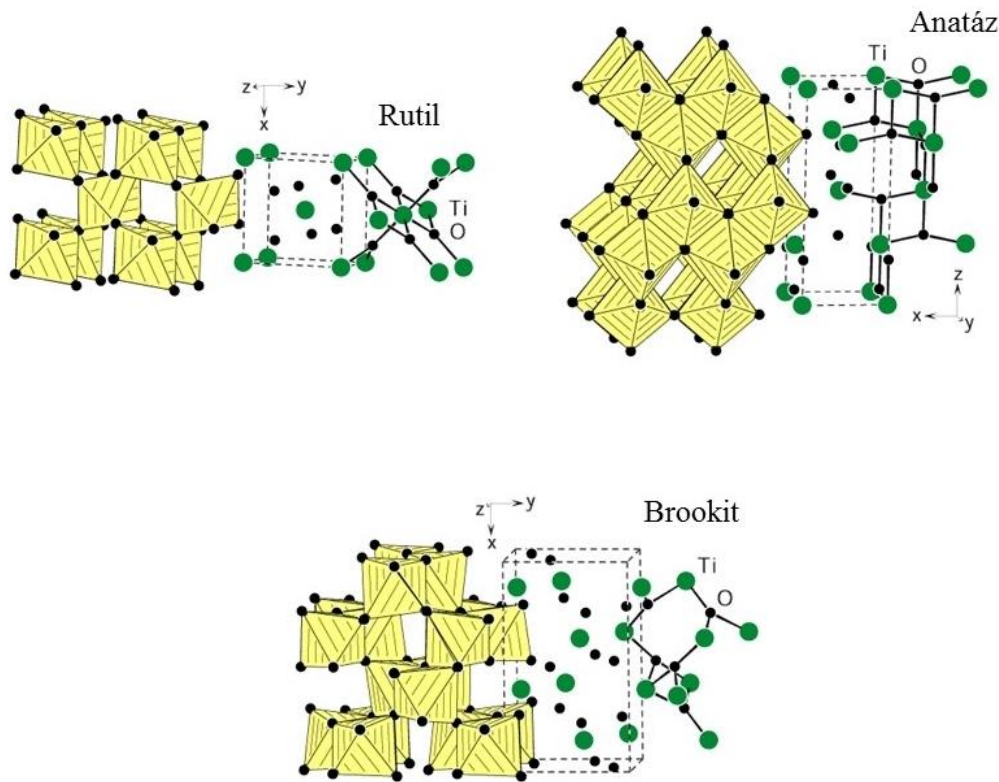
2.1. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A felszíni és felszín alatti vízkészletek nemcsak ivóvízbázist biztosítanak számunkra, de az élelemforrásoknak (így a biológiai létnek) is nélkülözhetetlen elemei, ezért mindannyiunk érdeke tisztaságuk megóvása, a kialakult szennyezések felszámolása vagy kiküszöbölése. A háztartásokból származó szennyvizek mellett jóval nagyobb volument képviselnek a kémiai adalékanyagok rendkívül széles tárházát felhasználó mezőgazdasági művelés és ipari termelés okozta károk. Ezek a termelés során felhasznált és megfelelő kezelés nélkül a környezetbe kikerülő szennyvizek súlyos hatást gyakorolhatnak a hidroszférára és a bioszférára. Ezen káros anyagok jelentős része hatékonyan eltávolítható a hagyományos fizikai és biológiai szennyvíztisztítási eljárásokkal, azonban a mikroorganizmusok pusztulását okozó, nyomokban jelenlévő vagy épp ellenkezőleg, ipari mennyiségekben keletkező szennyezők kibocsátás előtti eltávolítása, illetve az emissziók határérték alá való csökkentése komoly kihívást jelent. Erre kínál megoldási lehetőségeket a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások köre. Ezen összetett folyamatok döntően gyökgeneráláson alapulnak és a képződött szabad gyökök indítják a szerves anyagok oxidációját, amely végső soron teljes mineralizációhoz vezet ártalmatlan végtermékekkel (pl. szén-dioxid és víz). A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások két fő csoportra oszthatók: a *homogén* fázisban végbemenő oxidációs folyamatok közé sorolhatók az UV és vákuum-ultraibolya besugárzáson, radiolízisen, illetve ultrahangos kezeléssel alapuló módszerek, míg a *heterogén*, többfázisú műveletek során leggyakrabban az ózonozást és a titán-dioxid jelenlétében végbemenő fotokatalitikus folyamatokat alkalmazzák a szennyezők lebontására.

2.2. A TiO₂ mint félvezető fotokatalizátor

A titán-dioxid szerkezetében az O²⁻-ionok oktaédesen helyezkednek el a kation körül. A TiO₆-oktaéderek kapcsolódása háromféleképpen történhet (**1. ábra**), ennek megfelelően az energetikailag leginkább stabilis *rutil* rácson kívül – amelyben az oktaéderek két közös éllel kapcsolódnak egymáshoz - még két TiO₂ kristályszerkezet alakulhat ki: a tetragonális *anatáz* (négy közös él) és a rombos *brookit* (három közös él). Előnyei közé sorolható, hogy

fotostabilis, nagy mennyiségben van jelen a földkéregben, olcsón előállítható és nem mérgező: jelenleg is alkalmazzák kötő-, színező- és töltőanyagként ételekben, gyógyszerekben, fogkrémekben és festékekben.



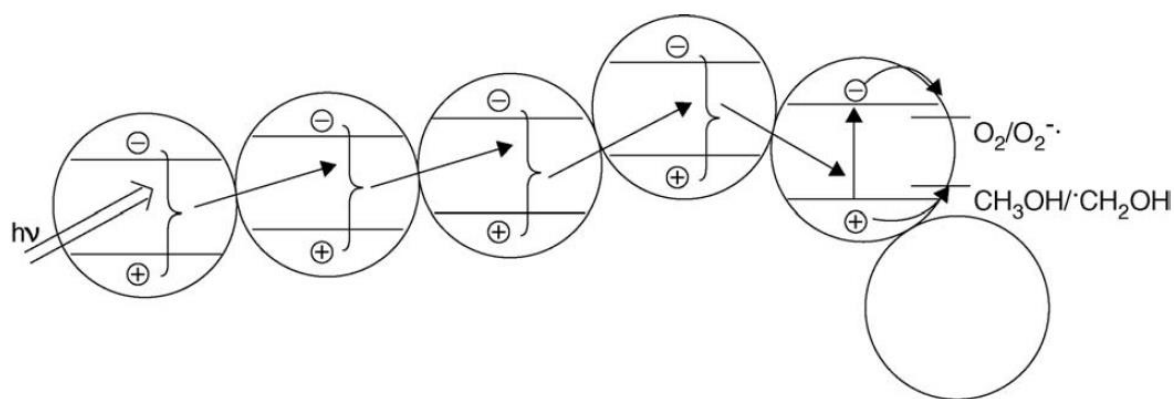
1. ábra

A TiO_2 természetben előforduló kristálmódosulatai [1]

A TiO_2 -dal történő fotokatalízis lényege annak félvezető tulajdonságában rejlik. A félvezetők elektronsáv-szerkezetén belül azokat a helyeket, ahol az elektronok számára megengedett energiaértékek kvázifolytonosak vegyérték-, illetve vezetési sávoknak nevezzük. Köztük helyezkedik el az ún. tiltott sáv, amelyben elektronok nem tartózkodhatnak és a hozzá tartozó energiaértékeket nem vehetik fel. Gerjesztés során – amely történhet hő- vagy elektromágneses sugárzással – a tiltott sáv anyagi minőségre jellemző szélességének megfelelő mértékű energiát közölve elektronok jutnak át a vegyértéksávból a vezetési sávba. Fénnyel történő gerjesztés esetén a foton energiája nagyobb vagy egyenlő a vegyérték- és vezetési sáv energiaszintjeinek különbségével, ezzel magyarázható, hogy a TiO_2 gerjesztésére az UV-tartomány a legalkalmasabb. Az anatáz

kristályfázis tiltott sávjának energiája 3,23 eV, ami 384 nm hullámhosszúság alatti fotonokkal történő gerjeszthetőséget eredményez. A rutil tiltott sávjának energiája 3,02 eV, így valamivel kisebb energiájú (<416 nm) gerjesztés is elegendő a töltésszeparációhoz [2]. A gerjesztett elektron helyén a vegyértéksávban egy elektronhiányos pozitív töltésű hibahely, „lyuk” marad, amely mozgékony töltéshordozóként részt vehet a vezetési folyamatokban, vagy a töltésátmenettel járó redoxireakciókban is. A felületen adszorbeálódott vegyület reakcióját a foton által keltett lyukkal a vegyület redoxpotenciálja és a tiltott sáv szélessége határozza meg. Fontos, hogy a töltésátmenetnek gyorsabbnak kell lennie az elektron-lyuk rekombinációnál. Szerves vegyületek oxidációja során nemcsak ezekkel a lyukakkal történő reakciókat használjuk fel, hanem a katalizátor felületén az oxigén redukálásával képződő gyökök (mint például a hidroxil-, a szuperoxid- vagy hidroperoxil-gyök) oxidatív hatását is. Érdeemes rámutatni, hogy ezáltal a redukáló tulajdonságú elektron felhasználásával oxidáló anyagfélések keletkeznek. Az összetett folyamatok során - különböző köztitermékeken keresztül - eljutunk a szervesetlen végtermékekhez (CO₂, víz, szervesetlen sók).

Gyakran előfordul, hogy a beeső foton abszorpciója és az indukált redoxireakció nem ugyanazon a részecskén megy végbe. Az elektron/lyuk képes részecskéről részecskére vándorolni abban az esetben, ha a részecskék között fizikai kapcsolat van (aggregáltak) és azonos kristályorientációval rendelkeznek. Ezt az effektust, az ún. antenna-hatást mutatja be szematikusan a **2. ábra** [3].



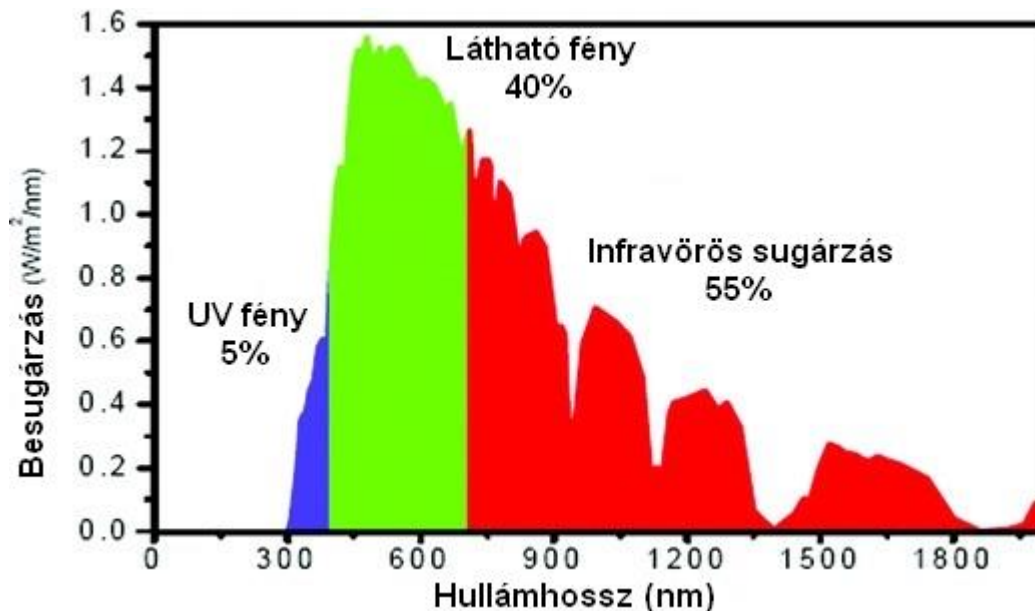
2. ábra

Az egymással fizikai kapcsolatban levő TiO₂ részecskék között fellépő antenna-effektus [3]

A TiO₂ fotokatalitikus folyamatokban történő felhasználási lehetőségeinek kutatása az 1970-es évektől kezdve vett nagy lendületet, amikor *Fujishima és Honda* publikálta a titán-dioxiddal végzett fotokémiai vízbontással kapcsolatos mérési eredményeit [4]. Az azóta eltelt

időszakban publikációk tízezrei születtek a TiO_2 legkülönbözőbb körülmények közötti alkalmazhatóságáról.

A földfelszínre elérő természetes napfény mintegy 5%-a UV foton (<400 nm), míg a látható tartományba (400-800 nm) eső fénysugárzás megközelítőleg 40%-ot tesz ki (**3. ábra**).



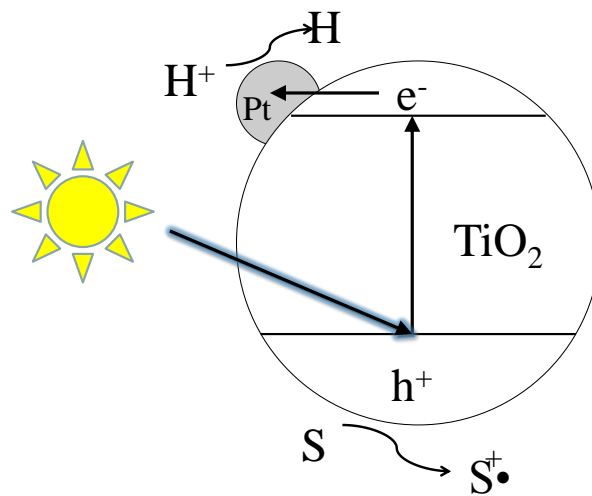
3. ábra

A földfelszínre elérő napsugárzás spektrális összetétele [5]

Mivel a TiO_2 főképp a közeli UV tartományba eső fotonokkal gerjeszthető, így törekedni kell arra, hogy az alkalmazott katalizátor minél nagyobb hatékonysággal legyen gerjeszthető ebben a hullámhossztartományban. A TiO_2 kristályrácsába beépülő szennyező elemek, illetve a felületre leválasztott részecskék azonban bizonyos mértékben alkalmassá tehetik a katalizátort a 400 nm feletti hullámhosszúságú fotonok abszorpciójára is. A titán-dioxid kristályrácsának módosítását leggyakrabban nemfémes elemek (kén [6-8], nitrogén [9-12], jód [13-16], fluor [17-18]) beépítésével érik el. Ezen szennyezők kristályrácsba épülésekor új energianívók jelennek meg, ezáltal az elektronok könnyebben gerjeszthetővé válhatnak, illetve csökkenhet az elektron-lyuk rekombináció mértéke. A katalizátor fotokatalitikus tulajdonságaira gyakorolt hatásukat befolyásolja a kristályrácsba való beépülési formájuk, mennyiségük, vegyértékük és felületi eloszlásuk.

2.3. Fotokatalitikus H₂ fejlesztés TiO₂ alapú fotokatalizátorokkal

A titán-dioxid jelenlétében végbemenő fotokatalitikus folyamatok nemcsak szerves szennyezők oxidációjára használhatók fel, hanem oxigénmentes körülmények között lehetőség nyílik vizes oldatokból történő hidrogén gáz fejlesztésére is. A „tisza” energiaforrások iránti növekvő igény tükrében az ezirányú kutatások nagy lehetőségeket rejtenek magukban, ugyanis a hidrogén elégetve vízzé alakul, CO₂ kibocsájtása nélkül. A H₂ képződés révén akár a napfény energiája is átalakítható kémiai energiává indirekt módon, heterogén fotokatalízis segítségével [19-20]. Molekuláris oxigén hiányában a potenciális elektron akceptor a +1-es oxidációs számú hidrogén. Az effektív hidrogénképződésnek fontos kritériuma, hogy a katalizátor felületén legyenek olyan aktív helyek, ahol a hidrogénleválás végbemegy, a leválás túlfeszültsége kicsi. Ezt leggyakrabban nemesfémek TiO₂ felületére történő depozíciójával érik el. A felületi nemesfém részecskék jelenléte töltéscsapdázó hatásukon keresztül az elektron-lyuk rekombináció sebességének csökkenését is eredményezi [21] (4. ábra).



4. ábra

A TiO₂ felületére leválasztott nemesfémek töltéscsapdázó hatása

A TiO₂ fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő képességének javítása érdekében leginkább arany [22-31], ezüst [32-35], platina [36-45], palládium [46-50], ródium [46], illetve ruténium [51-53] nanorészecskéket választanak le a katalizátorok felületére.

A fotokatalitikus hidrogénképződés mértékét számos tényező befolyásolja, úgy mint:

- a TiO_2 katalizátor kristályfázis-összetétele, morfológiája, felületi tulajdonságai,
- a TiO_2 felületére leválasztott nemesfém részecskék minősége, mennyisége, mérete és méreteloszlása,
- a rendszerben jelenlévő szerves anyagok koncentrációja és kémiai összetétele,
- a reakciót hőmérséklet,
- valamint a megvilágításhoz használt fényforrás spektrális összetétele.

Látható, hogy igen sok paraméter együttesen befolyásolja az adott katalizátor fotokatalitikus aktivitását. Disszertációmban ezek között kerestem összefüggést és megvizsgáltam a hidrogénfejlődésre gyakorolt hatásukat is.

2.3.1. A TiO_2 szerkezetének hatása a fotokatalitikus aktivitásra

A titán-dioxid morfológiáját főképp az előállításához használt szintézismódszer határozza meg, amelyet később utókezeléssel – pl. kalcinálással [54] – bizonyos mértékben megváltoztathatunk. Az ipari mennyiségben előállított és kereskedelmi forgalomban kapható titán-dioxidok pontos előállítási módja általában titkos és szabadalom által védett. A széles körben alkalmazott és a szakirodalomban gyakran referenciaként feltüntetett *Aeroxide P25* elnevezésű TiO_2 katalizátort lánghidrolitikus úton állítják elő, amely során a titán-prekurzort magas hőmérsékletű lángba vezetik. Az így képződött TiO_2 részecskék 25-30 nm-esek, kristályfázist tekintve 90% anatázt és 10% rutilt tartalmaznak, fajlagos felületük pedig 50 m^2/g körüli érték.

Chiarello és munkatársai 0,15 M titán(IV)-izopropoxidot keverték különböző szerves oldószerekhez és egy általuk készített eszközzel porlasztották a lángba a prekurzort tartalmazó oldatokat [24]. Az előállított minták hidrogénfejlesztő képességét összehasonlították *Aeroxide P25*-tel, anatázzal, illetve tiszta rutillal metanol jelenlétében. A gerjesztő forrás egy 250 W teljesítményű, 330-450 nm-es fényt sugárzó higanygőzlámpa volt. Megállapították, hogy a hidrogénfejlődés mértéke a katalizátor anatáztartalmának növekedésével emelkedett. Emellett egyes esetekben 1 m/m% aranyat választottak le a különböző titán-dioxidokra. Az ezen a katalizátorokon fejlődött H_2 gáz mennyisége többszöröse volt az aranymentes változatokon tapasztaltakhoz képest, miközben a fajlagos felület és a kristályszerkezet lényegében változatlan maradt.

Lakshminarasimhan és munkatársai titán-tetraizopropoxid prekursor felhasználásával mezopórusos, illetve pórus mentes kolloidális TiO₂-t állítottak elő és ezek aktivitását hasonlították össze a kereskedelmi forgalomban kapható *Aeroxide P25*-tel és *Hombikat UV-100*-zal [55]. A katalizátorokat 0,1 m/m% platnával adalékolták és UV megvilágítás mellett fejlesztettek velük hidrogén gázt. A mezopórusos TiO₂ aktivitása bizonyult nagyobbak, míg a nem pórusos, kolloidális TiO₂ inaktív volt. A szerzők szerint ennek lehetséges magyarázata, hogy a minták közül a kolloidális TiO₂ volt a legkevésbé aggregált formában, ezáltal gátolt volt a részecskék közötti töltésátmenet, azaz az elektron-lyuk rekombináció gyorsabban ment végbe. A mezopórusos TiO₂ jó fotokatalitikus aktivitása pedig a kompakt, aggregált szerkezetének köszönhető, ugyanis a részecskék közti szorosabb interakció megnöveli a töltésszétválasztás hatékonyságát.

Khan és munkatársai ioncserével platínát építettek be titán-nanocsövek szerkezetébe, amelyek ezáltal a látható fény hullámhossztartományában is kiemelkedő fotokatalitikus aktivitást mutattak hidrogénfejlesztés szempontjából [56]. A kb. 2 nm-es Pt részecskék beépültek a titán-dioxid csöves szerkezetébe, ezáltal jelentősen lecsökkent a tiltott sáv energiája. A platina nélküli titán-nanocső, illetve a *P25* nem mutatott fotokatalitikus aktivitást látható fényű gerjesztés során.

Yi és munkatársai a poszt-szintetikus kalcinálás hatását vizsgálták 1 m/m% platnával módosított mezopórusos titán-dioxidokon [57]. Megállapították, hogy a kalcinálás hőmérsékletének növelésével az amorf TiO₂ anatózzá kristályosodott, a fajlagos felület pedig drasztikusan lecsökkent. A hidrogénfejlesztő aktivitás nagymértékű romlásának elsődleges okaként a kalcinálás során bekövetkező porozitás-csökkenést jelölték meg.

2.3.2. Nemesfémekkel módosított felületű titán-dioxidok

2.3.2.1. A nemesfémek leválasztásához leggyakrabban használt módszerek

A nemesfémek leválasztásának egyik legegyszerűbb módja, ha a TiO₂ felületét valamilyen nemesfémtartalmú oldattal impregnáljuk. A nemesfém ionok redukciója történhet az impregnálás előtt és után is. Az impregnálás utáni redukciós eljárások közé tartozik a H₂ áramban történő hevítés [36, 58], illetve a formaldehiddel történő redukció [59].

Mizukoshi és munkatársai szonokémiai eljárással immobilizáltak Au, Pt és Pd nanorészecskéket TiO₂ felszínén [25]. Az eljárás során egy 200 W-os 200 kHz-es frekvenciát

kibocsájtó ultrahangkészüléket használtak a nemesfémek redukciójának elérése érdekében polietilén-glikol-monosztearát jelenlétében. Az eljárással közel monodiszperz, 2-3 nm méretű részecskéket sikerült leválasztaniuk a katalizátorok felületére.

Fotoredukciós eljárások során a titán-dioxidot UV fényel gerjesztik, majd a gerjesztéssel előállított elektronok redukálják a nemesfémionokat, miközben a rendszerben jelenlévő szervesanyagok oxidálódnak. Ilyen szerves ún. „áldozati” reagens lehet pl. metanol [60-61], oxálsav [62-63], 2-propanol [64] vagy hangyasav [65-66]. A fotoredukciós folyamat szerves segédkomponens jelenléte nélkül is végbemegy, ekkor a víz oxigénje oxidálódik, azonban a folyamat jóval lassabban játszódik le és több energia-befektetéssel jár [67-68].

A nemesfémek redukciója történhet kémiai redukáló ágensek hozzáadásának hatására oldatfázisban vagy TiO_2 jelenlétében *in situ*. A szakirodalomban leggyakrabban használt redukálószer a nátrium-borohidrid [69-70], a hidrazin [71-72], az aszkorbinsav [34] és a citromsav/citrátok [73]. Ezen vegyületek alkalmazása során a nukleáció sebessége viszonylag gyors, a képződő részecskék méretét pedig nagymértékben befolyásolja a redukálószer koncentrációja.

Ikuma és Bassho platinával módosított TiO_2 katalizátorok jelenlétében vizsgálta a fotokatalitikus hidrogénfejlődés mértékét [74]. Háromféle módon redukálták ki a nemesfémeket a katalizátor felületére: (i) H_2 atmoszférában történő hevítéssel 425 °C-on, (ii) UV besugárzásos fotoredukcióval, valamint (iii) formaldehid atmoszférában. A legnagyobb mértékű hidrogénképződést a formaldehid által redukált Pt részecskéket tartalmazó mintán mérték, a Pt koncentráció egységesen 0,001 mol Pt / 1 mol TiO_2 volt.

2.3.2.2. A katalizátor nemesfém-tartalmának hatása a fotokatalitikus aktivitásra

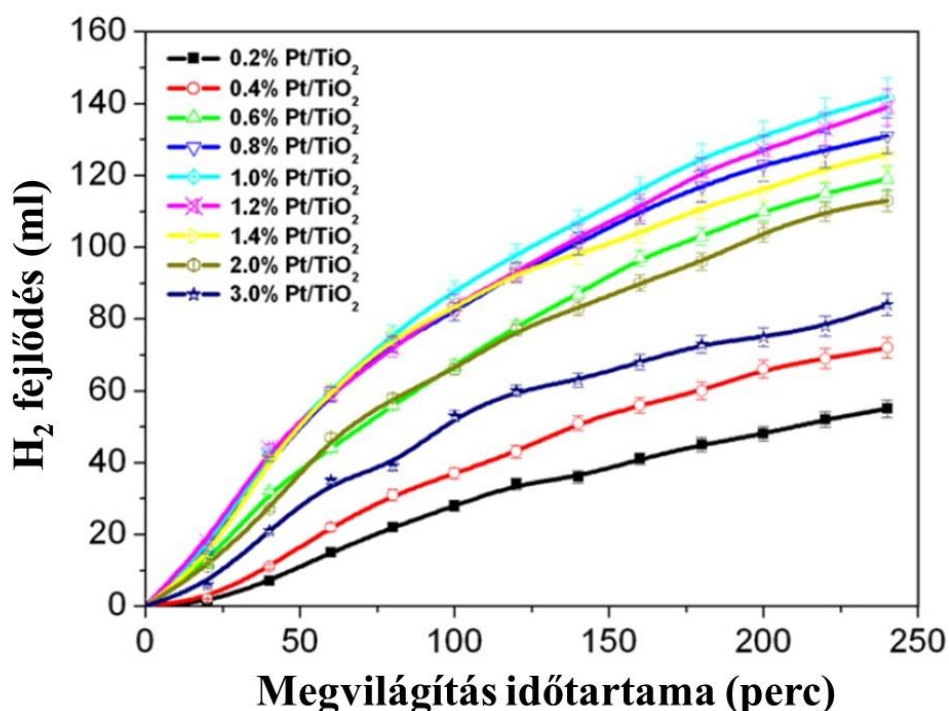
A különböző szerves vegyületek fotokatalitikus lebontásának sebessége és a hidrogénképződés mértéke jelentősen függ a katalizátor felületére leválasztott nemesfém mennyiségétől. A túl nagy nemesfém-tartalom az aktív helyek blokkolását eredményezheti és akadályozza a titán-dioxid fotonabszorpcióját [75]. Ezen felül pedig az optimálisnál nagyobb mennyiségű nemesfém jelenléte a felületen csökkenti a töltéshordozók térbeli elválás-kezelését, ami az elektron-lyuk rekombináció megnövekedett mértékéhez is vezet [47, 76].

A nemesfém részecskék száma ha túl kicsi, az előnyös töltéscsapdázó hatásuk nem érvényesül kellő hatékonysággal. Általánosságban elmondható, hogy a katalizátor tömegéhez viszonyítva a 0,1-1,2 m/m% nemesfém mennyiség az optimális.

Iliev és munkatársai fotoredukcióval immobilizáltak Au nanorészecskéket a TiO_2 felületén, a katalizátorok különböző aranytartalommal rendelkeztek (0,05-0,4 m/m%) [61]. Kísérleteik során oxálsav fotokatalitikus bomlását mérték: a legjobb aktivitást mutató, ~0,14 m/m% aranyat tartalmazó katalizátoruk több, mint kétszer olyan hatékonynak bizonyult, mint a tiszta P25 alapkatalizátor.

Sakthivel és munkatársai 0,4-1,6 m/m% arany-, illetve platinatartalmú, *Aeroxide P25* alapú fotokatalizátorokat állítottak elő és az *acid green 16* nevű festék fotooxidációját mérték [47]. Kísérleteik során a 0,8 m/m% nemesfém tartalom mutatkozott optimális mennyiségnek.

Zheng és munkatársai ecetsavból történő hidrogénfejlesztésre vonatkozó kísérleteik során a 0,2-3,0 m/m% tartományban az 1 m/m% platinát tartalmazó TiO_2 katalizátor fotokatalitikus aktivitását találták a legnagyobbaknak (**5. ábra**) [67].



5. ábra

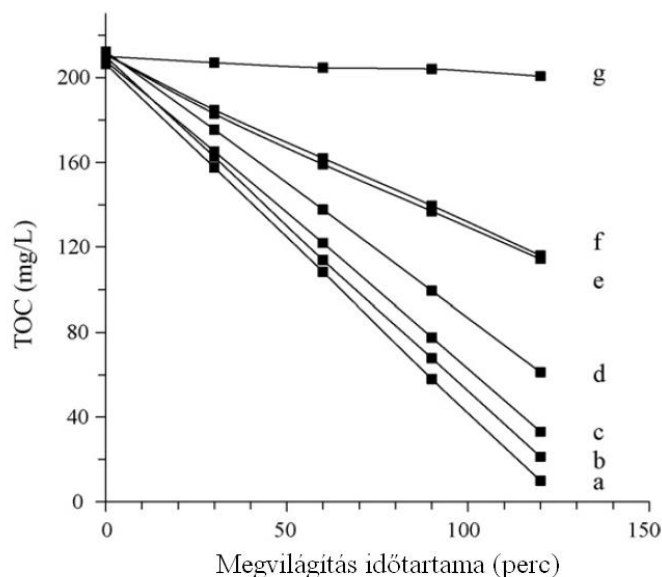
Az ecetsavból fotokatalitikusan képződő H_2 mennyisége a katalizátor Pt tartalmának függvényében [67]

2.3.2.3. A nemesfém nanorészecskék méretének hatása

A félvezetőn elhelyezkedő nemesfém nanorészecskék átlagos mérete és eloszlása meghatározza az egy TiO_2 részecskére jutó nemesfém nanorészecskék számát. Mivel a nemesfémszigetek töltéscsapdázó hatása csak korlátozott számú TiO_2 részecskére vonatkozóan érvényesül, ezért ezeknek a mérete még azonos nemesfém-tartalom mellett is nagymértékű hatást gyakorol a fotokatalitikus aktivitásra. Bár ez a jelenség meghatározó jelentőségű a katalizátor szempontjából, mégis kevésbé kutatott területnek számít.

Teoh és munkatársai Pt- TiO_2 katalizátorokat állítottak elő egy lépéses porlasztásos pirolízissel [77]. A leválasztott Pt részecskék mérete a betáplált prekursor platinakoncentrációjának függvényében változott 1,4-2,5 nm között. Szukróz fotokatalitikus bontása során az optimális katalitikus aktivitást 0,5 at% platinatartalom mellett érték el. Kis mennyiségű platina (0,1 at%) jelenléte esetén a folyamat rosszabb hatásfokkal ment végbe, ugyanis a képződött Pt részecskék túl kicsik voltak ahhoz, hogy megfelelő elektrokémiai kapcsolatot biztosítsanak a határfelületeken a töltésátmenetek számára.

A fotoredukciós szintézis során a pH változtatásával is elérhető, hogy a TiO_2 felületére különböző méretű arany nanorészecskék váljanak le. *Iliev és munkatársai* megállapították, hogy a közeg pH-jának a növelésével a képződő Au nanorészecskék mérete csökken [78]. Oxálsavat bontottak fotokatalitikusan 1 m/m% Au- TiO_2 segítségével és azt tapasztalták, hogy az Au részecskék méretének csökkenésével nőtt a katalizátorok fotokatalitikus aktivitása. A legnagyobb kvantumhasznosítást a pH = 7 kémhatáson előállított 5 nm-es Au nanorészecskéket tartalmazó mintával érték el, míg a kisebb (4 nm) és nagyobb (9 és 18 nm) nemesfémrészecskék kisebb hatékonyságot eredményeztek (**6. ábra**).



6. ábra

Oxálsav fotokatalitikus bomlása a megvilágítási idő függvényében

Katalizátorok és az előállítás során alkalmazott pH: a) Fotoredukciós Au-TiO₂ pH = 7; b) Impregnált Au-TiO₂ pH = 7; c) Fotoredukciós Au-TiO₂ pH = 9; d) Fotoredukciós Au-TiO₂ pH = 5; e) Fotoredukciós Au-TiO₂ pH = 3; f) TiO₂(P25); g) katalizátor nélkül [78]

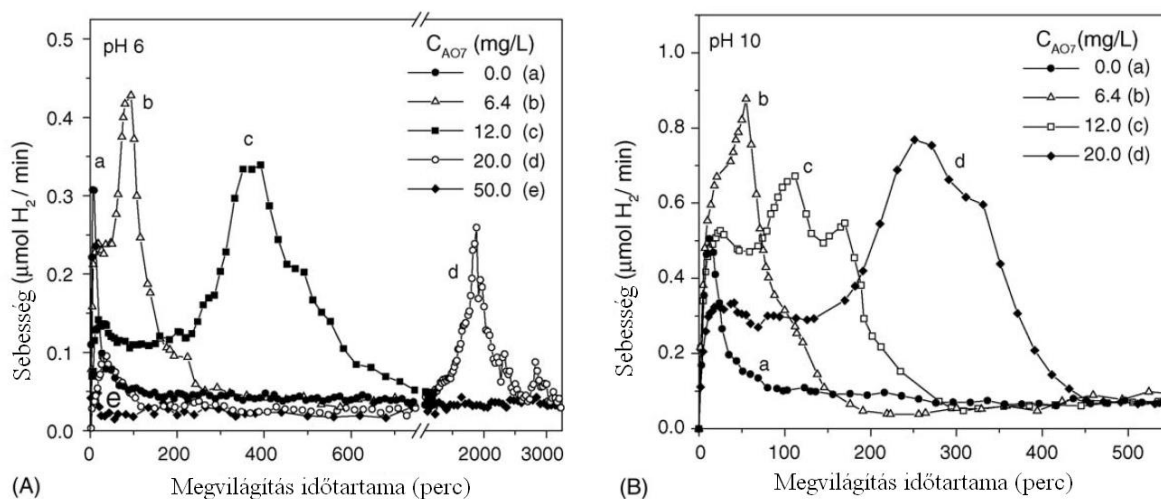
Chang és munkatársai szintén a szintézis során alkalmazott pH alapján szabályozták a képződő Au nanorészecskék méretét [79]. A metanol parciális oxidációja során képződött H₂ mennyisége erőteljes összefüggést mutatott a TiO₂ felületére leválasztott 1-6 nm-es Au nanorészecskék méretével.

2.3.2.4. Hidrogénfejlesztés különböző szerves anyagok jelenlétében

A fotokatalitikus hidrogénképződés hatékonyságának növelése érdekében a reakcióközegben a csak tiszta víz mellett jelen kell lennie valamilyen könnyen oxidálható (szerves) vegyületnek, ún. „áldozati” reagensnek. Ezek az anyagok elektrondonorként irreverzibilisen reagálnak a katalizátor gerjesztése során keletkezett elektronhiányos „lyukakkal”, ezáltal csökkentik az elektron-lyuk rekombinációt. Emellett sokkal nagyobb sebességgel oxidálódnak, mint a vízben lévő oxigén, így szerepük sebesség meghatározó tényező is lehet.

Patsoura és munkatársai azo-festékek jelenlétének a fotoindukált H₂ fejlődés mértékére gyakorolt hatását vizsgálták Pt-TiO₂ katalizátoron UV megvilágítás mellett [37]. A kiindulási festékkoncentráció növelésével magasabb hidrogénfejlődési értékeket és hosszabb degradációs időt tapasztaltak. Az áldozati reagens teljes mineralizációja után a H₂ képződés

mértéke azonnal visszaesett (**7. ábra**). A kémhatás (pH = 2; 6 és 10) és a reakcióhőmérséklet (T = 40; 60 és 80 °C) hatását is tanulmányozták és megállapították, hogy a pH és a hőmérséklet emelésével növelhető a fotokatalitikus hatékonyság.



7. ábra

Az azo-festék koncentrációjának hatása a H₂ fejlődésre Pt-TiO₂ katalizátoron (A) pH = 6; (B) pH = 10 [37]

Számos közleményben különböző alkoholokat alkalmaznak lyukbefogó áldozati reagensként [80-83]. *Chiarello és munkatársai* Pt, Au és Ag adalékolt, porlasztásos pirolízissel készült vagy P25 alapú fotokatalizátorok aktivitását hasonlították össze metanol fotokatalitikus gőzreformálására [84]. A kísérleti eredmények alapján mindkét alapkatalizátor esetén a platínával való felületmódosítás eredményezte a legnagyobb hatékonyságot, ezt követte az Au-TiO₂ és az Ag-TiO₂.

Egy összehasonlító értekezés jelent meg *Yang és munkatársai* munkája nyomán, amelyben a különféle alkoholok H₂ fejlődésre gyakorolt hatását elemezték [46]. 1 m/m% Pt-TiO₂ katalizátor jelenlétében a molekuláris hidrogén felszabadulása a következő trendet követte: metanol ≈ etanol > n-propanol ≈ izopropanol > n-butanol. Az eredményeket a segédvegyület polarizálhatóságával és a felülettel történő sav-bázis típusú interakciójával hozták összefüggésbe.

Néhány karbonsav szintén jó hatékonysággal használható áldozati reagensként: pl. hangyasav [85-86], ecetsav [67, 87], klórecetsav [88], vagy az oxálsav [63].

Fu és munkatársai glükóz anaerob fotokatalitikus reformálásának hatékonyságát tanulmányozták különböző nemesfémekkel módosított anatáz fázisú titán-dioxidokon [75]. A hidrogénfejlődési értékek a felületre leválasztott nemesfémektől függően a következő sorrendet követték: Pd > Pt > Au ≈ Rh > Ag ≈ Ru.

Daskalaki és Kondarides glicerín reformálását hajtották végre Pt-TiO₂ fotokatalizátoron jelentős mennyiségű H₂ felszabadulása mellett, napfénystimulációs megvilágítást alkalmazva [89].

Galinska és Walandziewski közleményében pedig EDTA, illetve Na₂S jelenléte mellett végeztek effektív fotokatalitikus vízbontást Pt-TiO₂ katalizátor alkalmazásával [90].

A fent említett anyagok közül sok mint melléktermék keletkezik egyes ipari folyamatok során, így ezek fotokatalitikus hidrogénfejlesztésre történő hasznosítása költséghatékony és környezetbarát megoldást jelentene, különösen, ha a napfényben rejlő energiát használhatnánk a katalizátorok gerjesztésére.

3. Célkitűzés

A TiO_2 -dal történő effektív fotokatalitikus H_2 fejlődést számos tényező befolyásolhatja: a katalizátor felületére leválasztott nemesfémek anyagi minősége, a nanorészecskék mérete, a TiO_2 alapkatalizátor részecskemérete, kristálmódosulata, felületi minősége, a lebontandó szerves vegyület anyagi minősége, a köztitermékek jelenléte, a hőmérséklet, valamint az alkalmazott fényforrás spektrális összetétele. Igen sok paraméter optimalizálására van szükség ahhoz, hogy hatékony katalizátort állítsunk elő, valamint vizsgálni szükséges ezen paraméterek egymásra hatását is.

Kutatásaim során megvizsgáltam a jól ismert és hatékony TiO_2 fotokatalizátor, az *Aeroxide P25* alkalmazhatóságát hidrogénfejlesztésre. A katalizátor felületére különböző nemesfémeket választottam le és UV megvilágítás mellett feltérképeztem a nemesfémek minőségének és részecskeméretének hatását a fotokatalitikus aktivitásra vonatkozóan. A nemesfémek leválasztására célom volt olyan kémiai redukciós, illetve fotoredukciós módszerek kidolgozása, amelyekkel effektíven, kis költséggel és egyszerű módon szabályozható a leválasztott nemesfém nanorészecskék mérete és eloszlása a katalizátor felületén. A kísérleti eredmények összevetésével meghatároztam a folyamat során optimális nemesfém-részecskeméretet, valamint tanulmányoztam a hidrogénfejlődés sebességének időbeli változását.

Célom volt továbbá, hogy számos, a kereskedelmi forgalomban is kapható TiO_2 katalizátor összehasonlításával felkutassam a 400 nm hullámhosszúság feletti fotonokkal is effektíven gerjeszhető, valamint hidrogén előállításra is jó hatékonysággal alkalmazható katalizátorokat. Ezen fotokatalizátor felületére Au, Pt, Rh, és Ru nanorészecskék önmagukban történő, illetve kombinált leválasztásával felderítettem a legnagyobb hidrogénfejlődési értékeket biztosító katalizátort. A reakciókörülmények közül a szerves (áldozati) segédreagens anyagi minőségének és a reakció hőmérsékletének hatását jártam körbe. Reményeim szerint a kutatás során értékes és a gyakorlatban is jól hasznosítható tudományos eredmények születtek.

4. Felhasznált módszerek és anyagok

4.1. Analitikai és anyagvizsgálati mérőmódszerek

4.1.1. Spektrofotometria

Az előállított nemesfém-szolok UV-VIS abszorpciós spektrumának felvételéhez egy *Agilent 8453* típusú diódasoros spektrofotométert használtam. A mérések 1 cm-es kvarc küvettában történtek, a háttérrel pedig *Millipore MilliQ* ultratiszta víz szolgáltatta.

4.1.2. Diffúziós reflexiós spektroszkópia (DRS)

A katalizátor porok UV-VIS ($\lambda = 300-800$ nm) reflexiós spektrumainak vizsgálatához egy *ILV-724* integrációs egységgel felszerelt *JASCO-V650* spektrofotométert alkalmaztam. A visszavert fény hullámhossz szerinti intenzitásaiból megállapíthatóak a gerjesztéshez hatékonyan alkalmazható hullámhosszak. A lehetséges elektronátmenetek megállapításához a $dR/d\lambda$ változást ábrázoltam a λ függvényében, ahol R a reflektancia és λ a hullámhosszúság.

4.1.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A TiO_2 katalizátorszemcsék, illetve a nemesfém nanorészecskék méretének és felületi eloszlásának tanulmányozásához egy 200 kV gyorsítófeszültséggel rendelkező *Fei Tecnai G2 20 Xtwin* típusú elektronmikroszkóppal készítettem TEM felvételeket. A katalizátorok felvétele a formwar-bevonattal ellátott réz hordozórácsra (gridre) vizes szuszpenzióból történt közvetlenül a mintaelőállítás, illetve a mintavétel után.

4.1.4. Röntgendiffrakció (XRD)

Egyes arannyal módosított TiO_2 minták esetén az előállított nemesfém nanorészecskék mérete és a hordozó szemcsemérete nagyon közel esett egymáshoz, így azok a TEM felvételeken nem voltak pontosan elkülöníthetőek. Ezekben az esetekben az Au nanorészecskék átlagos méretének megállapítását az aranyra jellemző $2\theta = 38,2^\circ$ visszaverődési szögnél mérhető röntgendiffrakciós csúcs adatai alapján számoltam a *Scherrer-egyenlet* segítségével:

$$D = K\lambda / (\beta\cos\theta),$$

ahol D az átlagos részecskeátmérő, K az alakra jellemző dimenziómentes állandó, λ a röntgensugárzás hullámhossza, β a diffrakciós csúcs félértékszélessége, míg θ a *Bragg-szög*. A szilárd porminták XRD vizsgálataihoz egy *Rigaku* márkájú diffraktométert használtam a $35^\circ \leq 2\theta \leq 42^\circ$ szögterületben mérve. A sugárforrásra jellemző adatok a következők: $\text{CuK}_\alpha = 0,15406$ nm, feszültség: 30 kV, áramerősség: 15 mA.

4.1.5. Energia diszperzív spektrometria (EDX)

A TiO_2 felületére leválasztott nemesfém részecskék mennyiségének meghatározásához egy *Hitachi S-4700 Type II* pásztázó elektronmikroszkóphoz csatlakoztatott *Röntec QX2-EDS* típusú spektrométert alkalmaztam. A minták vizsgálata por formában történt, közvetlenül a katalizátorok szintézise és beszárítása után. A mintákban lévő elemek nagyenergiájú besugárzással történő gerjesztésekor az atomok belső héjairól elektronok kerülhetnek magasabb energiaállapotú héjakra. Az így létrejött elektron-hiányos lyukat egy magasabb energiájú elektronhéjon lévő elektron töltheti be, amely folyamat során a két különböző energiaállapotú héj közti energiakülönbség az adott atomra jellemző röntgensugárzás formájában távozik. A kilépő röntgensugarakat energiájuk szerint osztályozva megállapítható a mintára jellemző elemösszetétel. Az egyes elemekre jellemző csúcsok területarányából pedig az elemek egymáshoz viszonyított mennyisége számolható.

4.1.6. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

Annak tisztázásához, hogy a TiO_2 felületén a leválasztott nemesfémek elemi állapotban vannak-e röntgen fotoelektron spektroszkópiás módszert alkalmaztam. A *Specs Phoibos 150 MCD* típusú műszer monokromatizált $\text{Al K}\alpha$ sugárforrást tartalmazott (1486,69 eV; 14 kV; 20 mA), a mérések 10^{-9} mbar-nál kisebb nyomáson történtek. A röntgensugárzás általi gerjesztéssel a minta felső ~10 nm-es részletében elem-karakterisztikus elektronok lökődnek ki, amelyeket detektálva és energiaállapot szerint osztályozva megállapítható a minta elemi összetétele és elektronszerkezete. A nagyfelbontású spektrumok felvétele 0,05 eV-os lépésekben történt, az adatok kiértékeléséhez *CasaXPS* szoftvert használtam.

4.1.7. Fajlagos felület meghatározása a Brunauer-Emmett-Teller-elmélet szerint (BET)

A nemesfémek depozíciójának a katalizátor fajlagos felületére gyakorolt hatását BET módszerrel, szilárd fázisú nitrogénadszorpció alapján vizsgáltam 77 K hőmérsékleten *Micromeritics Gemini Type 2375* mérőberendezéssel.

4.1.8. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP)

A katalizátorok felületéről a fotokatalitikus reakciók során esetlegesen leváló nemesfémrészecskék koncentrációjának meghatározását ICP-MS módszerrel végeztem (*Agilent Model 7700x*). Ennél az emissziós spektroszkópiai módszernél a gerjesztett atomok és ionok előállítása induktív csatolású plazma segítségével történik. A plazmát az RF generátor erős mágneses tere hozza létre. A nagyfrekvenciás térben áramló argon gáz ionizálódik és a rugalmatlan ütközések révén stabil 6000-8000 K hőmérsékletű plazma jön létre. Ide vezetik be porlasztó segítségével az analizálandó minta vizes oldatát. Az alkotóelemek elektronokkal és más töltött részecskékkel való ütközései során elektronokat adnak le, illetve vesznek fel. Ennek eredményeként az adott kémiai elemre jellemző hullámhosszúságú elektromágneses sugárzás jön létre. Az emittált sugárzás intenzitásából a mintában előforduló elem koncentrációjára lehet következtetni. A mérés előtt a műszert kalibrálni kell a vizsgált elemre ismert koncentrációjú oldatokkal. A kalibrálás ICP-standard oldatok különböző hígításával történt (*Certipur, Merck*).

4.1.9. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

A fotokatalitikus kísérletek során a katalizátort és a szerves modellvegyületeket tartalmazó szuszpenzióban visszamaradó szerves vegyület analitikai elemzésére egy *Merck Hitachi L-4250 UV-VIS* detektorral felszerelt nagyhatékonyságú folyadékkromatográfot használtam. A mérések előtt a reakcióközeggől vett 1,5 ml szuszpenziót centrifugáltam, majd a felülúszót *Whatman Anotop 25* 0,02 μm pórusátmérőjű fecskendőszűrőn szűrtem. A lebegő részecskéktől megtisztított mintákat manuális adagolással juttattam a *GROM Resin ZH* típusú kromatográfias oszlopra, amely 8 μm -es szemcseátmérőjű töltetet tartalmazott. A detektálás 210 nm-es hullámhosszon történt. Az injektált minta térfogata 20 μl , az eluensáram sebessége pedig 0,8 ml/perc volt. Az elválasztáshoz eluensként 19,3 mM koncentrációjú kénsavoldatot használtam.

4.1.10. Gázkromatográfia (GC)

A katalizátorok fotokatalitikus hidrogénfejlesztő-képességére vonatkozó kísérletek során a képződött H_2 gáz mennyiségét gázkromatográfias módszerrel állapítottam meg. A méréseknél a reaktorhoz tefloncsővel közvetlenül csatlakoztatott *Hewlett Packard 5890 Type II* gázkromatográfot használtam, amely 5 Å átmérőjű molekulaszita oszloppal és – a minél nagyobb pontosság érdekében – 2 ml-es mintaadagoló hurokkal volt felszerelve. A mérés

során hővezetőképességi detektort (TCD) alkalmaztam, referenciagázként N₂ (Messer, 99,995%) haladt át a rendszeren. A reaktort is nitrogénnel öblítettem, ami vivőgázként szolgált a gázkromatográf felé. A vizsgálandó hidrogén kiváló hővezetőképességének következtében a képződött H₂ gáz mennyisége megbízhatóan mérhető volt a $t_{R,H_2} = 1,2$ perc retenciós időnél jelentkező kromatográfias csúcs alapján. A mintaadagoló fűtése 120 °C, a detektor 150 °C, míg a kromatográfias oszlop hőmérséklete 50 °C volt a mérések idején. A gázkromatográf előzetes kalibrációját minősített 5% H₂ és 95% N₂ gázeleggyel (Messer) végeztem. A fotokatalitikus kísérletek során egyik esetben sem volt a beinjektált gázminta hidrogéntartalma több, mint 5%.

4.1.11. Teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározása

A szerves segédanyagok fotokatalitikus bomlásának követéséhez teljes szerves széntartalom-meghatározást végeztem. A reakcióközeggől vett szuszpenziós mintákat centrifugálás és szűrés nélkül injektáltam az *Analytik Jena multi N/C 3100* típusú készülék mintaadagolójába. A mérések során az oldatfázisban és a TiO₂ felületén megkötődött szerves széntartalmat együttesen határoztam meg.

4.2. A nemesfémekkel módosított felületű TiO₂ alapú fotokatalizátorok előállítása

Az alapkatalizátorként felhasznált, kereskedelmi forgalomban is kapható TiO₂-ok listáját és legfőbb jellemzőit a **1. táblázat** tartalmazza.

Név	Gyártó	Rövidítés	Anatáz (m/m%)	Rutil (m/m%)	BET fajlagos felület (m ² /g)	Átlagos szemcseméret (nm)
Aeroxide P25	Evonik Industries AG	TiO ₂ (P25)	90	10	50	26,8
Aldrich anatáz	Sigma-Aldrich Co.	TiO ₂ (AA)	100	-	9,9	>85
Aldrich rutil	Sigma-Aldrich Co.	TiO ₂ (AR)	4	96	2,7	315
Kronos vlp7000	Kronos Inc.	TiO ₂ (VLP7000)	100	-	297	7,8
Nanomaterials rutil	US Research Nanomaterials Inc.	TiO ₂ (NR)	-	100	n.a.	30
TP-S201	Sumitomo Chemical	TiO ₂ (TP-S201)	100	-	80	17,3

1. táblázat

A szintézisekhez felhasznált TiO₂ katalizátorok és legfőbb jellemzőik

A katalizátorok előállításához alkalmazott kiindulási nemesfém prekursorok a következők voltak: $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (*Reanal*, analitikai tisztaság), H_2PtCl_6 (*Aldrich*, analitikai tisztaság), RhCl_3 (*Aldrich*, analitikai tisztaság), illetve RuCl_3 (*Aldrich*, analitikai tisztaság). A szintézisek során oldószerként és reakcióközegként minden esetben *Millipore MilliQ* ultratiszta vizet használtam.

4.2.1. Fotoredukciós módszer

A módszer lényege, hogy a TiO_2 fotokatalizátort, valamint a redukálandó nemesfém prekursor vegyületét tartalmazó szuszpenziót UV fényel megvilágítva a TiO_2 gerjesztett elektronjai képesek redukálni a katalizátor felületén lévő nemesfém kationokat. A folyamat nagymértékben elősegíthető, ha a reakcióközeg tartalmaz valamilyen könnyen oxidálható szerves anyagot is.

A szintézis folyamán 5 g/l töménységű TiO_2 szuszpenziót készítettem (teljes reakciótérfogat: 35 ml), amit ultrahangos eljárással 5 percig szuszpendáltam. Ezután folyamatos keverés mellett a szuszpenzióhoz adagoltam az adott nemesfém prekursor vegyületét tartalmazó oldatot úgy, hogy a TiO_2 tömegére számított nemesfém-tartalom a szintézis végén 1 m/m% legyen. Könnyen oxidálható szerves reagensként oxálsavat (*Sharlau*, analitikai tisztaság) vagy trinátrium-citrátot (*Sigma-Aldrich*, $\geq 99,0\%$) használtam. A későbbiekben az $5,0 \times 10^{-2}$ M kiindulási koncentrációjú oxálsav jelenlétében előállított katalizátorok jelölése FROS, míg a $2,5 \times 10^{-4}$ M kiindulási koncentrációban alkalmazott trinátrium-citráttal végzett fotoredukciós mintákat FRTC rövidítéssel jelölöm. Ezt követően a titán-dioxidot, nemesfém prekuzort, valamint a szerves segédkomponenst tartalmazó szuszpenziót 1 órára UV megvilágítás alá helyeztem (3×15 W, $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm). A nemesfémek redukációját a szuszpenzió színváltozásával is lehetett követni: arany esetén lila szín volt tapasztalható, míg platina, ródiom és ruténium leválasztásakor a szuszpenzió színe sötétszürke lett a lámpák bekapcsolását követő 1-5 percen belül.

Az elkészült katalizátorokat centrifugálásos mosással tisztítottam 3×4 perces ciklusokban, 4400-as fordulatszámra, amely során a célt a nemesfém prekursorokból visszamaradó kloridionok, valamint a nem mineralizálódott szerves segédkomponensek eltávolítása volt. Erre azért volt szükség, mert a fotokatalitikus folyamatokat befolyásolhatják a reakcióközegben jelenlévő szerves ionok. A többnyire erősen hidrofil katalizátorok szedimentációjának elősegítésére a tisztítási folyamatot $5,0 \times 10^{-2}$ M oxálsav oldattal végeztem, ugyanis az oxálsav a TiO_2 felületén kemisorbeálódva részecske-aggregációt

eredményez. A megtisztított katalizátorokat ezek után rögtön felhasználtam a fotokatalitikus kísérletekhez.

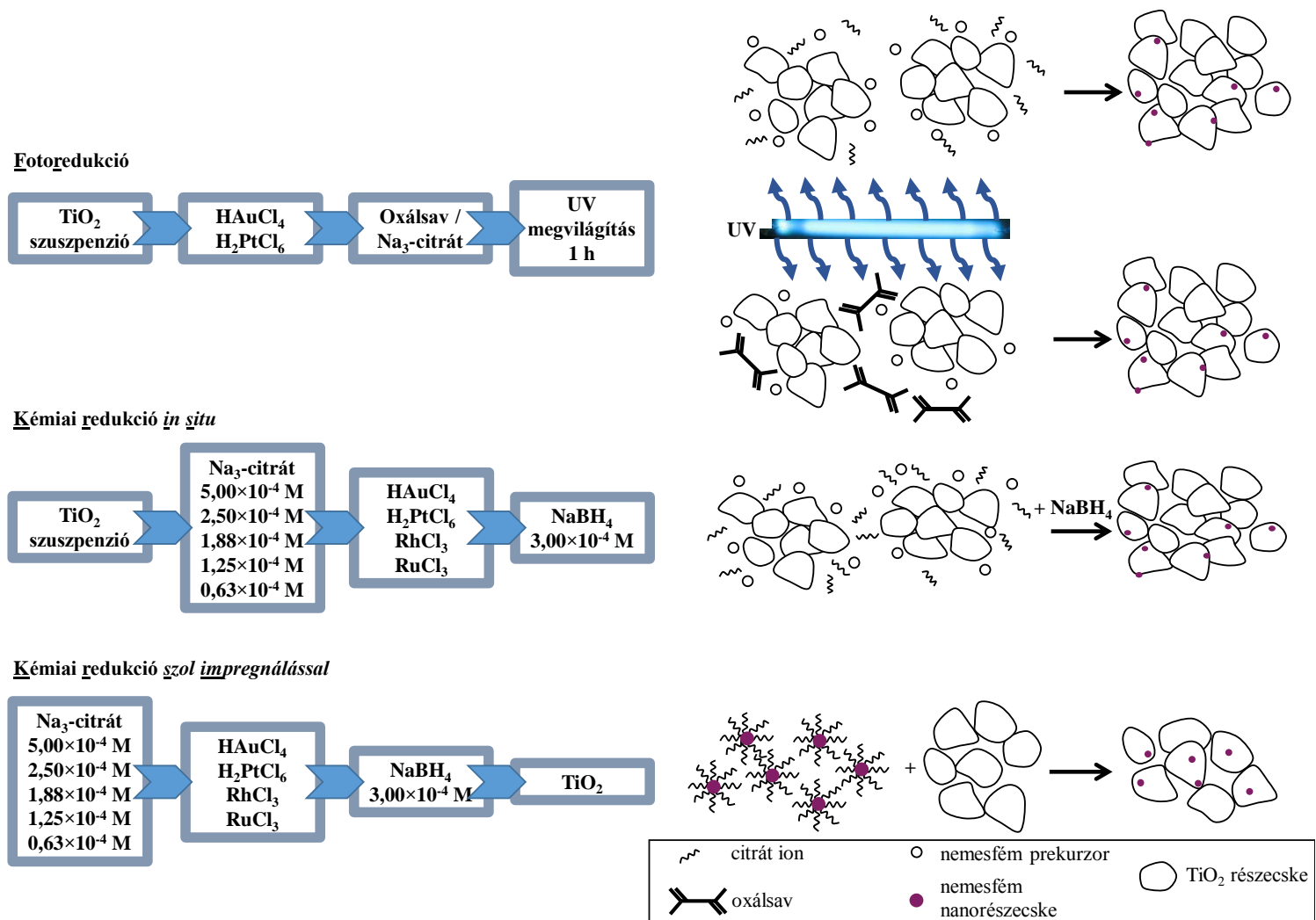
4.2.2. Kémiai redukciós módszer

A kémiai redukciós módszer alkalmazásakor elsődleges célom volt egy olyan szintézisfolyamat kidolgozása, amellyel azonos nemesfém-tartalom mellett szabályozott méretű nemesfém nanorészecskék választhatóak le a TiO_2 felületére. A nukleáció folyamatára hatást gyakorló számos reakcióparaméter közül a részecskenyövekedést stabilizáló ágens koncentrációjának változtatásával értem el a kontrollált átmérőjű nemesfém nanorészecskék képződését az 1-10 nm-es mérettartományban. Mindeközben a többi befolyásoló tényező állandóságára törekedtem.

Kétféle szintézisút révén állítottam elő a fotokatalizátorokat. Az *in situ* kémiai redukciós szintézis során (továbbiakban KRIS) a TiO_2 alapkatalizátort *MilliQ* vízben szuszpendáltam ($c_{\text{TiO}_2} = 5 \text{ g/l}$, $V = 35 \text{ ml}$), egy termosztálható üvegedénybe töltöttem és állandó, $20 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten tartottam a reakció ideje alatt. A TiO_2 szuszpenzióhoz folyamatos keverés mellett hozzáadtam a nemesfém nanorészecskék méretszabályozott növekedésért felelős trinátrium-citrátot különböző koncentrációban ($5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; $2,50 \times 10^{-4} \text{ M}$; $1,88 \times 10^{-4} \text{ M}$; $1,25 \times 10^{-4} \text{ M}$; valamint $0,63 \times 10^{-4} \text{ M}$). A szintézis alatt a citrát anionok elősegítik a pozitívan töltött nemesfém részecskék stabilizálódását a részecske-növekedési szakaszban, ezáltal méretszabályozott és közel monodiszperz részecskék képződését eredményezik [91-92]. Ezután a rendszerhez adtam annyi nemesfém prekuzort, hogy a teljes nemesfém-tartalom redukálását követően a nemesfémek TiO_2 tömegére vonatkoztatott mennyisége $1 \text{ m/m}\%$ legyen. Kémiai redukálószerként jéghideg vízben feloldott nátrium-borohidridet (NaBH_4 , Aldrich, $\geq 97\%$) adagoltam pillanatszerűen a szuszpenzióhoz ($c_{\text{NaBH}_4, \text{ végső}} = 3 \times 10^{-3} \text{ M}$). Ennek hatására rögtön megindult a nemesfém nanorészecskék leválása, amit színváltozás is jelzett. A kevertetést 1 órán keresztül folytattam sötétben és állandó hőmérsékleten. Ezt követően a 4.2.1. fejezetben leírt centrifugálásos tisztítási eljárást végeztem el.

Egyes katalizátorok szintéziséhez TiO_2 jelenléte nélkül állítottam elő a szabályozott nagyságú nemesfém nanorészecskéket tartalmazó szolt a fent leírt módon, különböző koncentrációjú trinátrium-citrát stabilizálószer jelenlétében, NaBH_4 redukálószer felhasználásával. A termosztált szolhoz ezután hozzákevertem a megfelelő mennyiségű TiO_2 alapkatalizátort (5 g/l), ezáltal kvázi impregnáltam a nemesfém szollal a titán-dioxid felületét.

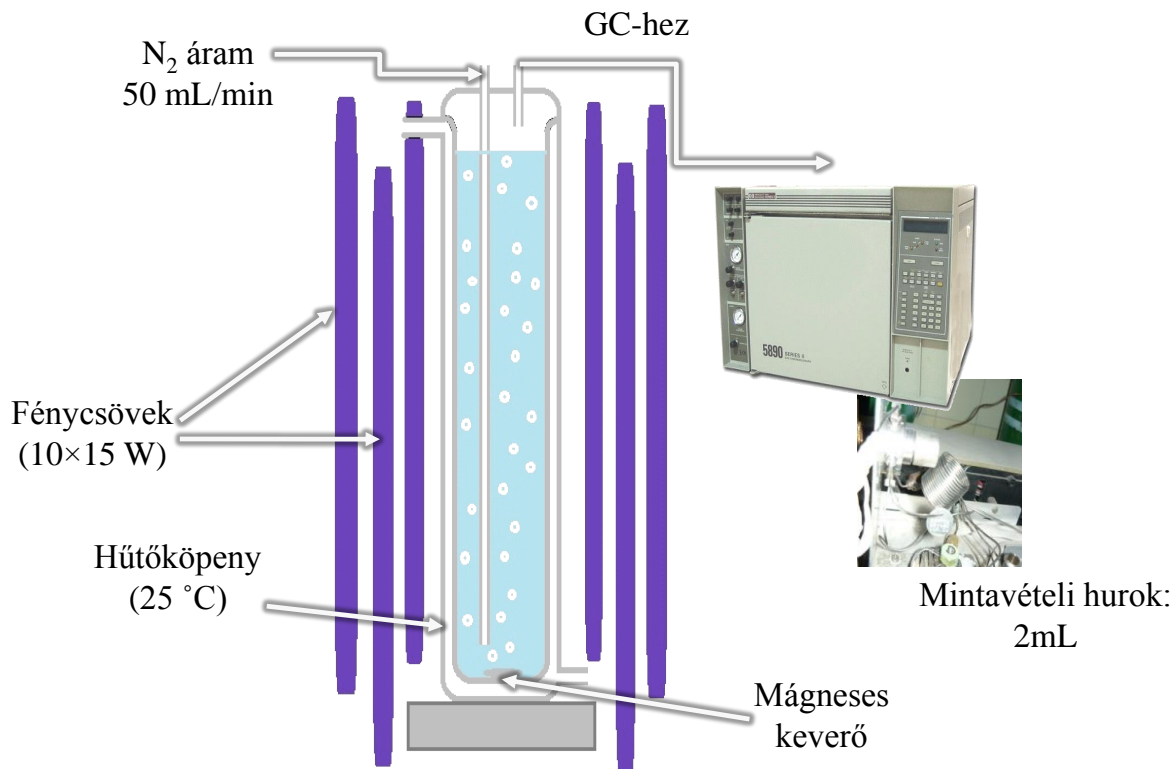
1 órás kevertetést és centrifugálásos mosást követően a katalizátorokat közvetlenül felhasználtam a fotokatalitikus kísérletekhez. Megemlítendő, hogy a tisztítási folyamat során a felülúszó teljesen színtelen maradt, ami jól jelzi a nemesfém-részecskék TiO_2 felületén történő megkötődését. Az így előállított mintákra a továbbiakban KRSIM jelöléssel fogok hivatkozni. A különböző szintézismódszerek sematikus vázlatát és egyszerűsített összefoglalását a **8. ábra** mutatja be.



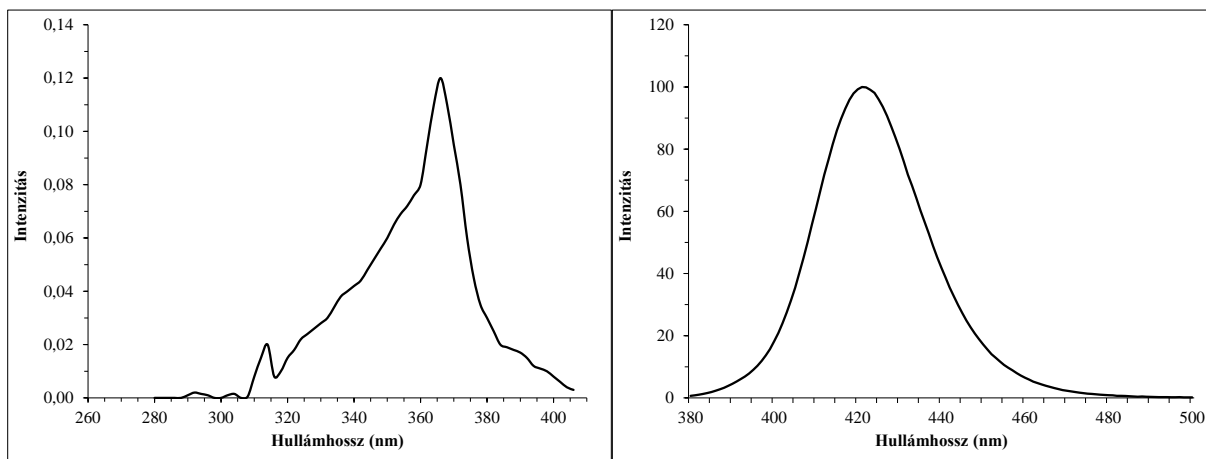
8. ábra
 A nemesfémek TiO₂ felületére történő leválasztásához használt módszerek összefoglaló bemutatása

4.3. A fotokatalitikus kísérletekhez használt reaktor

A közvetlenül a kísérletek előtt elkészített és megtisztított katalizátorokat szuszpendáltam a reakciópartnerként vizsgálni kívánt szerves modellvegyület 150 ml-es térfogatú oldatában ($C_{\text{katalizátor}} = 1 \text{ g/l}$), majd a szuszpenziót a kettős falú, Pyrex üvegből készült reaktorba töltöttem. A reaktorköpenyben az állandó $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékletet UV megvilágítás esetén desztillált víz, látható fényű megvilágítás esetén pedig 1 M töménységű NaNO_2 (*Molar Chemicals*, analitikai tisztaság) oldat keringetése biztosította. A reaktor légmentes lezárásának érdekében a levehető üveg dugó csiszolatos érintkezési felületéhez teflonból készült, nyomásra „elfolyósodó” *Glindemann*-gyűrűt helyeztem. A kísérletekhez az oxigénmentes környezetet a záródugón keresztülhaladó üvegcsövön állandó (a legtöbb esetben 50 ml/perc) sebességgel a reaktor aljára bevezetett N_2 gáz (*Messer*, $99,995\%$) átbuborékolásával értem el, amely a képződő hidrogénnel elkeveredve egyben öblítőgázként is szolgált a gázkromatográf mintaadagolója felé. Az üveg dugó és a mintaadagolóhoz csatlakoztatott tefloncső közötti légmentes összeköttetést egy *Euroglas* gyártmányú speciális üveg-teflon átmenettel hoztam létre. A szuszpenzió folyamatos keveredését a nitrogén gáz buborékolása mellett egy mágneses keverő is elősegítette. A kísérletek alatt a megvilágításhoz 10 db, egyenként 15 W elektromos teljesítményű fénycsövet használtam, amelyek kívülről vették körbe a reaktort. UV besugárzás esetén a lámpák emissziós maximuma $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$, míg VIS lámpák esetén $\lambda_{\text{max}} = 425 \text{ nm}$ hullámhosszúságnál volt. A látható fényű lámpák csekély mennyiségben $380\text{-}400 \text{ nm}$ közötti hullámhosszúságú fotonokat is kibocsájtottak, amelyeket a reaktorköpenyben keringő NaNO_2 oldat teljesen kiszűrt. A fotoreaktor vázlatos felépítését a **9. ábra**, míg az alkalmazott megvilágítás spektrális összetételét a **10. ábra** mutatja be.

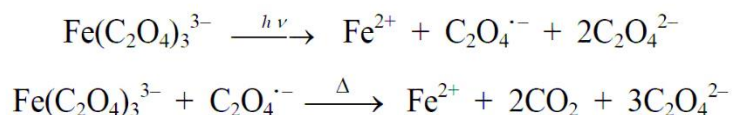


9. ábra
A fotoreaktor sematikus felépítése



10. ábra
A fénycsövek által kibocsájtott sugárzás spektruma: a) UV; b) VIS (gyártói adatok)

A reaktorra vonatkozóan vas-oxalátos aktinometriás módszerrel UV megvilágítás mellett meghatároztam a beérkező fotonok számát. A vas-oxalát megvilágítás hatására a következő reakció szerint bomlik:



A módszert először Hatchard és Parker alkalmazta 1956-ban [93]. A képződött vas-ionokat o-fenantrolinnel reagáltatva színes tris-fenantrolin komplexet kapunk (moláris abszorbanciája: $\epsilon = 11100 \text{ l/mol/cm}$ $\lambda_{\text{max}} = 510 \text{ nm}$ -en mérve). A tris-fenantrolin koncentrációját spektrofotometriásan meghatározva és a Fe^{2+} képződés hullámhossz szerinti kvantumtényezőjének ismeretében megadható a reaktor térfogategységébe időegység alatt beérkező fotonok száma [94]. Az eljárás 500 nm-es hullámhosszúságig megbízhatóan alkalmazható.

Az aktinometriás méréshez felhasznált anyagok a következők: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (*Reanal*, analitikai tisztaság), o-fenantrolin (*Reanal*, analitikai tisztaság), $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (*Spektrum 3D*; 99,5 %-os tisztaság), Na-acetát (*Spektrum 3D*; >99%-os tisztaság), kénsav (*Spektrum 3D*; 95-97 %). A mintavétel a megvilágítás első két percében történt 20 másodperces időközönként.

A hidrogénfejlesztéshez használt reaktorra UV megvilágítás esetén meghatározott fotonfluxus:

$$I = 0,954 \times 10^{-5} \text{ mol foton/s.}$$

4.4. A fotokatalitikus reakciók során használt segédvegyületek

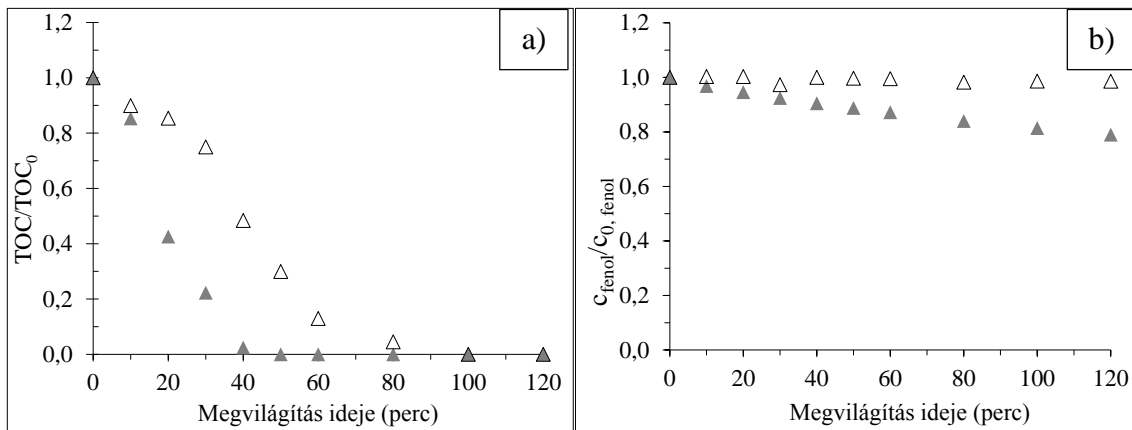
A segédvegyületként alkalmazott anyagokat a **2. táblázat** mutatja be. A segédvegyületek mindegyike analitikai tisztaságú volt.

Név	Összegképlet	Savasság (pK _a)	Az 50 mM-os oldat pH-ja
Oxálsav	C ₂ H ₂ O ₄	1,25; 4,14	2,01
Hangyasav	CH ₂ O ₂	3,77	2,50
D,L-tejsav	C ₃ H ₆ O ₃	3,86	2,45
D-glükóz	C ₆ H ₁₂ O ₆	-	5,90
Acetaldehid	C ₂ H ₄ O	13,57	3,39
Metanol	CH ₄ O	15,5	4,33
Etanol	C ₂ H ₆ O	15,9	5,01

2. táblázat

A reakciók során felhasznált modellvegyületek

A kísérletek többségében segédvegyületként oxálsavat alkalmaztam. Fotokatalitikus hidrogénfejlődés vizsgálatára irányuló előkísérleteim alapján megállapítottam, hogy a fotoredukciós módszerrel előállított Pt-TiO₂(P25) katalizátor szuszpenzióját UV fényvel megvilágítva és nitrogénnel folyamatosan átbuborékolgatva oxálsav jelenlétében jelentős mennyiségű H₂ gáz fejlődik. Ugyanakkor a kutatócsoportunkban gyakran használt fenol modellvegyület jelenlétében ugyanilyen reakciókörülmények között nem fejlődik hidrogén [63]. Megállapítottam, hogy az oxálsav nemcsak oxigén jelenlétében, hanem oxigénmentes közegben is igen nagy hatékonysággal bontható fotokatalitikusan UV gerjesztés hatására Pt-TiO₂(P25) katalizátorral, ezzel szemben a fenol oxigén jelenléte nélkül gyakorlatilag nem bomlik el (**11. ábra**). Ennek oka szakirodalmi adatok alapján valószínűleg az lehet, hogy az oxálsav elsősorban nem az oldatfázisban lévő szabadgyökökkel, hanem a TiO₂ felületén adszorbeálódva a felületen megkötődött ·OH gyökökkel, illetve az elektronhiányos lyukakkal reagál [95-97]. A fenol csak kismértékben adszorbeálódik a titán-dioxidon, oxidációja a felületi ·OH gyökökkel korlátozott mértékű. Mindemellett az oxálsav még azért is ideális segédkomponens, mert fotokatalitikus oxidációja során nem képződik stabil köztitermék [62, 98], így a mérési eredmények tisztán az oxálsav bomlására vonatkozó adatokat tükrözik.



11. ábra

a) oxálsav és b) fenol fotokatalitikus bomlása ▲ oxigén jelenlétében és Δ oxigénmentes körülmények között fotoredukcióval előállított Pt-TiO₂(P25) katalizátor jelenlétében, UV megvilágítással [63]

5. Kísérleti eredmények

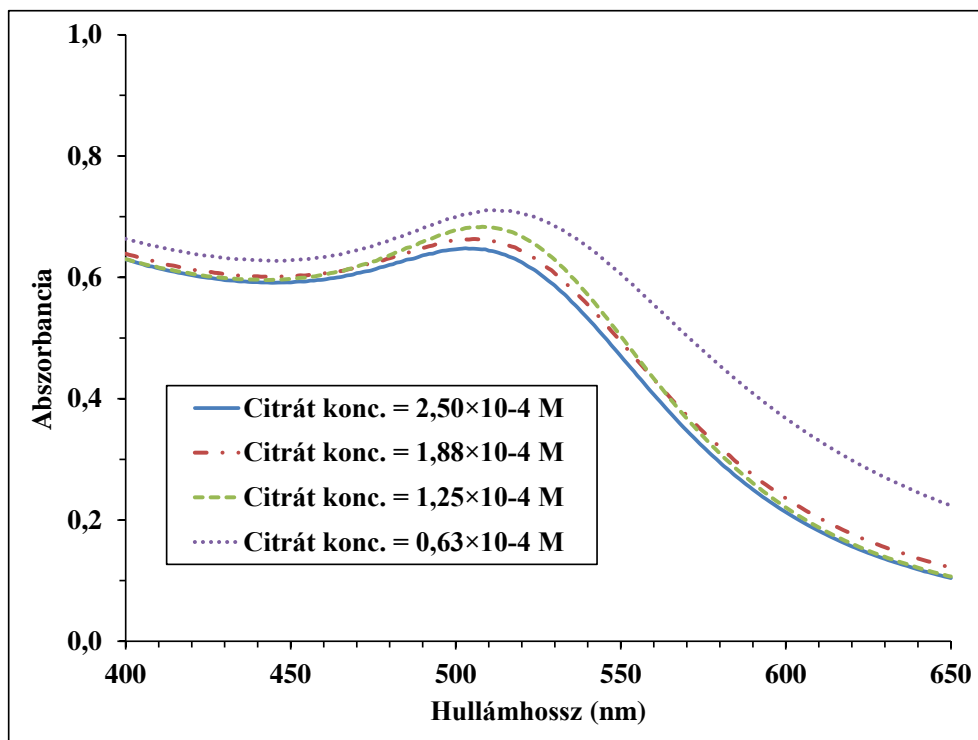
5.1. Fotokatalitikus hidrogénfejlődés vizsgálata UV megvilágítás esetén

5.1.1. H₂ fejlődés arannyal módosított felületű TiO₂ katalizátorokkal

A katalizátorok előállítása során kétféle TiO₂ alapkatalizátort használtam: *Evonik Aeroxide P25*-öt (BET fajlagos felület: 50 m²/g, átlagos szemcseméret: 26,8 nm, 90% anatáz és 10% rutil), valamint *Kronos vlp7000*-et (BET fajlagos felület: 297 m²/g, átlagos szemcseméret: 7,8 nm, 100%-ban anatáz kristályfázis). A kísérleti eredmények bemutatása folyamán vizsgálni fogom mind az alapkatalizátorok szemcseméret- és fajlagos felületbeli jelentős különbségének, mind pedig a titán-dioxid felületére leválasztott arany nanorészecskék méretének a fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt hatását. Az Au nanorészecskék felületi depozícióját a 4.2. fejezetben leírt foto- és kémiai redukciós módszerekkel értem el.

5.1.1.1. Az előállított arany szolok abszorpciós spektruma

Az arany nanorészecskék előállítása során az elsődleges cél az volt, hogy a folyamat alatt jelenlévő citrát stabilizálószer koncentrációjának változtatásával különböző, jól szabályozott méretű nemesfém-részecskék képződjenek. Ennek ellenőrzésére a KRSIM módszerrel előállított arany szolok UV-VIS abszorbanciáját spektrofotometriásan is megvizsgáltam. Az arany szolok jellegzetes lilás-vöröses színét az 520 nm hullámhossz környéki plazmon rezonancia eredményezi. Minél nagyobbak a részecskék, ez az abszorpciós maximum annál inkább a vörös színtartomány felé tolódik el. A részecskék diszperzitásfokának növekedésével pedig a csúcs kiszélesedése tapasztalható. A jelenség a **12. ábrán** jól megfigyelhető: minél kisebb kiindulási citrát-koncentrációt alkalmaztam a szintézisek folyamán, annál nagyobb arany részecskék képződtek.



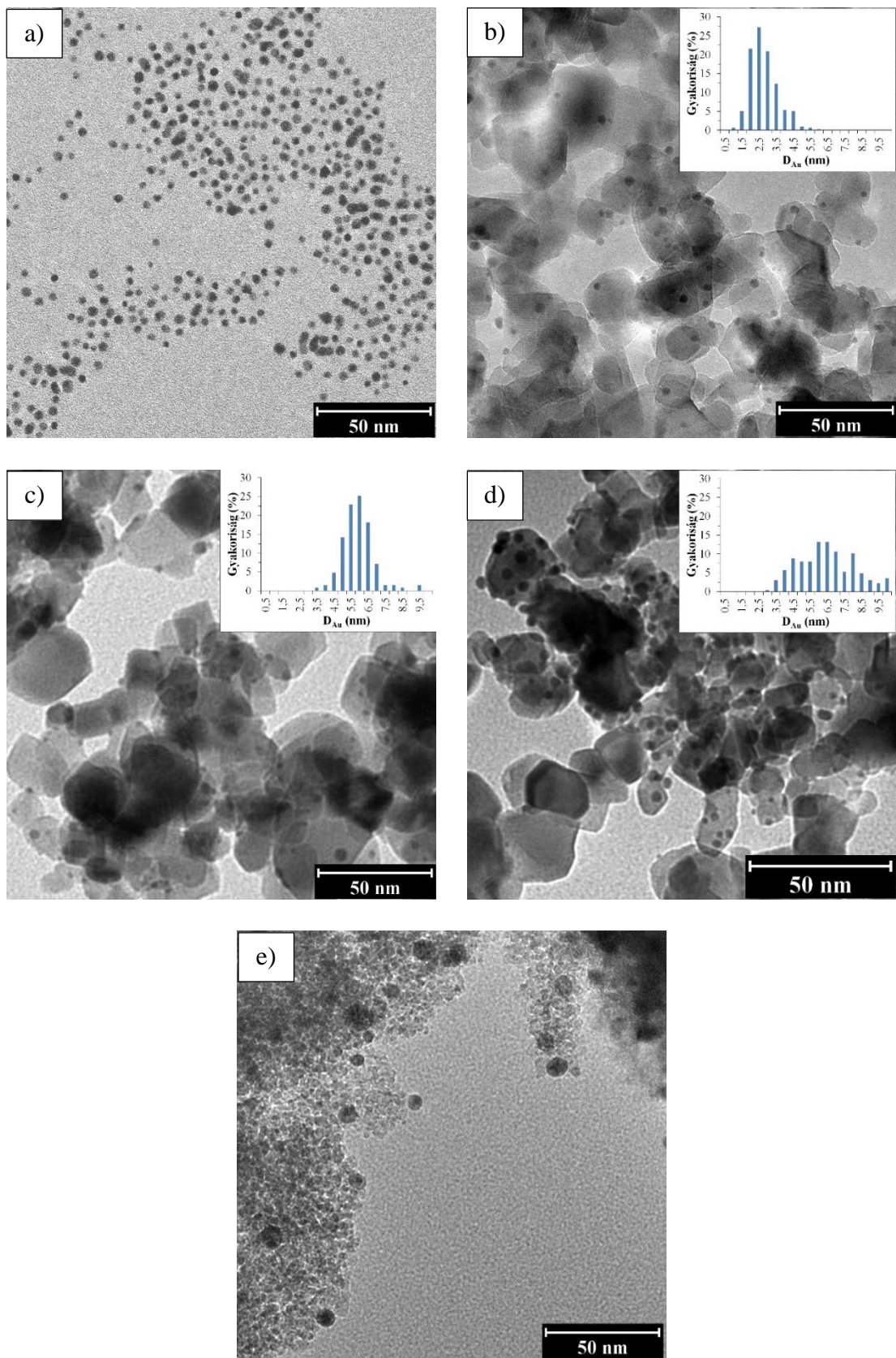
12. ábra

A KRSIM módszerrel előállított arany szolok spektruma a kiindulási citrát-koncentráció függvényében

5.1.1.2. A TiO_2 felületére leválasztott Au nanorészecskék mérete

A minták transzmissziós elektronmikroszkópiás vizsgálata során az előállított arany szolokban lévő (13.a ábra), valamint a TiO_2 felületén kötődő arany nanorészecskék (13.b-d ábra) is egyaránt főképp gömb formájúak voltak. A 13.e ábrán megfigyelhető, hogy a *Kronos vlp7000* alapú minták esetén alig megkülönböztethetőek a közel azonos méretű TiO_2 és Au nanorészecskék, így ezeknél a mintáknál a TEM képek alapján történő méretelemzés nem volt megbízhatóan alkalmazható.

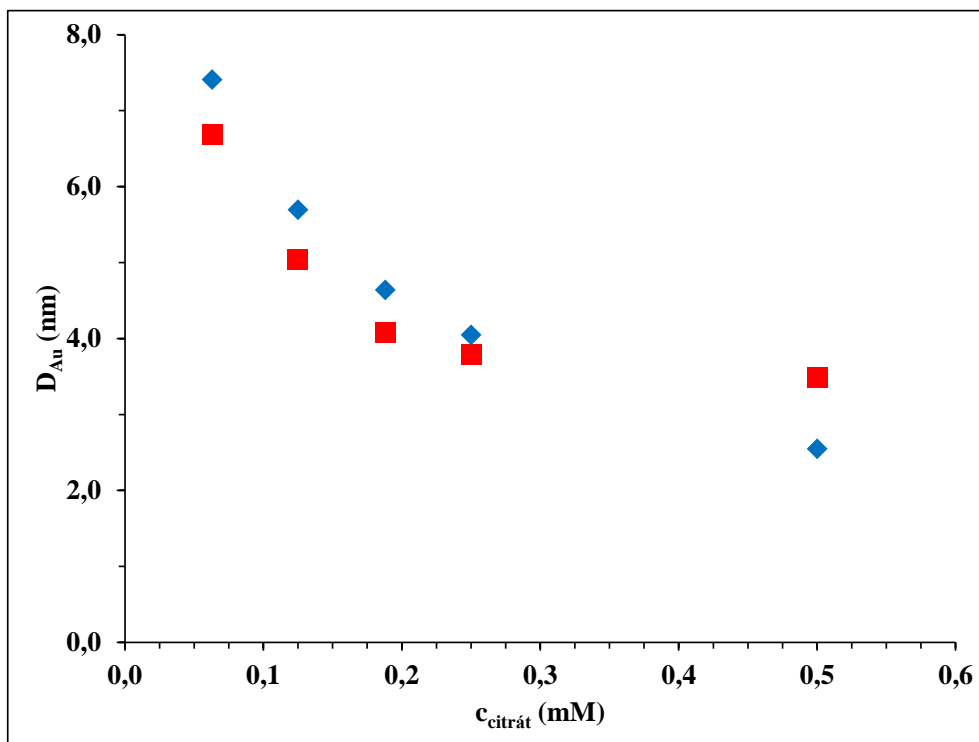
A TEM felvételeken egyenként mintegy 200 nemesfém nanorészecskét elemezve elmondható, hogy minél alacsonyabb volt a trinátrium-citrát koncentráció a redukációs folyamat alatt, annál nagyobb méretű és polidiszperzebb részecskék jöttek létre. Mindemellett megfigyelhető, hogy a KRIS redukációs módszer alkalmazásával az arany nanorészecskék TiO_2 felületén történő eloszlása jóval egyenletesebb, mint a KRSIM módszer esetén.



13.ábra

TEM felvételek: a) Au szol, a szintézis során $5,00 \times 10^{-4}$ M citráttal stabilizálva;
 b) Au-TiO₂(P25)-KRIS $5,00 \times 10^{-4}$ M citráttal stabilizálva; c) Au-TiO₂(P25)-KRIS $1,25 \times 10^{-4}$ M citráttal stabilizálva; d) Au-TiO₂(P25)-KRSIM $0,63 \times 10^{-4}$ M citráttal stabilizálva; e) Au-TiO₂(VLP7000)-KRIS $2,50 \times 10^{-4}$ M citráttal stabilizálva

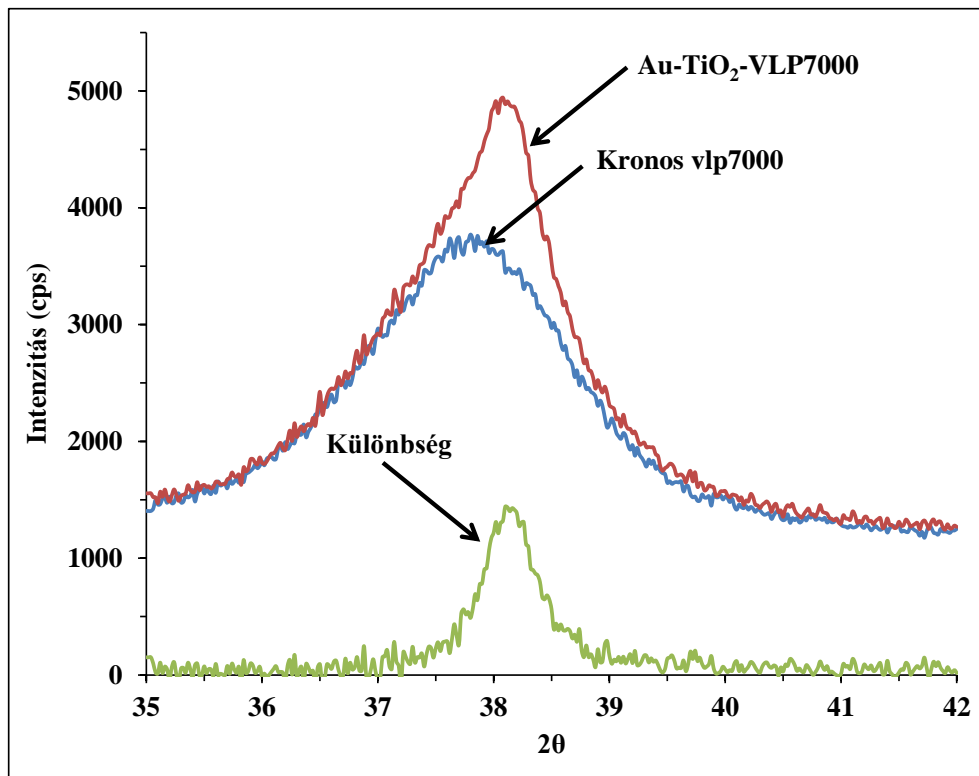
A szintézis során alkalmazott citrátkoncentráció és a képződött Au nanorészecskék átlagos mérete közti összefüggést a **14. ábra** szemlélteti.



14. ábra

A képződött nanorészecskék átlagos mérete az arany nanorészecskék előállításánál alkalmazott citrátkoncentráció függvényében
(◆ Au-TiO₂(P25)-KRIS, ■ Au-TiO₂(P25)-KRSIM)

Habár a *Kronos vlp7000* alapkatalizátorra leválasztott arany nanorészecskék mérete nem volt kellő pontossággal megállapítható transzmissziós elektronmikroszkópiával, a minták különbségi röntgendiffraktogramjait elemezve az aranyra karakterisztikus $2\theta = 38,2^\circ$ -nál megjelenő diffrakció alapján a *Scherrer-összefüggés* segítségével az átlagos Au részecskeméret számíthatóvá vált (**15. ábra**).



15. ábra

Az FROS redukációs módszerrel előállított Kronos vlp7000 alapú fotokatalizátor, valamint az alapkatalizátor röntgendiffraktogramjai és azok különbsége

Annak érdekében, hogy a fotokatalitikus kísérleti eredmények elemzése során kizárjam a katalizátorok esetlegesen eltérő aranytartalmából fakadó bizonytalanságot, egyes minták esetén EDX módszer alkalmazásával megvizsgáltam, hogy a TiO₂ felületére leválasztott arany mennyiség milyen mértékben felel meg az elméleti 1 m/m%-os értéknek. A mérések során megállapítottam, hogy a katalizátorok aranytartalma jó egyezőséget mutatott a szintézis során adagolt elméleti arany mennyiséggel. A fotokatalizátorok felületére különböző redukációs módszerekkel deponált Au nanorészecskék átlagos átmérőit mutatja be a **3. táblázat**.

A szintézis során alkalmazott citrát-koncentráció	Előállítási módszer	Alapkatalizátor	$D_{Au, XRD}$ (nm)	$D_{Au, TEM}$ (nm)	c_{Au} (m/m%)
$5,00 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Aeroxide P25	-	3,5	-
$5,00 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Aeroxide P25	-	2,6	-
$2,50 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Aeroxide P25	-	3,8	-
$2,50 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Aeroxide P25	-	4,0	-
$1,88 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Aeroxide P25	-	4,1	-
$1,88 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Aeroxide P25	-	4,6	-
$1,25 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Aeroxide P25	-	5,0	1,07
$1,25 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Aeroxide P25	-	5,7	1,15
$0,63 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Aeroxide P25	-	6,7	-
$0,63 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Aeroxide P25	-	7,4	-
$2,50 \times 10^{-4}$ M	FRTC	Aeroxide P25	-	18,8	-
-	FROS	Aeroxide P25	-	50,0	1,01
$2,50 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Kronos vlp7000	5,9	-	-
$2,50 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Kronos vlp7000	9,8	-	0,99
$1,88 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Kronos vlp7000	5,8	-	1,02
$1,88 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Kronos vlp7000	6,2	-	-
$1,25 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Kronos vlp7000	7,0	-	-
$1,25 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Kronos vlp7000	5,7	-	-
$0,63 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	Kronos vlp7000	7,2	-	-
$0,63 \times 10^{-4}$ M	KRIS	Kronos vlp7000	6,4	-	-
$2,50 \times 10^{-4}$ M	FRTC	Kronos vlp7000	10,4	-	-
-	FROS	Kronos vlp7000	20,1	-	0,99

3. táblázat

A különböző redukciós módszerekkel leválasztott arany nanorészecskék átlagos mérete, valamint a kijelölt minták EDX mérés alapján megállapított aranytartalma

Attól függően, hogy az arany fémes állapotban, vagy kationként van jelen a katalizátor felszínén, változhat a katalizátor aktivitása. A felületi arany nanorészecskék oxidációs állapotának, valamint a részecskéket körülvevő külső arany-oxid réteg esetleges meglétének vizsgálatához XPS méréseket végeztem egyes mintákon. Az eredmények egyértelműsítették, hogy az arany kizárólag 0 oxidációs állapotban van a képződött nanorészecskéken, az Au_2O_3 jelenléte nem kimutatható (**4. táblázat**).

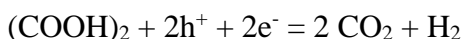
D_{Au} (nm)	Au⁰4f5/2 (87.82 eV)	Au⁰4f7/2 (84.15 eV)
7,4	45,59%	54,41%
5,7	44,94%	55,06%
4,0	46,12%	53,88%

4. táblázat

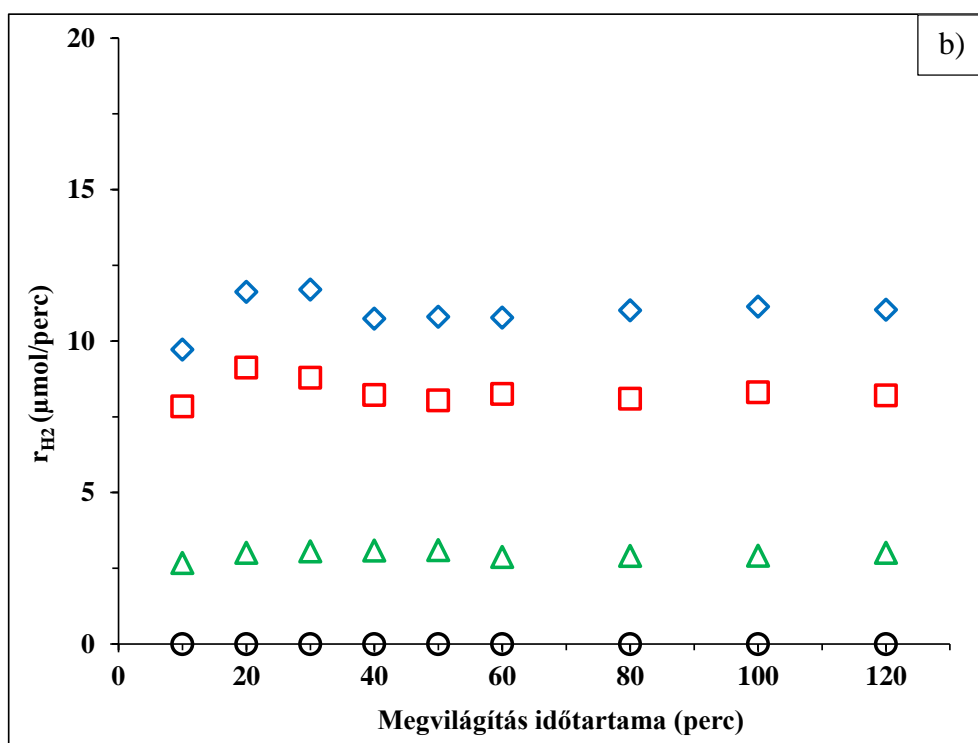
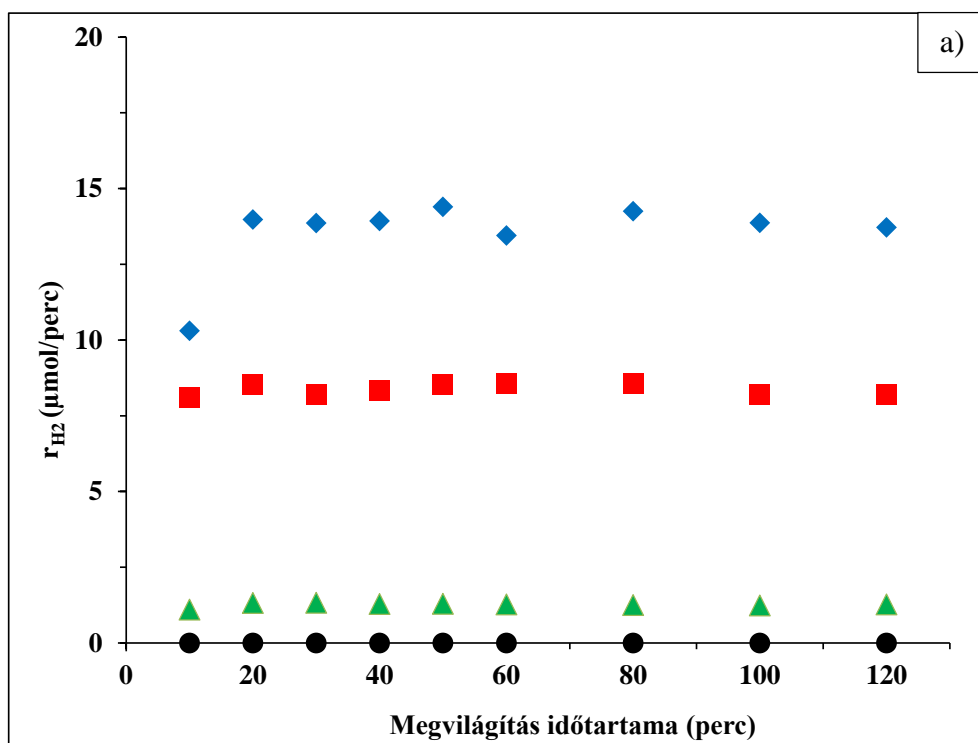
Az arany oxidációs állapota egyes kiválasztott, KRIS módszerrel készült Au-TiO₂ katalizátorban XPS mérés alapján

5.1.1.3. A fotokatalitikus hidrogénfejlődés vizsgálata oxálsav segédvegyület jelenlétében

Az előállított Au-TiO₂ katalizátorok fotokatalitikus hidrogénfejlesztő-képességének tanulmányozását 50 mM koncentrációjú oxálsavoldatban végeztem, oxigénmentes körülmények között, UV megvilágítást ($\lambda_{\max} = 365$ nm) alkalmazva. Azért választottam ilyen nagy oxálsav-koncentrációt, mert biztosítani szerettem volna, hogy a segédvegyület a kísérletek 2 órás időtartama alatt mindvégig kellően nagy mennyiségben legyen jelen a rendszerben. A fotokatalitikus átalakulás során oxigénmentes körülmények között az oxálsav mineralizálódik a következő bruttó reakció szerint:



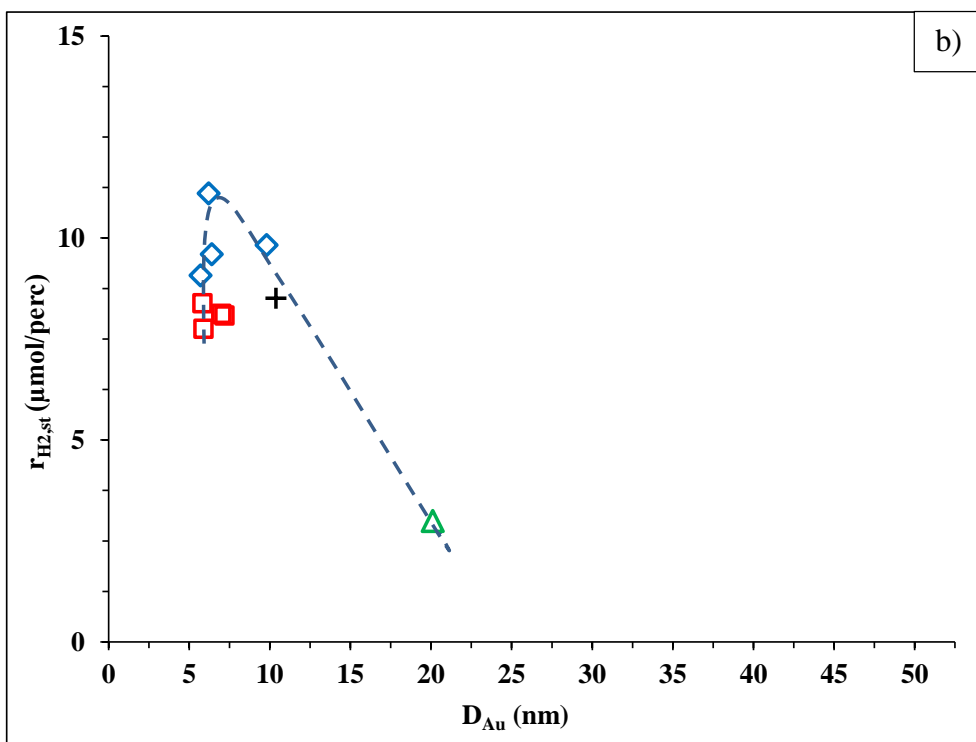
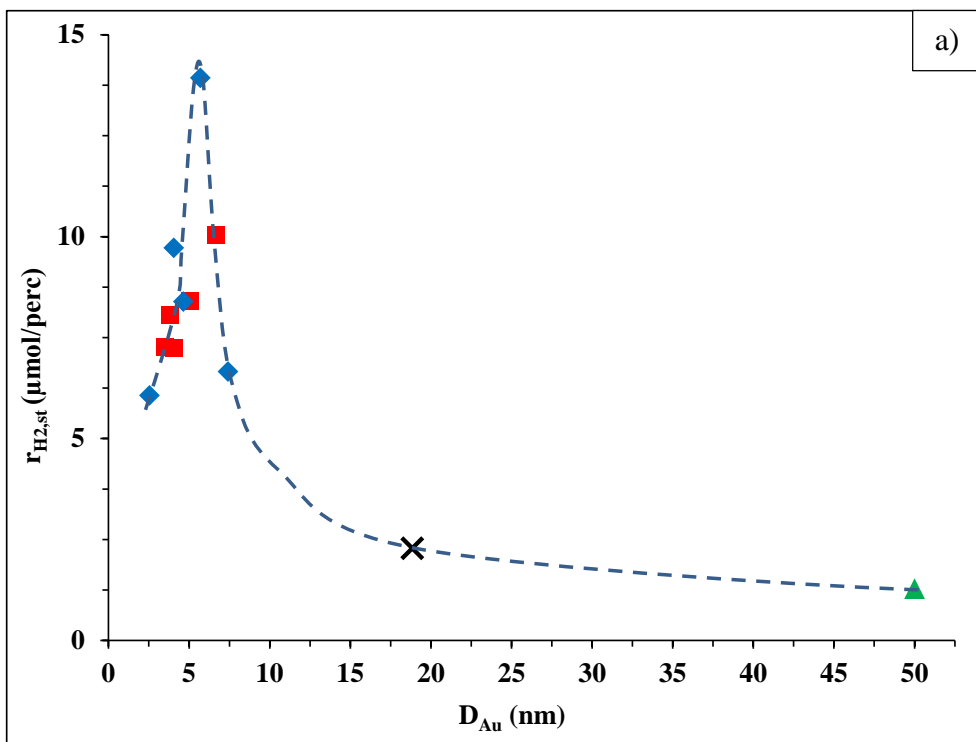
Az egyes Au-TiO₂ fotokatalizátorokon UV gerjesztés hatására bekövetkező hidrogénfejlődést a megvilágítás ideje alapján vizsgálva elmondható, hogy a H₂ gáz a kísérletek alatt közel állandó sebességgel képződött. A különböző előállítási módszerektől, valamint a szintézisek során alkalmazott trinátrium-citrát mennyiségétől – azaz a képződött Au nanorészecskék méretétől – függően azonban jelentős eltérések mutatkoztak a kialakuló gázáramban detektált hidrogén mennyiségét illetően (**16. ábra**). A fent leírt reakciókörülmények között sem a tiszta *Aeroxide P25*-tel, sem a *Kronos vlp7000* alapkatalizátorral (Au nélkül) nem sikerült mérhető mennyiségű hidrogént fejleszteni. Ezzel szemben a kémiai redukcióval leválasztott arany nanorészecskéket tartalmazó minták optimális esetben akár 11-szer (*Aeroxide P25*-ön), illetve 4-szer (*Kronos vlp7000*-en) nagyobb aktivitást mutattak, mint a fotoredukcióval előállított katalizátorok.



16. ábra

Különböző redukciós módszerekkel előállított Au-TiO₂ fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő képessége a megvilágítási idő függvényében a) *Aeroxide P25* alapkatalizátoron (♦ Au-TiO₂(P25)-KRIS_{opt}; ■ Au-TiO₂(P25)-KRSIM_{opt}; ▲ Au-TiO₂(P25)-FROS; • TiO₂(P25))
 b) Kronos vlp7000 alapkatalizátoron (◊ Au-TiO₂(VLP7000)-KRIS_{opt}; ◻ Au-TiO₂(VLP7000)-KRSIM_{opt}; △ Au-TiO₂(VLP7000)-PROA; ○ TiO₂(VLP7000))

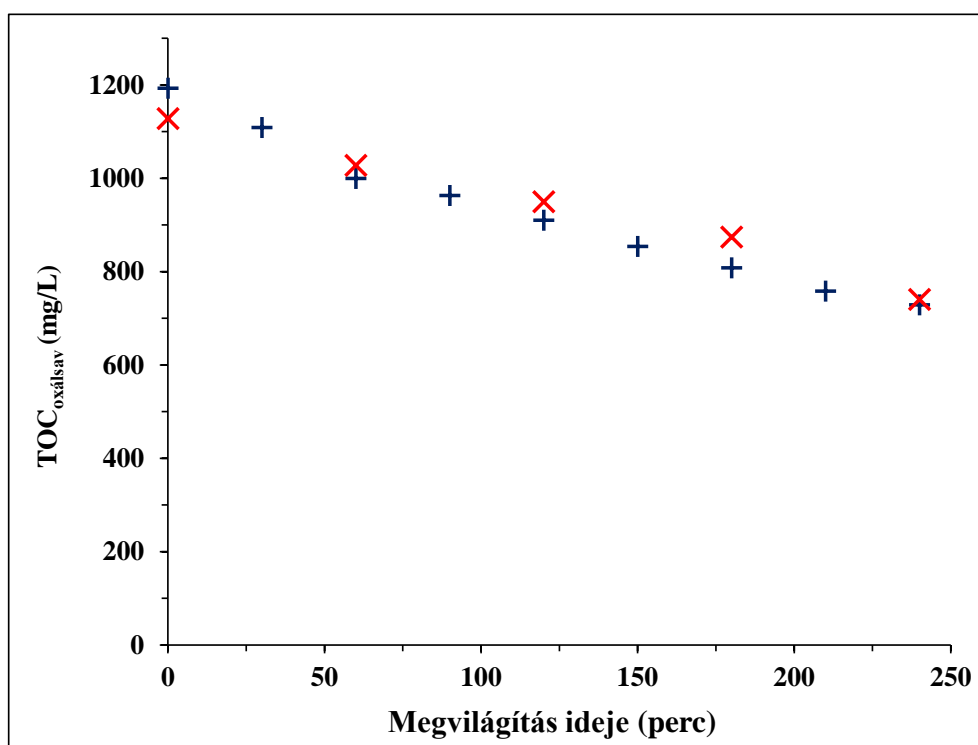
A hidrogénfejlődési értékek közt mutatkozó jelentős különbségek okának feltárása érdekében megvizsgáltam a kísérletek során tapasztalt átlagos hidrogénfejlődés és az adott katalizátorra leválasztott arany nanorészecskék átlagos mérete közötti összefüggést (**17. ábra**). A kísérleteket kétszer ismételttem, a kapott adatok reprodukálhatósága $\pm 5\%$ -on belül volt. Azok a – jellemzően fotoredukációs módszerrel előállított – minták, amelyekben az arany nanorészecskék viszonylag nagy részecskeátmérővel rendelkeztek ($D_{Au} > 10$ nm), számottevően kisebb aktivitást mutattak a fotokatalitikus hidrogénképződés szempontjából. A kémiai redukció során a gyors részecskeképződés és a stabilizáló ágens jelenléte kisebb Au részecskék létrejöttét eredményezte, azonban a 2-10 nm-es mérettartományban optimum volt megfigyelhető a hidrogénfejlődési értékekre vonatkozóan $D_{Au} \approx 6$ nm-nél mind az *Aeroxide P25*, mind a *Kronos vlp7000* alapú fotokatalizátorok esetén. A kisebb arany nanorészecskék jelenléte nem kedvező, amely egyesek szerint a fémes karakter csökkenésének tudható be. A túl kicsi Au nanoszigetek nem képesek a töltéshordozók számára megfelelő kapcsolatot létesíteni a TiO_2 részecskéekkel, így a töltésátmenet hatékonysága lecsökken, és ezzel együtt a redox folyamatok is kisebb valószínűséggel játszódnak le [79, 99]. A mérések alapján megállapítható, hogy fotokatalitikus aktivitás szempontjából kiemelkedő szerepe van a TiO_2 felületére leválasztott nemesfém nanorészecskék méretének, az ideális részecskeméret és -eloszlás a KRIS módszerrel volt elérhető.



17. ábra

Az átlagos hidrogénfejlődési értékek és a TiO_2 -ra leválasztott arany nanorészecskék átlagos átmérője közötti összefüggés **a)** *Aeroxide P25* alapkatalizátoron (\blacklozenge KRIS; \blacksquare KRSIM; \times FRTC; \blacktriangle FROS), valamint **b)** *Kronos vlp7000* alapkatalizátoron (\diamond KRIS; \square KRSIM; $+$ FRTC; \triangle FROS)

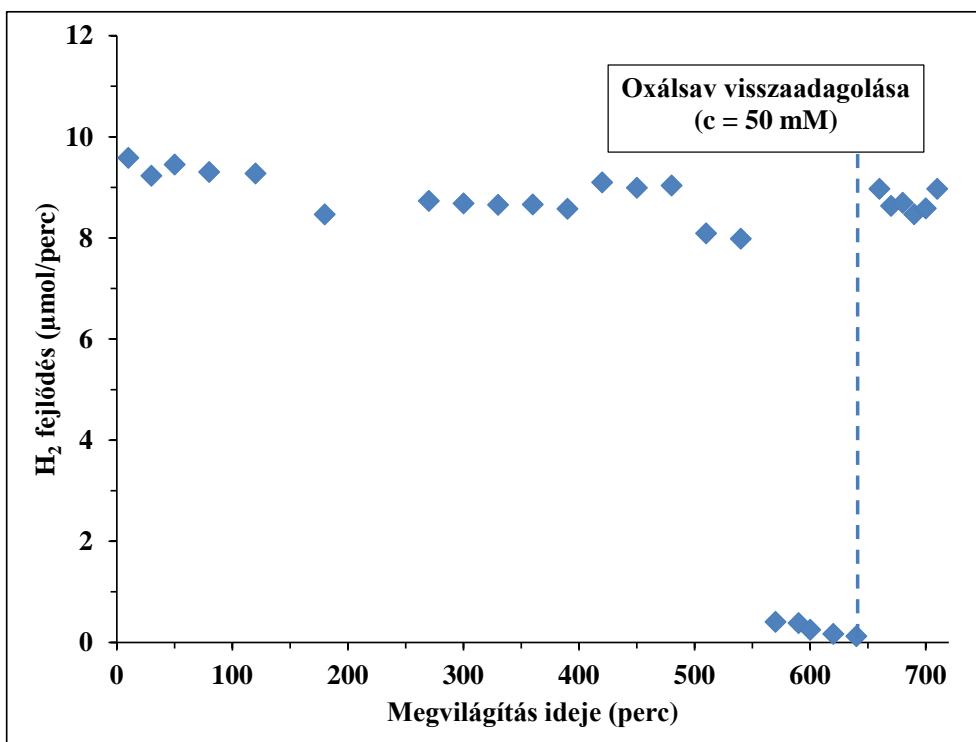
A képződött hidrogén gáz és az elbomlott oxálsav mennyisége közötti korreláció tanulmányozására az általam előállított legjobb Au-TiO₂(P25)-KRIS ($D_{Au} = 5,7$ nm) katalizátor alkalmazása mellett nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás módszerrel mértem a fotokatalitikus bomlás során visszamaradó oxálsav-koncentrációt, valamint ezzel párhuzamosan TOC módszerrel határoztam meg a reakcióközegben visszamaradó teljes szerves széntartalmat (**18. ábra**). Ezen a katalizátoron az átlagos H₂ fejlődés mértéke $1,546 \times 10^{-6}$ mol/l/s volt, míg az oxálsav a reaktorban $1,345 \times 10^{-6}$ mol/l/s sebességgel bomlott. A TOC és HPLC adatok egyezősége arra enged következtetni, hogy az oxálsav bomlása során nem vagy csak alig képződött stabil közttermék, az oxálsav összességében szén-dioxidig mineralizálódott. A reaktorra aktinometriás méréssel meghatározott fotonfluxus ($I = 0,954 \times 10^{-5}$ mol foton/s) alapján kiszámítható, hogy a H₂ képződési folyamat látszólagos kvantumhasznosítása 4,86 % volt a kísérlet során, az oxálsav bomlására pedig a beérkező fotonok 4,22 %-a fordítódott. A kapott értékeket a szakirodalomban leírt kvantumhasznosítási adatokkal összevetve az általam előállított optimális méretű Au nanorészecskéket tartalmazó TiO₂ fotokatalitikus aktivitása ígéretes [100-101].



18. ábra

Az oxálsav fotokatalitikus bomlása (x HPLC mérés) és az oxálsav mineralizációja (+ TOC mérés) oxigénmentes körülmények között Au-TiO₂(P25)-KRIS ($D_{Au} = 5,7$ nm) fotokatalizátor jelenlétében, UV megvilágítás hatására

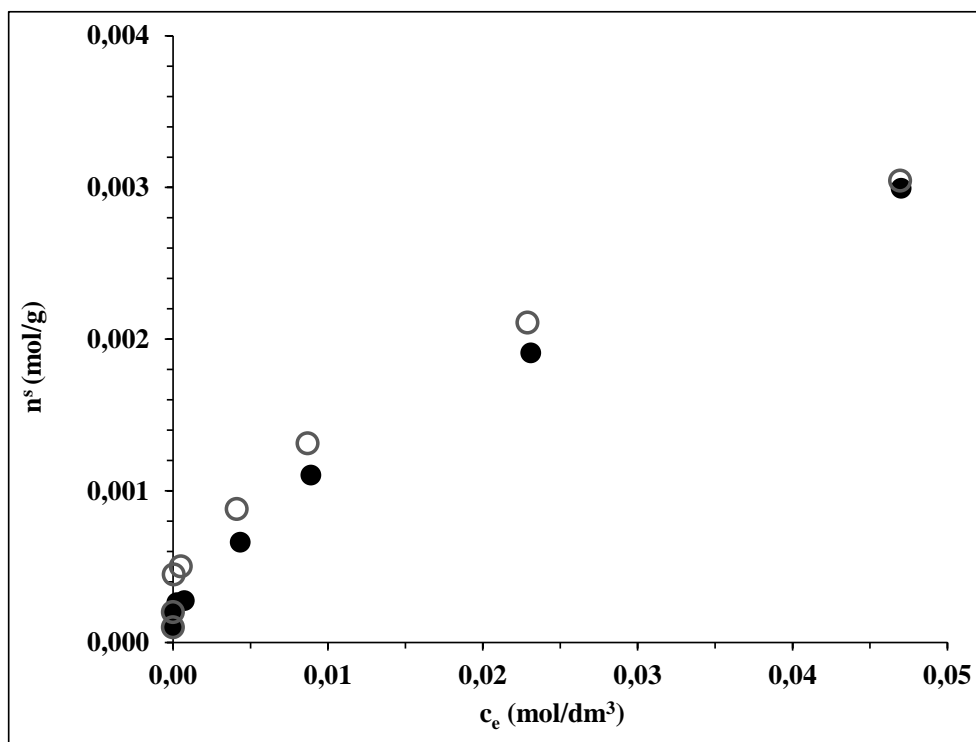
Gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából elengedhetetlen, hogy a katalizátor hosszú időn keresztül és többszöri alkalmazás esetén is megőrizze fotokatalitikus aktivitását. A legjobb KRSIM módszerrel előállított Au-TiO₂ (D_{Au} = 6,7 nm) katalizátorral addig végeztem a kísérletet UV megvilágítás mellett nitrogénnel átbuborékolgatott szuszpenzióban, amíg a teljes oxálsav mennyiség (C_{kiindulási} = 50 mM) el nem bomlott fotokatalitikusan és ezzel párhuzamosan a hidrogénfejlődés mértéke 0-ra csökkent. Ehhez több mint 10 órányi megvilágításra volt szükség az adott körülmények között. Ezek után lekapcsoltam a fénycsőveket és por formájában hozzáadagolt oxálsav segítségével újra visszaállítottam a reagens kezdeti 50 mM-os koncentrációját. Az UV lámpák visszakapcsolása után a hidrogénfejlődés sebessége visszaállt a kísérlet elején tapasztalt értékre (**19. ábra**). Ezek alapján remélhető, hogy az általam előállított Au-TiO₂ katalizátorok mindaddig megőrzik az effektív hidrogénfejlődéshez szükséges fotokatalitikus aktivitásukat, amíg a rendszerben jelen van a szerves reagens. A reakciópartner mennyiségének fogyásával azonban nem csökken jelentősen a H₂ képződés, az közel konstans szinten marad, mivel az oxálsav preferált adszorpciója következtében kisebb oldatbeli koncentrációk esetén is telített marad a TiO₂ felülete. Az oxálsav folyamatos visszapótlásával előreláthatólag állandó mértékű hidrogénfejlődés érhető el hosszú időn keresztül.



19. ábra

Fotokatalitikus H₂ fejlődés mértéke Au-TiO₂ katalizátoron hosszú távú UV megvilágítási időt alkalmazva

Az oxálsav a TiO_2 felületén disszociatív adszorpcióval kötődik meg [102]. A fotokatalitikus hidrogénfejlődés tanulmányozása során meglepően kis aktivitásbeli különbség mutatkozott a közel azonos méretű Au nanorészecskéket tartalmazó *Aeroxide P25* és a *Kronos vlp7000* alapkatalizátorokkal készült minták között. Ugyanakkor a két TiO_2 katalizátor fajlagos felülete nagyban eltér egymástól: $50,0 \text{ m}^2/\text{g}$ *Aeroxide P25* és $296,5 \text{ m}^2/\text{g}$ *Kronos vlp7000* esetén. A BET fajlagos felületre vonatkozó mérések igazolták, hogy a titán-dioxidra leválasztott $1 \text{ m/m}\%$ arany nem befolyásolja számottevően a katalizátorok ezen tulajdonságát: Au- TiO_2 (P25) esetén ez az érték $48,7 \text{ m}^2/\text{g}$, Au- TiO_2 (VLP7000) esetén pedig $266,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Az oxálsavadszorpció vizsgálatára különböző oxálsav koncentrációk mellett mértem az alapkatalizátorok 1 g/l -es szuszpenziójában a felületen nem megkötött oxálsav mennyiségét. A szuszpenziókat 4 órán keresztül kevertetem sötétben, állandó, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten. A mintákat ezután centrifugáltam és a felülúszóban visszamaradó oxálsavmennyiséget mértem HPLC módszerrel (**20. ábra**). A *Kronos vlp7000* alapkatalizátor alkalmazása a közel hatszoros fajlagos felületkülönbség ellenére is mindössze csekély mértékű felületen kötött oxálsav-többletet eredményezett az *Aeroxide P25*-höz képest, ami magyarázatul szolgálhat a fotokatalitikus hidrogénfejlődés mértékében tapasztalt csekély eltérésre.

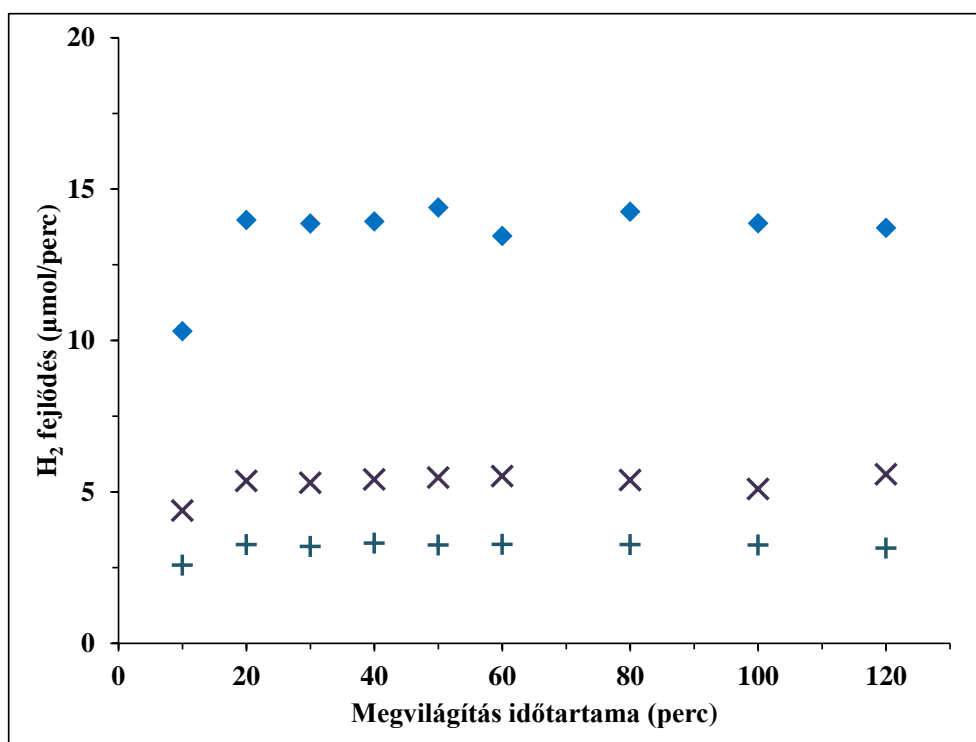


20. ábra

A katalizátorok felületén adszorbeált oxálsav mennyisége ● *Aeroxide P25* és ○ *Kronos vlp7000* alkalmazása esetén

5.1.1.4. A fotokatalitikus hidrogénfejlődés vizsgálata metanol jelenlétében

A szakirodalomban a fotokatalitikus hidrogénfejlesztéshez az egyik leggyakrabban alkalmazott modellvegyület a metanol. Az oxálsav jelenlétében legnagyobb aktivitással rendelkező Au-TiO₂(P25)-KRIS ($D_{Au} = 5,7$ nm) fotokatalizátor hidrogénfejlesztő képességét megvizsgáltam metanol alkalmazásával is. Az egyik kísérlet során a metanol anyagmennyisége ($c_{metanol} = 50$ mM), míg a másik esetben a rendszer kiindulási szerves széntartalma (TOC = 1200 ppm, $c_{metanol} = 100$ mM) egyezett meg az oxálsavas kísérlet fentieknek megfelelő értékeivel. A metanol modellvegyület jelenléte azonban jóval kisebb fotokatalitikus hidrogénfejlődést eredményezett Au-TiO₂ katalizátoron, mint az oxálsav jelenlétében mért értékek (**21. ábra**). A maximális látszólagos kvantumhasznosítás 50 mM kiindulási mennyiségű metanolt alkalmazva 1,13%-nak, 100 mM metanol esetén pedig mindössze 1,89%-nak adódott, ellentétben az oxálsav jelenlétében tapasztalt 4,86%-kal. A TiO₂ felületén kemisorbeálódó oxálsav jelen esetben hatékonyabb elektrondonornak bizonyult, mint a felületen gyengébben kötődő metanol.



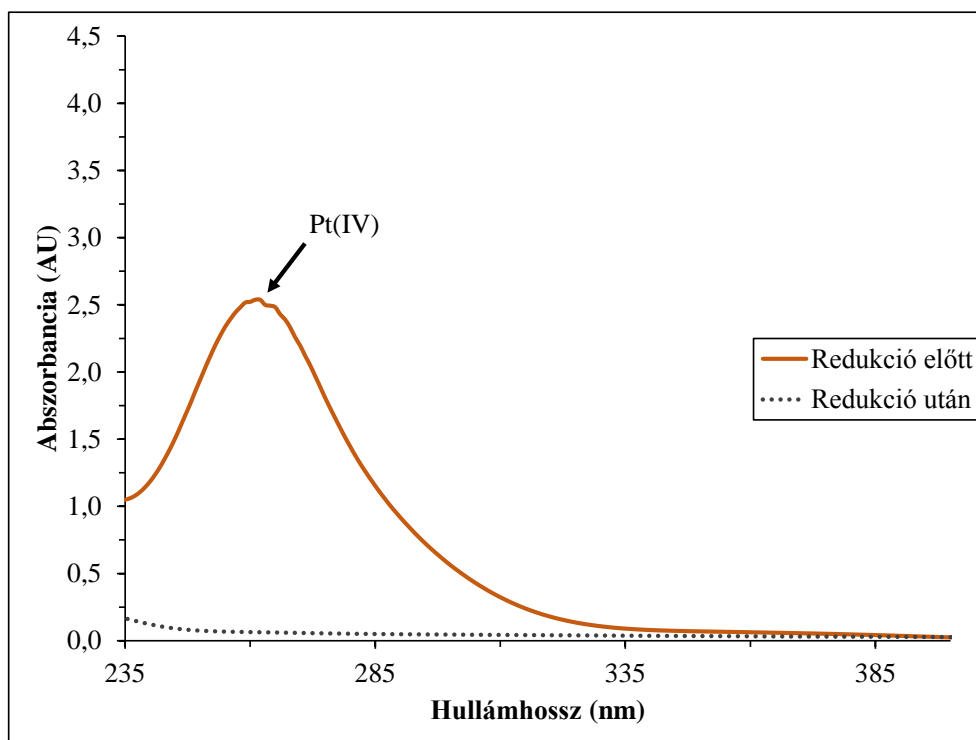
21. ábra

Fotokatalitikus H₂ fejlődés mértéke ♦ 50 mM oxálsav; + 50 mM metanol; illetve × 100 mM metanol kiindulási koncentrációk esetén Au-TiO₂(P25)-KRIS ($D_{Au} = 5,7$ nm) katalizátor jelenlétében

5.1.2. Pt-módosított TiO₂ katalizátorok alkalmazhatósága fotokatalitikus H₂ fejlesztésre

A katalizátorok előállítása során az *Aeroxide P25* TiO₂ felületére választottam le Pt nanorészecskéket a korábban leírt KRIS, KRSIM és FROS redukciós módszerek segítségével. Az 1 m/m%-ban alkalmazott platina részecskék mérete a redukció során finoman szabályozható volt a 2-5 nm-es tartományban mindössze egy reakcióparaméter, a stabilizáló trinátrium-citrát koncentrációjának változtatásával. Ezáltal az elkészült fotokatalizátorok aktivitása jól összehasonlítható volt a nemesfém nanorészecskék mérete alapján.

A szintézisek folyamán alkalmazott H₂PtCl₆ prekursor vegyületben lévő Pt(IV) ionokra jellemző, hogy a ~258 nm hullámhossznál karakterisztikus fényelnyelést mutatnak, azonban a Pt(0)-ra vonatkozóan ezen a hullámhosszon nem tapasztalható abszorbancia [103]. A jelenség tükrében spektrofotometriásan nyomon követhető a redukciós folyamat hatékonysága. A redukció előtti platina oldat és a nátrium-borohidriddel végzett redukció során képződött platina szol fényabszorpciós spektrumait összehasonlítva megállapítható, hogy a 3×10^{-4} M koncentrációban adagolt redukálószer jelenléte mellett az 1 órás szintézis alatt a teljes Pt(IV) mennyiség átalakult fémes állapotú platina nanorészecskévé (**22. ábra**).



22. ábra

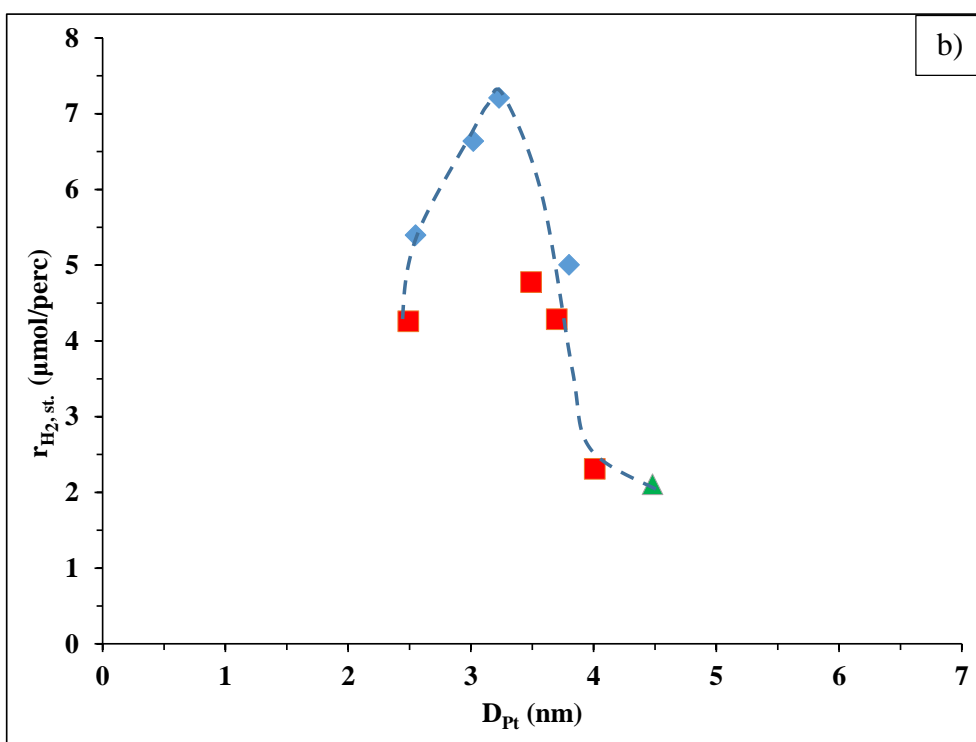
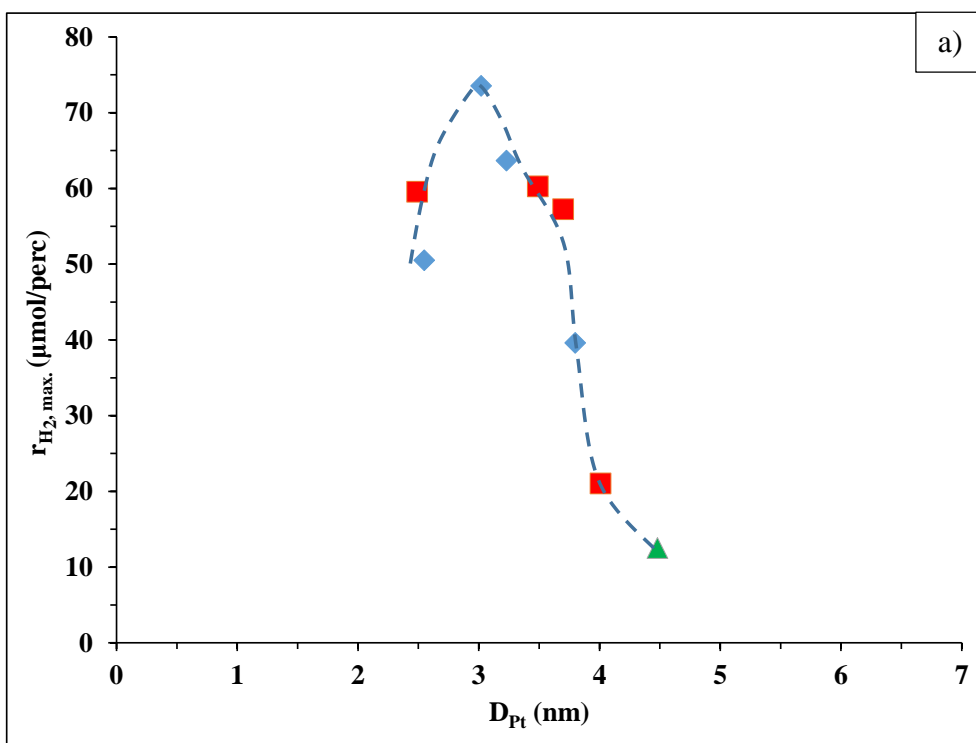
A H₂PtCl₆ oldat és a NaBH₄-del történő redukciót követően képződött platina szol abszorpciós spektruma

Megemlítendő, hogy a centrifugálásos tisztítási folyamat során mindegyik katalizátor felülúszója szintelen volt, ami az oldatban egyébként sárgás, szolként pedig szürke Pt részecskék TiO_2 felületén történő megkötődését jelzi.

A TiO_2 felületén lévő Pt nanorészecskék átlagos méretének meghatározását a katalizátorok TEM felvételein mintánként mintegy 200 nemesfém részecske elemzésével végeztem el. A Pt részecskék főképp gömb alakúak voltak és méretük erőteljes összefüggést mutatott a szintézis során alkalmazott citrát stabilizálószer koncentrációjával.

5.1.2.1. A TiO_2 -re leválasztott Pt nanorészecskék méretének hatása a H_2 fejlődés mértékére

Mind a fotoredukcióval, mind pedig a kémiai redukcióval előállított Pt- TiO_2 minták esetén az UV megvilágítás bekapcsolása utáni kezdeti szakaszban igen nagy H_2 koncentrációkat mértem a reaktorból távozó gázáramban (ld. **24. ábra**). A hidrogén felszabadulásának sebessége megközelítőleg 50 percnyi besugárzást követően jelentősen lecsökkent és ez az érték a kísérlet későbbi fázisaiban gyakorlatilag állandó maradt (a jelenség magyarázatára később visszatérek). A jelenség figyelembevételével megvizsgáltam a különböző katalizátorok használata mellett tapasztalt maximális, illetve stacionárius hidrogénfejlődési sebességek és a TiO_2 felületére leválasztott Pt nanorészecskék átlagos mérete közötti összefüggést (**23. ábra**). Az adatokat számszerűen az **5. táblázat** tartalmazza.



23. ábra

50 mM kiindulási koncentrációjú oxálsav modellvegyület jelenlétében mért **a)** maximális és **b)** stacionárius ($t_{\text{megvilágítás}} > 50$ perc) hidrogénfejlődési értékek a Pt nanorészecskék átlagos méretének függvényében \blacklozenge KRIS; \blacksquare KRSIM és \blacktriangle FROS szintézissel előállított Pt-TiO₂(P25) katalizátorok alkalmazásával

A szintézis során alkalmazott citrát-koncentráció	Előállítási módszer	D_{Pt} (nm)	$r_{H_2, st.}$ ($\mu\text{mol/perc}$)	$r_{H_2, max}$ ($\mu\text{mol/perc}$)
$2,50 \times 10^{-4}$ M	KRIS	2,6	5,4	50,5
$1,88 \times 10^{-4}$ M	KRIS	3,0	6,6	73,5
$1,25 \times 10^{-4}$ M	KRIS	3,2	7,2	63,7
$0,63 \times 10^{-4}$ M	KRIS	3,8	5,0	39,6
$2,50 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	2,5	4,3	59,5
$1,88 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	3,5	4,8	60,3
$1,25 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	3,7	4,3	57,2
$0,63 \times 10^{-4}$ M	KRSIM	4,0	2,3	21,0
-	FROS	4,5	2,1	12,5

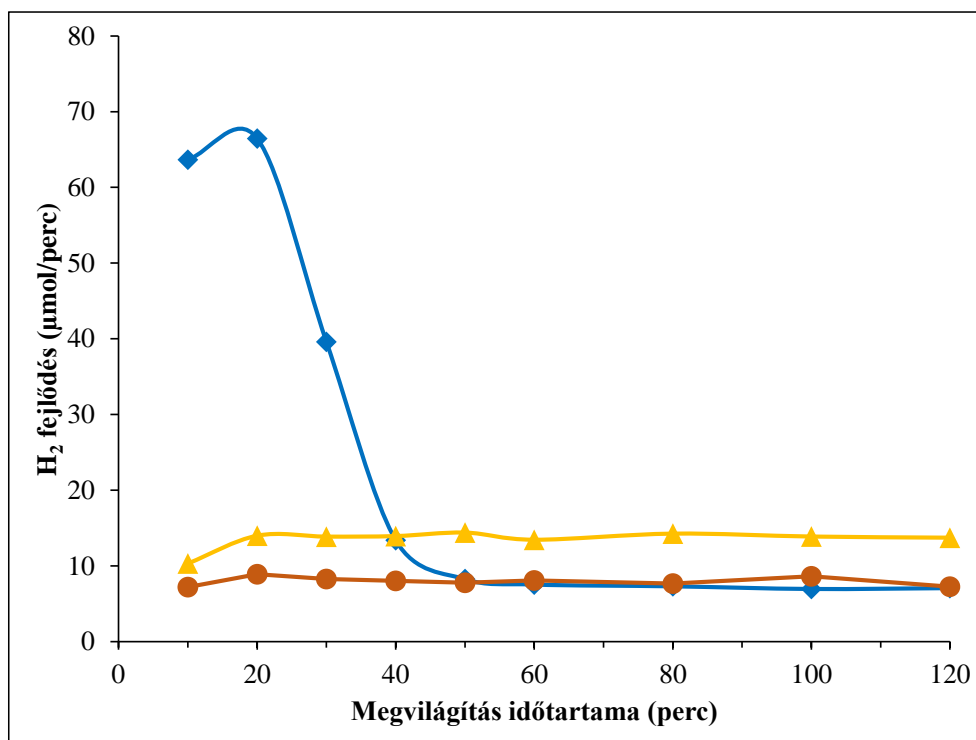
5. táblázat

A különböző szintézismódszerekkel előállított Pt-TiO₂(P25) fotokatalizátorok felületén lévő Pt nanorészecskék átlagos mérete és az 50 mM kiindulási oxálsavkoncentráció mellett mért maximális és stacionárius hidrogénfejlődési sebességek

A hidrogénionok redukciója szempontjából *Aeroxide P25* titán-dioxid katalizátoron a 3,0-3,2 nm-es mérettartományba eső Pt nanorészecskék bizonyultak optimálisnak. Az ennél kisebb, illetve nagyobb részecskék jelenléte nagymértékű fotokatalitikus aktivitásbeli visszaesést eredményezett. A nemesfém nanoszigeteket megközelítőleg gömb alakúnak feltételezve az átmérő növekedésével jelentősen nő az egy részecskén belüli platina atomok száma, ezáltal ugyanolyan platinatartalom mellett kevesebb számú Pt nanorészecske lesz jelen a katalizátor felületén. Ez azt is eredményezi, hogy a hidrogénleválás szempontjából potenciálisan aktív helyek száma, valamint a TiO₂ felületéhez való kötődés erőssége – és ezáltal a töltésátmenet hatékonysága is – lecsökken [104]. Megemlítendő továbbá, hogy a legnagyobb fotokatalitikus aktivitást mutató minta esetén, a maximális hidrogénfejlődési értékeket figyelembe véve akár 26%-os látszólagos kvantumhasznosítás is elérhető volt, ami igen jelentős adat a szakirodalomban leírtakkal összehasonlítva [105-106].

A legnagyobb aktivitású Pt-TiO₂(P25) katalizátorral kapott eredményeket összehasonlítottam az Au-TiO₂(P25) katalizátorokkal elért hidrogénfejlődési értékekkel. Ehhez egy közel azonos átmérőjű ($D_{Au} = 3,5$ nm, $D_{Pt} = 3,2$ nm) valamint az optimális ($D_{Au} = 5,7$ nm) méretű arany nanorészecskéket tartalmazó katalizátorra vonatkozó adatokat vettem figyelembe (24. ábra). A felületükön hasonló méretű nemesfém nanorészecskéket tartalmazó titán-dioxidok fotokatalitikus hatásfoka a kísérlet stacionárius szakaszát tekintve közel megegyezett. A legjobb hidrogénfejlesztő képességet produkáló Au-TiO₂ jelenlétében pedig a

megvilágítás 50. percétől csaknem kétszer akkora hidrogénmennyiség képződött 50 mM kiindulási koncentrációjú oxálsav oldatból, mint az optimális méretű platinarészecskékkel módosított TiO₂ alkalmazása esetén.

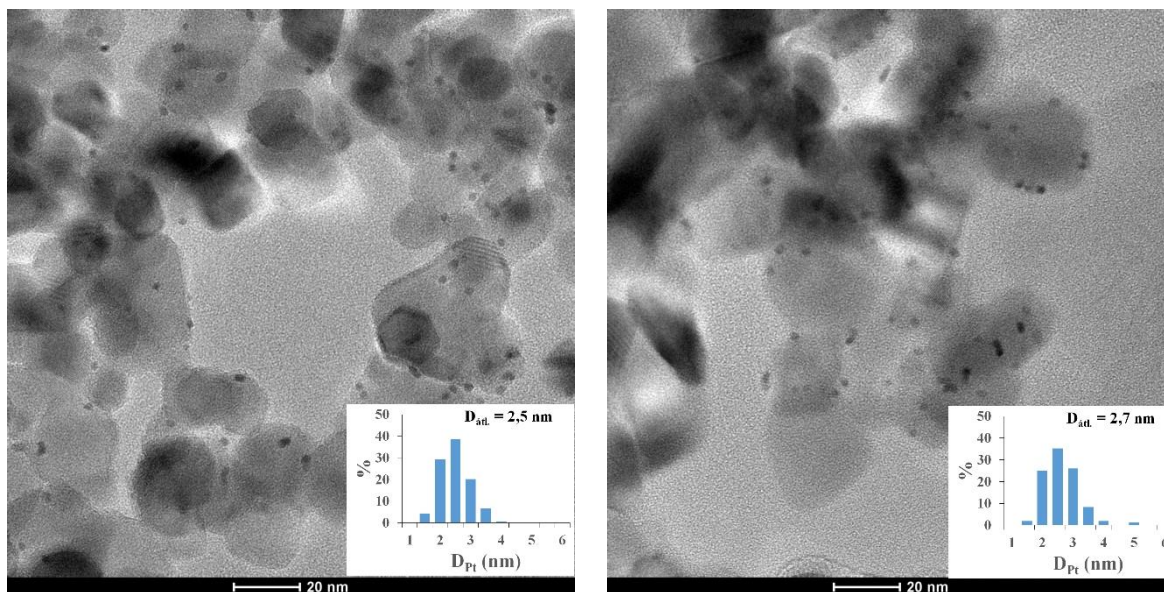


24. ábra

Fotokatalitikus H₂ fejlődés oxálsav modellvegyület jelenlétében

- ◆ Pt_{opt}-TiO₂(P25); ● Au-TiO₂(P25) a platínával közel megegyező arany-részecskemérettel;
- ▲ Au_{opt}-TiO₂(P25)

A Pt-TiO₂ katalizátorok alkalmazása során fellépő kezdeti nagy H₂ fejlődési sebesség, majd annak számottevő csökkenésének hátterében álló jelenség okainak tanulmányozására többféle hipotézis mentén hajtottam végre kísérleteket. Az egyik lehetséges tényezőként megvizsgáltam a Pt nanorészecskék méretének megvilágítás hatására bekövetkező esetleges változását a legkisebb Pt nanorészecskéket tartalmazó katalizátorom felületén. A közvetlenül a lámpák felkapcsolása előtt, valamint a 2 órás UV besugárzás után vett minták TEM felvételein azonban nem mutatkozott számottevő változás a nemesfém szigetek átlagos méretében és méreteloszlásában (**25. ábra**).



25. ábra

A szintézis során $2,5 \times 10^{-4}$ M citráttal stabilizált Pt-TiO₂(P25)-ről készült transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek a megvilágítás előtt (balra, $D_{Pt} = 2,5$ nm) és közvetlenül a 2 órás UV besugárzást követően (jobbra, $D_{Pt} = 2,7$ nm)

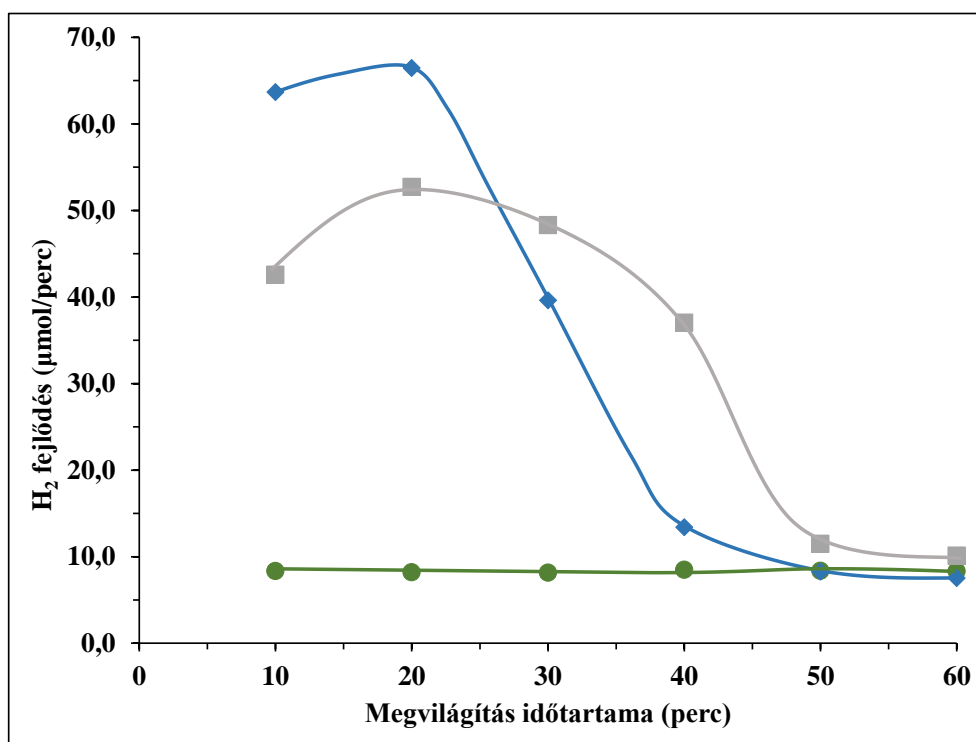
A platina titán-dioxid felületéről történő esetleges leoldódásának vizsgálata érdekében a kísérletek alatt a megvilágítás különböző szakaszaiban ICP módszerrel meghatároztam a szuszpenzió centrifugálás utáni felülúszójában mérhető platina koncentrációt (**6. táblázat**). A Pt-TiO₂ szuszpenzióban elméletileg jelenlévő 10000 ppb-s platinakoncentrációnak kevesebb, mint 0,01%-a volt kimutatható a felülúszóban, így kijelenthető, hogy UV megvilágítás hatására a fém platina leválása a katalizátor felületéről elhanyagolható mértékű.

Megvilágítás időtartama (perc)	c_{Pt} (ppb)
0	1,87
10	0,60
20	0,67
40	0,42
60	0,25
80	0,38
120	0,34

6. táblázat

A TiO₂ felületéről levált platina koncentrációja a felülúszóban a megvilágítás különböző szakaszait figyelembe véve

A kísérletek kezdeti szakaszán tapasztalt hidrogénfejlődési sebességeket azonban jelentős mértékben befolyásolta az azonos szintézismódszerrel készült katalizátorok szuszpenzióin keresztül átbuborékolgatott N₂ kihajtógáz mennyisége (**26. ábra**). A gázáramban jelenlévő H₂ koncentrációját háromféle nitrogénáramlási sebesség mellett vizsgáltam meg: 25 ml/perc, 50 ml/perc és 138 ml/perc (a reaktorban és a gázkromatográfbán alkalmazott csőrendszer átteresztőképességének ez utóbbi a maximuma).



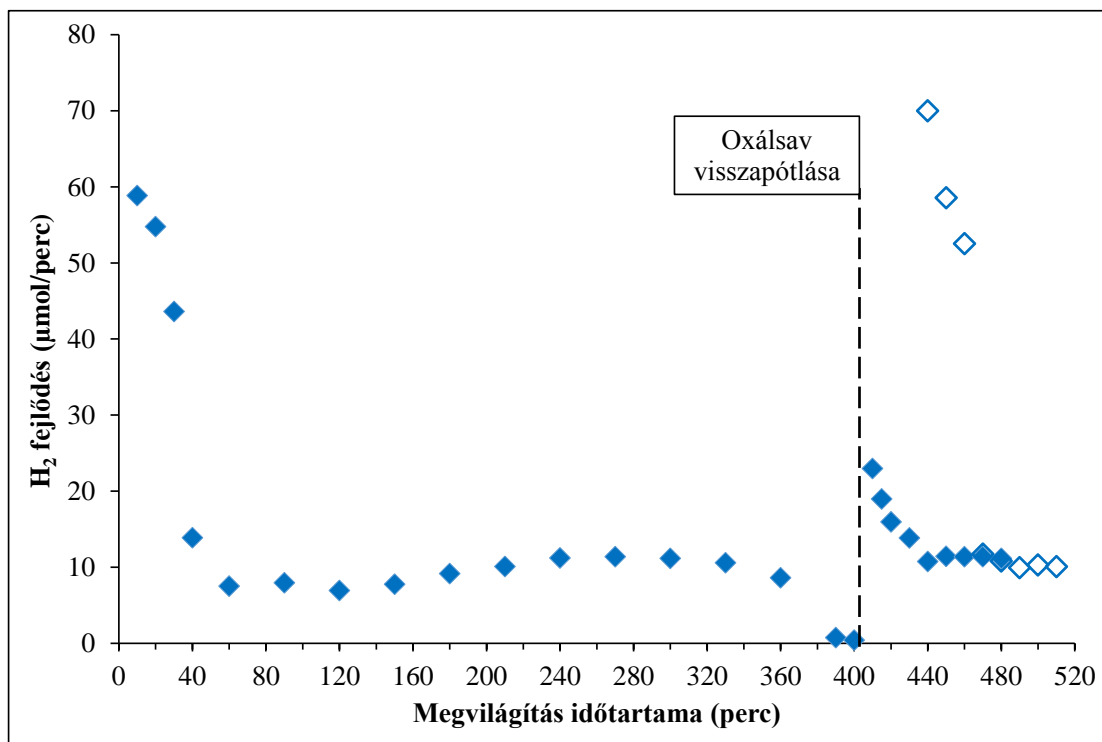
26. ábra

A hidrogénfejlődés sebességének változása a megvilágítási időtartam kezdeti szakaszán különböző N₂ vivőgáz sebességeket alkalmazva (● 25 ml/perc; ◆ 50 ml/perc; ■ 138 ml/perc)

Az oxálsavat tartalmazó ($C_{\text{kezdeti}} = 50 \text{ mM}$) Pt-TiO₂(P25) szuszpenzió áthaladó megnövelt vivőgáz áramlási sebesség a hidrogénfejlődési görbén elnyújtott maximumot, míg a kis sebességű N₂ áramoltatás a kezdeti maximum teljes eltűnését eredményezte a vizsgált időintervallumban. A kísérlet későbbi szakaszaiban ($t > 50$ perc) mért stacionárius hidrogénfejlődési érték mindhárom esetben közel azonosnak adódott. A jelenség magyarázatául szolgálhat, hogy a megvilágítás korai szakaszában a hidrogénképződési reakciót a hidrogén platinában történő oldódása által létrehozott hidrogén-elektrod redoxpotenciálja szabályozza elektrokémiailag [107]. Magasabb vivőgáz áramlási sebesség mellett a hidrogén oldódása a Pt nanorészecskékben korlátozottabb, így a hidrogénleválás

túlfeszültsége hosszabb ideig maradhat optimális, míg kis sebességű N_2 áramlás esetén a rendszerben az egyensúlyi redoxpotenciál jóval hamarabb kialakulhat.

A jelenség további tanulmányozása érdekében a legjobb fotokatalitikus aktivitást mutató Pt-TiO₂(P25) katalizátort 50 mM kiindulási koncentrációjú oxálsav jelenlétében addig világítottam meg UV fénnel, amíg a szuszpenzió teljes szervesanyag tartalma el nem bomlott és a hidrogénfejlődés gyakorlatilag leállt. Ezek után két párhuzamos kísérletben visszapótoltam az oxálsav mennyiségét a kezdeti szintre: egyik esetben az UV fénycsövek lekapcsolása nélkül, folyamatos megvilágítással, másik esetben pedig a gerjesztő fényforrás kikapcsolása után a szuszpenziót 30 percig kevertettem a visszaadagolt oxálsav jelenlétében, állandó N_2 buborékoltatás mellett. A **27. ábrán** megfigyelhető, hogy abban az esetben, amikor a katalizátort folyamatosan gerjesztették az UV fotonok, az oxálsav visszapótlása és a hidrogénképződési reakció újraindulása után csaknem 60%-kal kisebb „kezdeti” H_2 fejlődés volt tapasztalható, mint a kísérlet legelején. Mivel a hidrogénleválási folyamat csak a teljes mineralizáció és az oxálsav visszapótlása között eltelt mintegy 2 percen szünetelt, ezért kevesebb idő maradt a hidrogén platinából történő eltávozására. Ugyanakkor abban az esetben, amikor a lámpák lekapcsolása mellett erre közel 30 perc állt rendelkezésre, a kísérlet újraindítása után mért kezdeti hidrogénfejlődési értékek jó egyezőséget mutattak a korábban tapasztalt adatpontokkal, ami tovább erősíti a hidrogén platinában történő elnyelődése során kialakuló redoxpotenciál meghatározó szerepét a hidrogénfejlődés mechanizmusában. Ez az első látásra meglepő tapasztalat arra hívja fel a figyelmet, hogy a hidrogén platinában való oldódási mértékének csökkenésével a folyamat hatékonysága lényegesen megnövelhető lehet.



27. ábra

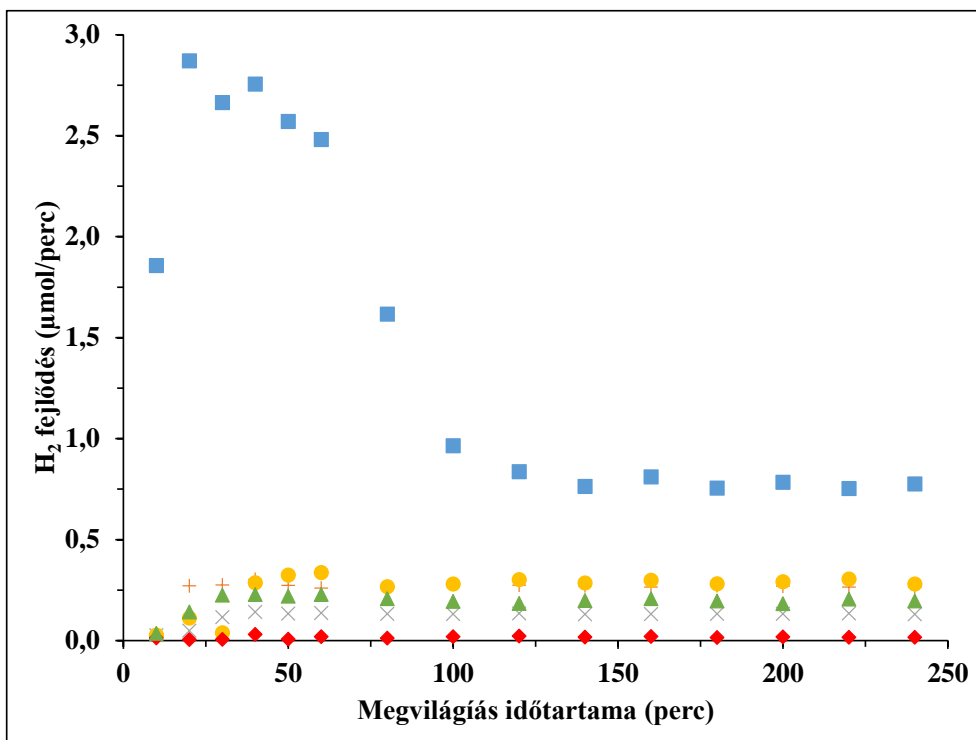
Hidrogénfejlődés vizsgálata Pt-TiO₂(P25) fotokatalizátorral oxálsav modellvegyület jelenlétében. Az szervesanyag teljes mineralizációját követően az oxálsav visszapótlásra került egyik esetben \blacklozenge az UV fénycsővek lekapcsolása nélkül, másik esetben \blacklozenge a szuszpenziót 30 percig sötétben tartva, nitrogénnel átbuborékolgatva

5.2. Fotokatalitikus hidrogénfejlesztés TiO₂ alapú katalizátorok látható fényű (VIS) gerjesztésével

A legtöbb esetben a TiO₂ mint fotokatalizátor nem, vagy csak igen kis hatékonysággal gerjeszhető az emberi szem által is látható, 400 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fotonokkal. Ugyanakkor a természetes napsugárzásból származó fotonok jelentős hányada esik ebbe a hullámhossztartományba. A TiO₂ fotokatalitikus hidrogénfejlesztő aktivitását a látható hullámhossztartományban is számos tényező befolyásolja, többek közt a katalizátor szemcsemérete, kristályfázisa, felületi tulajdonságai, a felületre leválasztott nemesfémek és a reakciópartner anyagi minősége és fajlagos mennyisége. A következőkben bemutatott kísérleteket ezen paraméterek optimális kombinációjának feltárása érdekében hajtottam végre.

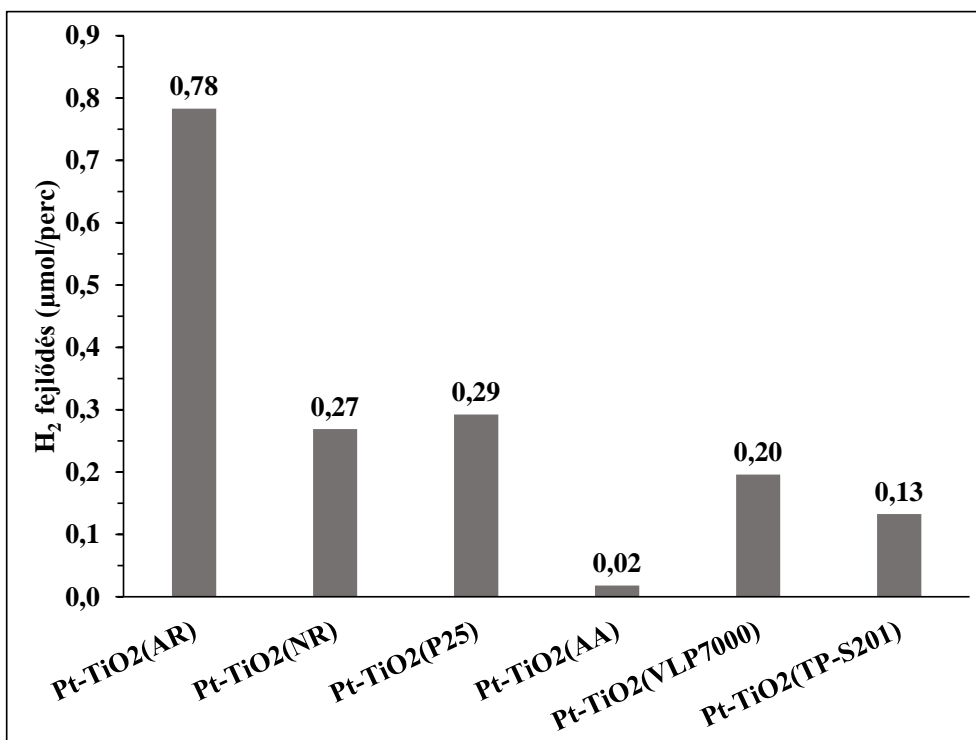
5.2.1. A TiO₂ alkatalizátor tulajdonságainak hatása a fotokatalitikus H₂ képződés mértékére

Kereskedelmi forgalomban sokféle TiO₂ kapható, amelyek közül hatot vizsgáltam: az *Aeroxide P25*-öt, az *Aldich anatázt*, az *Aldrich rutilt*, a *Kronos vlp7000-et*, a *Nanomaterials rutilt* és a *Sumitomo* cég által gyártott *TP-S201 anatázt*. A felhasznált katalizátoroknak különböző volt a kristályfázis-összetétele, a fajlagos felülete és az átlagos részecskemérete is, ezekre vonatkozóan a 4.2. pontban megtalálható **1. táblázat** nyújt tájékoztatást. A tiszta (nemesfém leválasztása nélküli) TiO₂ katalizátorok hidrogénfejlesztő képessége az általam használt reakciókörülmények között elhanyagolhatóan kismértékű volt, ezért a felületükre a korábban leírt *in situ* kémiai redukciós eljárással platina nanorészecskéket választottam le. A szintézis során a trinátrium-citrát stabilizálószer koncentrációja minden esetben $1,25 \times 10^{-4}$ M, a redukálószer nátrium-borohidrid koncentrációja pedig 3×10^{-3} M volt. A katalizátorok platinatartalmát a TiO₂ tömegére vonatkozóan 1 m/m%-os értékre állítottam be összhangban az előzőekben bemutatottakkal. Az elkészült és centrifugálásos eljárással megtisztított szuszpenziókat ezután 400-480 nm ($\lambda_{\max} = 425$ nm) hullámhosszúság tartományban sugárzó fényforrásokkal világítottam meg 50 mM kiindulási koncentrációjú oxálsav reagens jelenlétében. A többi általam alkalmazott katalizátorhoz képest az *Aldrich rutil* alapú minta mutatta a legnagyobb fotokatalitikus aktivitást a reakció során, ez azonban csak mintegy 5-10%-a volt az UV megvilágításnál *Aeroxide P25*-tel tapasztalt értékekhez viszonyítva. Az erre a katalizátorra felvett hidrogénfejlődési görbe is a korábban elemzett kiindulási maximum jelenségét mutatta, azonban a közel állandó sebességű H⁺ redukció csak a megvilágítás időtartamának 120. perce után állt be (**28. ábra**). Az időben elnyújtottabb kezdeti szakaszt az okozhatta, hogy az UV gerjesztés során tapasztalt értékekhez képest VIS megvilágítás alkalmazásával jelentősen kisebb mennyiségben fejlődött hidrogén, így a platina nanorészecskében az abszorpciós (beoldódási) egyensúly is később állt be. Számottevő mennyiségű hidrogénfejlődés a stacionárius szakaszon ezen körülmények között csak a rutil kristályfázist is tartalmazó mintákon volt megfigyelhető (**29. ábra**).



28. ábra

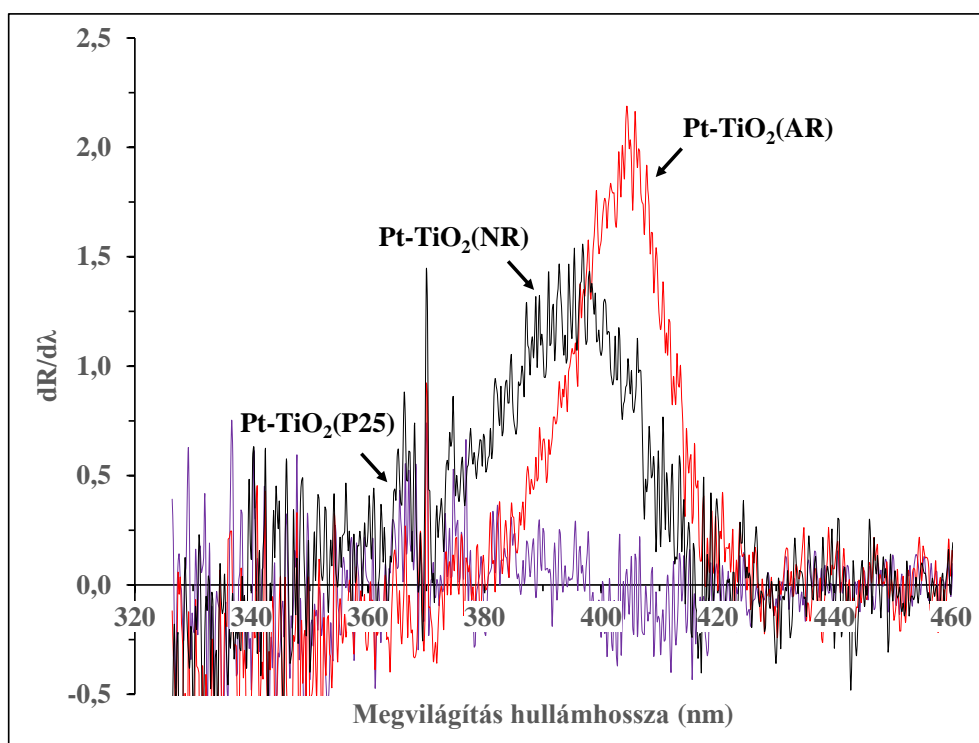
VIS megvilágítás alkalmazása esetén mért hidrogénfejlődés (■) Pt-TiO₂(AR), (●) Pt-TiO₂(P25), (+) Pt-TiO₂(NR), (▲) Pt-TiO₂(VLP7000), (×) Pt-TiO₂(TP-S201), valamint (◆) Pt-TiO₂(AA) katalizátorok alkalmazásával, oxálsav áldozati reagens jelenlétében



29. ábra

A különböző katalizátorok alkalmazása esetén mért stacionárius hidrogénfejlődési értékek átlaga a megvilágítás 120-240 perces időintervallumában

A legjobb aktivitást mutató, rutil kristályfázist tartalmazó katalizátorokat diffúziós reflexiós spektroszkópiai módszerrel is megvizsgáltam (30. ábra). A porminták reflektanciájának (R) hullámhossz szerinti deriváltjait ($dR/d\lambda$) elemezve megállapítottam, hogy a vizsgált katalizátorok közül egyedül a platínával módosított felületű *Aldrich rutil* típusú TiO_2 katalizátor rendelkezik jelentősebb mértékű gerjeszthetőséggel a $\lambda > 400$ nm hullámhosszúság tartományban, ami megmagyarázza a többi katalizátorhoz képest számottevően nagyobb hidrogénfejlesztő képességét látható fényű besugárzás esetén. A jelenség oka valószínűsíthetően az, hogy bizonyos méret alatt a félvezető részecskék gerjeszthetőségének küszöbértéke a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el [108]. Ez alapján nem elég csupán a rutil jelenléte ahhoz, hogy a látható hullámhossztartományban is gerjeszthető legyen a katalizátorunk, különös figyelmet kell szentelni a rutil részecskék méretének is. Ebből kifolyólag a dolgozatom további fejezeteiben kizárólag az *Aldrich rutil* TiO_2 alapú fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő képességét mutatom be.



30. ábra

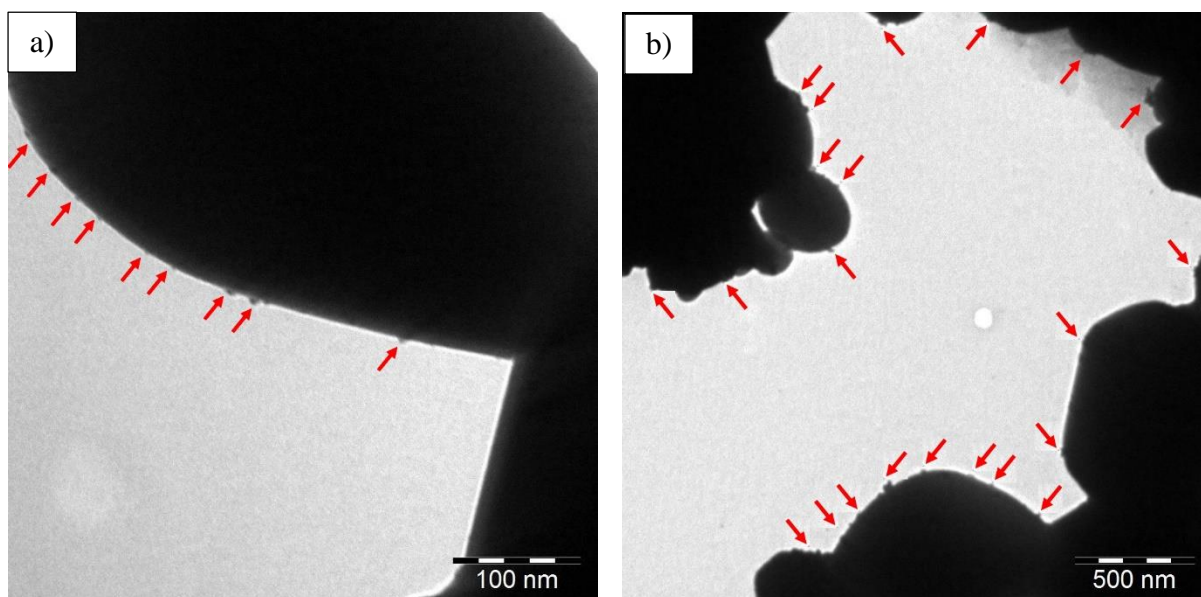
A platínával módosított felületű, rutil tartalmú TiO_2 fotokatalizátorok gerjeszthetősége a besugárzott fotonok hullámhossza szerint, DRS mérés alapján

5.2.2. Különböző nemesfémek hatása a hidrogénfejlődésre VIS megvilágítás mellett

A $\text{TiO}_2(\text{AR})$ katalizátor felületére *in situ* kémiai redukcióval 1 m/m% aranyat, platinát, ródiomot, illetve ruténiumot választottam le. A képződött nemesfémrészecskék átlagos mérete a fentiek sorrendjében 5,7; 5,4; 8,1; valamint 9,2 nm volt a transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek alapján, ami közel két nagyságrenddel kisebb, mint az alakatalizátor szemcsemérete (**31. ábra**). Mindez azt is eredményezi, hogy egy katalizátorszemcsén számos nemesfém-sziget található, ami megnövelheti a fotoindukált töltésszeparáció hatékonyságát.

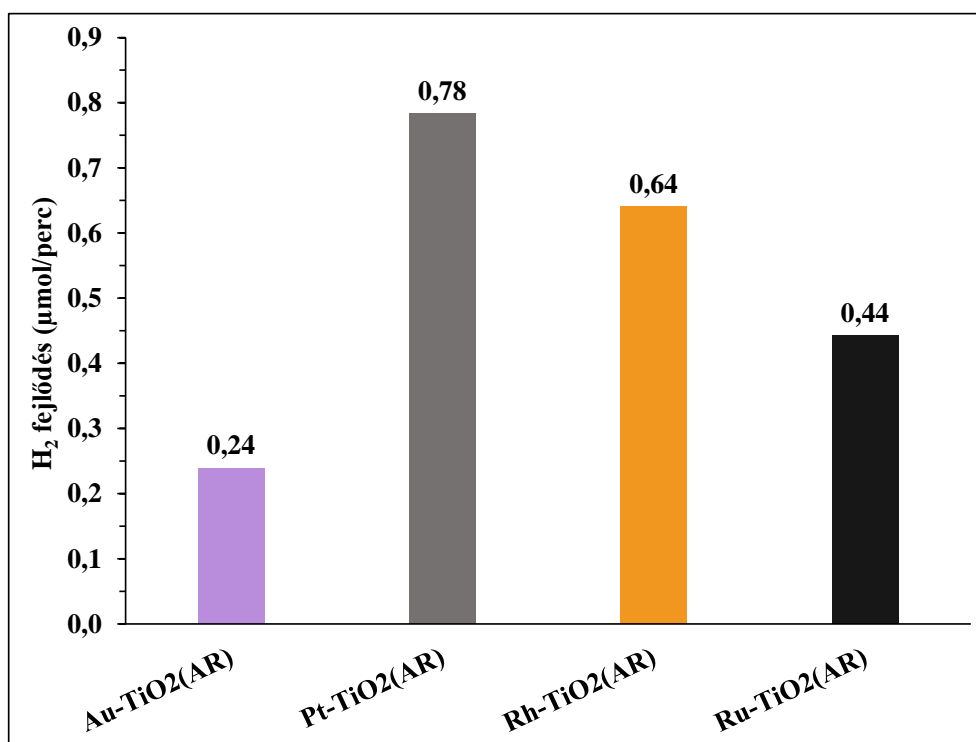
Ebben a mérésorozatban a fotokatalitikus hidrogénképződést minden esetben 50 mM kiindulási koncentrációjú oxálsavoldatban vizsgáltam. A kapott eredmények alapján elmondható, hogy mind a négy nemesfém alkalmassá tette a fotokatalizátoraimat látható fényű gerjesztéssel hidrogén fejlesztésére (**32. ábra**). Habár a fotonabszorpciós tulajdonságaik nagyon hasonlóak (**33. ábra**), az 1 m/m% Pt- $\text{TiO}_2(\text{AR})$ katalizátorral mintegy háromszor akkora H_2 képződési sebességet mértem, mint a legkevésbé aktív Au- $\text{TiO}_2(\text{AR})$ katalizátorral.

Emellett megvizsgáltam két különböző nemesfém egyidejű leválasztásának hatását is. A nemesfémeket 0,5-0,5 m/m%-ban választottam le a TiO_2 felületére egyidejűleg, *in situ* kémiai redukciót alkalmazva. A **34. ábrán** megfigyelhető, hogy bár az Au önmagában történő leválasztása a katalizátor felületére kisebb hidrogénfejlesztő aktivitást eredményezett, kombináltan alkalmazva más nemesfémekkel viszont kiemelkedő hidrogénfejlesztő-képesség tapasztalható oxálsav jelenlétében. Továbbá megállapítottam, hogy a Rh, Pt, és Ru nanorészecskék egyidejű leválasztása az általam vizsgált körülmények között nem kedvező a fotokatalitikus hidrogénképződés szempontjából, önmagukban mindhárom említett nemesfém nagyobb hidrogénképződést eredményezett *Aldrich rutil* TiO_2 katalizátoron. Gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából ez az eredmény azért is fontos, mert a platinát illetve ródiomot fele-fele arányban az olcsóbb világpiaci árú arannyal helyettesítve nemcsak gazdaságosabb előállítás válik lehetővé, hanem a fotokatalitikus aktivitás mértéke is jelentősen megnövelhető.



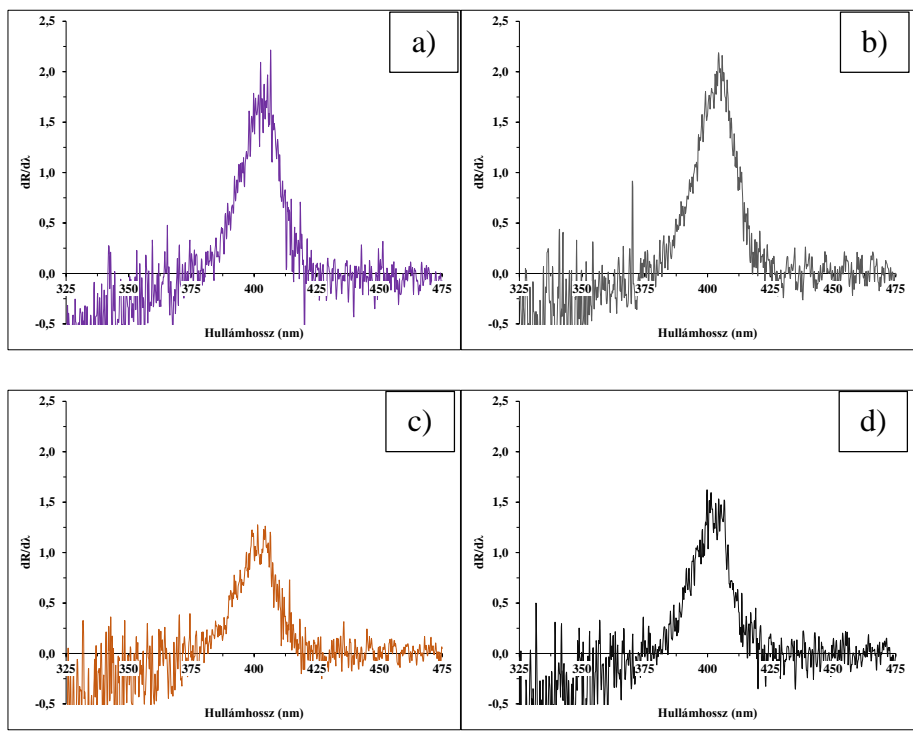
31. ábra

Az a) Pt-TiO₂(AR) és b) Rh-TiO₂(AR) fotokatalizátorokról készült TEM felvételek. A nyilak a nemesfémrészecskék helyeit jelölik a titán-dioxid felszínén



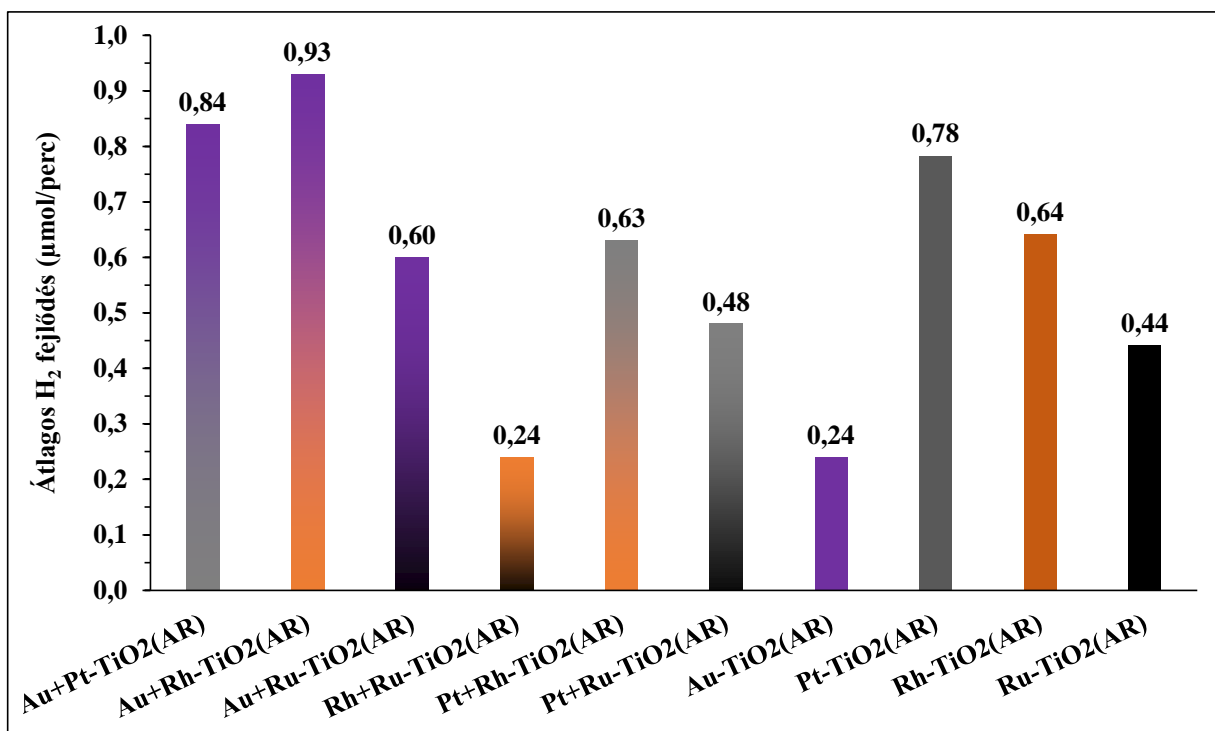
32. ábra

A megvilágítás 120-240. percére vonatkoztatott átlagos hidrogénfejlődési sebességek különböző nemesfem-adalékolt TiO₂(AR) fotokatalizátorokon oxálsav áldozati reagens jelenlétében



33. ábra

Különböző nemesfémekkel módosított felületű titán-dioxidok gerjeszthetőségi hullámhossztartománya DRS mérések alapján: a) Au-TiO₂(AR); b) Pt-TiO₂(AR); c) Rh-TiO₂(AR), d) Ru-TiO₂(AR)

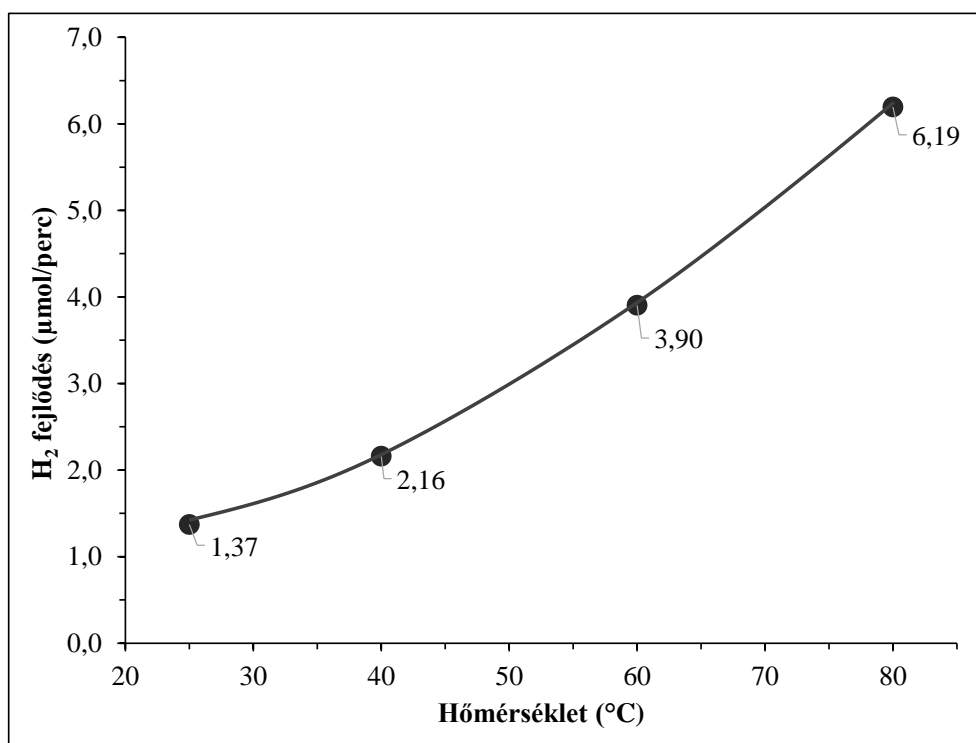


34. ábra

Két fajta nemesfém Aldrich rutil TiO₂ felületére történő egyidejű leválasztásának hatása a fotokatalitikus hidrogénfejlődésre látható fényű megvilágítás használata mellett

5.2.3. A H₂ képződés hőmérsékletfüggése Pt-TiO₂(AR) katalizátorral

Megvizsgáltam a hidrogénfejlesztési folyamat hőmérsékletfüggését továbbra is látható fényű gerjesztést és oxálsav reagenst alkalmazva. A mért értékek alapján jól látható, hogy a reakcióhőmérséklet növelésével a fejlődő hidrogéngáz mennyisége jelentősen megnövelhető (35. ábra). Ha a gyakorlati alkalmazhatóságra gondolunk, elképzelhető egy olyan berendezés, amelyben a Nap sugarait tükrökkel egy kisebb felületre fókuszáljuk. Ezáltal környezetbarát módon biztosítható a magasabb reakcióhőmérséklet, valamint az így elért felületegységre vonatkoztatott nagyobb fényintenzitás is előnyös lehet.



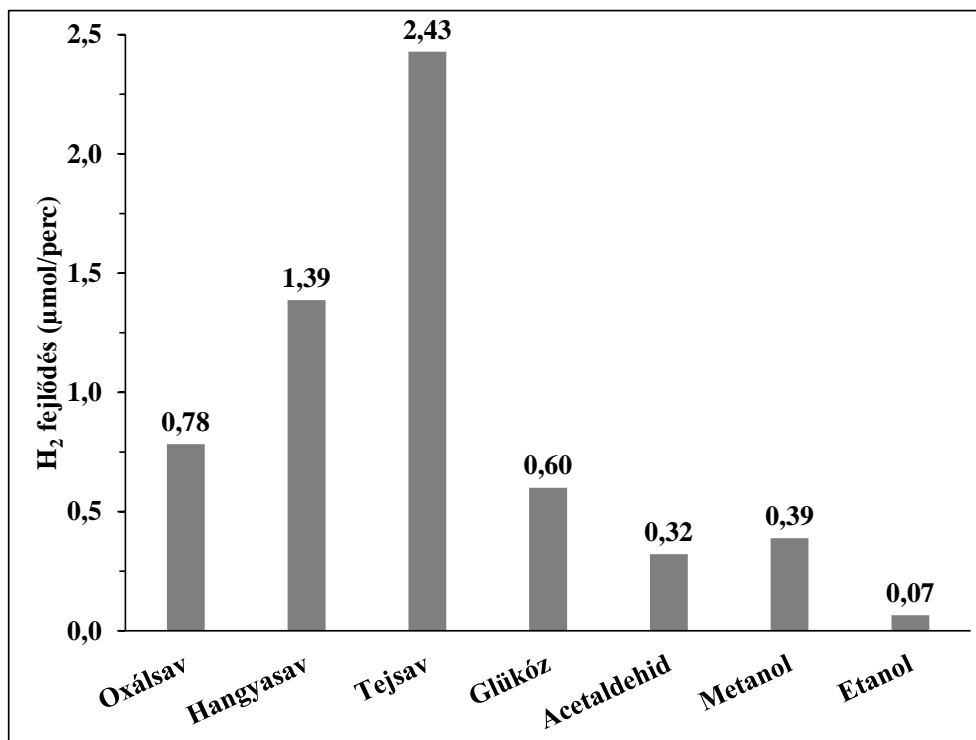
35. ábra

A fotokatalitikus H₂ képződés sebessége különböző hőmérsékleten Pt-TiO₂(AR) fotokatalizátort használva oxálsav modellvegyület jelenlétében

5.2.4. Fotokatalitikus hidrogénfejlesztés különböző szerves reagensek jelenlétében

Pt-TiO₂(AR) fotokatalizátorral kiemelkedő hidrogénfejlesztő képességet tapasztaltam oxálsav oldatban, így megvizsgáltam, hogy különböző szerves áldozati reagensek jelenléte hogyan hat a fotokatalitikus aktivitásra. Hét könnyen oxidálható, egyszerű szerves vegyület (oxálsav, hangyasav, tejsav, glükóz, acetaldehid, metanol és etanol) hatását vizsgáltam meg, amelyek főbb tulajdonságai megtalálhatók a 4.4. fejezet 2. táblázatában. Az adott

komponensek 50 mM koncentrációjú oldatában mért hidrogénfejlődési átlagértékeket a **36. ábra** mutatja be.



36. ábra

Különböző szerves modellvegyületek jelenlétében tapasztalt átlagos hidrogénfejlődési sebességek Pt-TiO₂(AR) fotokatalizátorral VIS megvilágítás mellett (a megvilágítás 120-240. percére vonatkozóan)

A tejsav mint elektrondonor jelenléte a rendszerben az oxálsavhoz képest is közel háromszor akkora hidrogénképződést eredményezett. A savas karakterű modellvegyületek a szakirodalomban gyakran használt alkoholokkal összehasonlítva egyértelműen jobban elősegítették a fotokatalitikus reakciókat. Disszociációjuk révén valószínűleg jobban kötődnek a TiO₂ felületi –OH csoportjaihoz, ezáltal a fotoindukált elektronátmenet valószínűsége is megnövekedhet. Ezen felül a vizsgált karbonsavak viszonylag olcsón, akár biotechnológiai úton is előállíthatóak, így gazdaságos és hatékony alternatívát jelenthetnek a látható fényel történő fotokatalitikus hidrogénfejlesztés során.

6. Összefoglalás

Kutatásom során nemesfém nanorészecskékkel (Au, Pt, Rh, illetve Ru) módosított felületű titán-dioxid fotokatalizátorokat állítottam elő és megvizsgáltam a fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képességüket különböző reakciókörülmények között. Számos paraméter befolyásolhatja a képződött H₂ gáz mennyiségét, így céлом volt ezen tényezők hatásának tüzetesebb megismerése és a reakció szempontjából optimális körülmények felkutatása. A kísérletek kidolgozásánál mindvégig a későbbi esetleges gyakorlati alkalmazhatóságot tartottam szem előtt, így törekedtem egyszerű, de hatékony előállítási módszerek, valamint a kereskedelmi forgalomban nagy mennyiségben és viszonylag olcsón hozzáférhető anyagok alkalmazására.

Sikerült kidolgoznom egy olyan kémiai redukciós szintézismódszert, amellyel a nemesfémek kiváló hatékonysággal és a katalizátor tömegegységére vonatkoztatva azonos mennyiségben (1 m/m%) választhatóak le a titán-dioxid felületére. A szintézis során alkalmazott trinátrium-citrát stabilizálószer koncentrációjának függvényében pedig finoman méretszabályozott nanorészecskék képződését értem el a 2-10 nm-es mérettartományban, amelyek jól kötődtek a katalizátor felszínéhez. Oxigénmentes körülmények között, UV megvilágítás ($\lambda_{\max} = 365$ nm) alkalmazása mellett vizsgáltam a TiO₂ felületén lévő nemesfém nanorészecskék átlagos átmérőjének hatását a fotokatalitikus hidrogénképződésre oxálsav segédvegyület jelenlétében.

Az Au nanorészecskéket kétféle alapkatalizátorra, *Aeroxide P25*-re és *Kronos vlp7000* titán-dioxidra választottam le kémiai redukcióval (TiO₂ jelenlétében *in situ* vagy a képződött arany szol TiO₂-hoz való hozzákeverésével), illetve fotoredukciós módszerrel (10-50 nm-es részecskék). A két alapkatalizátor fajlagos felülete között jelentős különég van (*Aeroxide P25*: 50 m²/g, *Kronos vlp7000*: 297 m²/g), így nemcsak az Au nanorészecskék méretének, hanem a TiO₂ részecskék felületi tulajdonságának hidrogénfejlődésre gyakorolt befolyását is tanulmányoztam. A nemesfém nélküli alapkatalizátorral tapasztalt értékekhez képest igen jelentős hidrogénfejlődés volt mérhető az Au-TiO₂ katalizátorok jelenlétében. A folyamat során képződött hidrogéngáz mennyisége erőteljes összefüggést mutatott az arany nanorészecskék méretével, amelyek optimális nagysága *Aeroxide P25* esetén ~5,7 nm, míg *Kronos vlp7000* katalizátoron ~6,2 nm. Az ennél nagyobb Au nanorészecskék jelenléte kevesebb aktív hely kialakulásához vezet a katalizátoron, míg a kisebb méretek esetén az Au részecskék fémes karaktere – és ezáltal a töltésszeparáció hatékonysága – lecsökken. Bár az

Aeroxide P25 és a *Kronos vlp7000* fajlagos felületében jelentős különbség van, a két katalizátort arannyal adalékolva közel azonos mértékű hidrogénfejlődési értékek voltak tapasztalhatók. Ez azzal magyarázható, hogy a *Kronos vlp7000* a nagyobb fajlagos felület ellenére sem köt meg számottevően több oxálsavat a felületén. Az oxálsav főképp a TiO_2 felszínén létrejövő elektronhiányos lyukakkal történő reakcióban oxidálódik, és ennek a folyamatnak a lejáráspedig sebesség-meghatározó jelentőségű lehet hidrogénfejlődés szempontjából is. Emellett megállapítottam, hogy Au- TiO_2 alkalmazásakor 50 mM oxálsav segédkomponens jelenlétében több, mint háromszor akkora mértékű H_2 képződés tapasztalható, mint a szakirodalomban gyakran használt metanol jelenlétében (50 és 100 mM koncentrációban adagolva), ami a két vegyület TiO_2 felületére történő eltérő mértékű kötődésével magyarázható.

Tanulmányoztam továbbá az *Aeroxide P25* alapkatalizátorra leválasztott platina nanorészecskék átlagos méretének hatását is a fotokatalitikus hidrogénfejlődésre vonatkozóan, oxálsav jelenlétében. A kísérleti eredmények bebizonyították, hogy a Pt részecskék nagysága és a fotokatalitikusan képződött H_2 mennyisége szintén jelentős mértékű összefüggést mutat, *Aeroxide P25*-ön az optimális platina részecskeátmérő 3,0-3,2 nm. A kísérleteim során csak Pt- TiO_2 alkalmazása esetén következett be nagymértékű csökkenés a hidrogénfejlődés sebességét illetően a megvilágítás kezdeti szakaszán. A jelenség magyarázatául szolgálhat, hogy a hidrogénionok redukcióját befolyásolja a platina részecskékben oldódó hidrogén jelenléte miatt létrejövő potenciálváltozás. Az öblítőgáz áramlási sebességének növelésével csökkenthető a hidrogén platinában való abszorpciója, ezáltal a kezdeti optimális potenciálértékek fennmaradása időben elnyújtható.

Mind az arannyal, mind a platínával módosított TiO_2 katalizátorok hosszú időn keresztül megőrzik fotokatalitikus aktivitásukat, az oxálsav reakciópartner mennyiségének fogyásával nem csökken jelentősen a H_2 fejlődés mértéke. Gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából a szerves segédkomponens folyamatos visszapótlásával akár állandó mértékű hidrogén-felszabadulás is elérhető lehet.

Ha a fotokatalitikus H_2 fejlesztést napfény alkalmazásával szeretnénk kivitelezni, akkor elengedhetetlen olyan katalizátorok alkalmazása, amelyek a napsugárzás látható (>400 nm) hullámhossztartományába eső fotonokat is hasznosítani tudják. Erre irányuló kutatásaim során megállapítottam, hogy erre elsősorban a rutil kristályfázist is tartalmazó TiO_2 katalizátorok a legalkalmasabbak, az általam használtak közül pedig az *Aldrich rutil* típusú TiO_2 bizonyult a legjobbnak.

Az *Aldrich rutilt* különböző nemesfémekkel (Au, Pt, Rh, és Ru) adalékolva vizsgáltam. Kiemelkedő mértékű hidrogénfejlődést tapasztaltam Pt nanorészecskék jelenlétében, míg az Au-TiO₂(AR) katalizátor volt a legkevésbé hatékony. Ugyanakkor két különböző nemesfém egyidejű leválasztása (0,5-0,5 m/m%) során az arany jelenléte nagymértékben elősegítette a fotokatalitikus hidrogénfejlődés mértékét.

Megvizsgáltam a hidrogénképződés hőmérsékletfüggését is Pt-TiO₂(AR) katalizátoron oxálsav-oldatból VIS megvilágítás mellett. A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a hőmérséklet 80 °C-ig történő emelésével jelentősen nagyobb mértékű hidrogénfejlődés érhető el. Gyakorlatban ez a magasabb reakcióhőmérséklet környezetbarát módon, a napsugarak fókuszálásával is elérhető lehet.

Különböző egyszerű szerves vegyületek jelenlétének hatását is tanulmányoztam, amely során a savas karakterű vegyületek (karbonsavak) bizonyultak hatékony reakciópartnernek a fotokatalitikus H₂ leválás szempontjából. Savas disszociációjuk miatt jobban kötődnek a TiO₂ felületi –OH csoportjaihoz, így az elektronátmenet valószínűsége nagyobb. Különösképp a tejsav mutatkozott hatékony reakciópartnernek, amit akár biotechnológiai úton is viszonylag olcsón előállíthatunk.

7. Summary

Noble metal (Au, Pt, Rh or Ru) modified titanium dioxide photocatalysts were synthesized and the photocatalytic hydrogen producing capabilities of these catalysts were examined thoroughly under different reaction conditions. The amount of evolved H₂ is influenced by many parameters, thus the main aim of the experiments was to investigate the effect of these parameters and find the optimal reaction conditions. Planning the experiments I paid attention to the possible future applications, so I aimed at using simple but efficient synthesis techniques and commercially available substrates that are produced in vast amounts for an affordable price.

I managed to develop a synthesis method utilizing a chemical reduction procedure, with which the noble metals can be easily deposited onto the titania surface in 1 wt%. I obtained the formation of finely tuned 2-10 nm noble metal nanoparticles attached to the TiO₂ surface by varying the concentration of the stabilizing agent trisodium citrate during the syntheses. I examined the effect of the average diameter of noble metal particles on the photocatalytic H₂ generation in the absence of O₂ and using UV ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) irradiation, in the presence of oxalic acid.

Au nanoparticles were chemically reduced onto the surface of two bare catalysts (*Aeroxide P25* and *Kronos vlp7000*) in the presence of TiO₂ or by mixing the gold sols with the TiO₂ powder. Another set of samples were synthesized with photoreduction process, with gold nanoparticles in the range of 10-50 nm. There was a huge difference between the specific surface areas of the two bare catalysts (50 m²/g for *Aeroxide P25* and 297 m²/g for *Kronos vlp7000*), thus not only the effect of the Au nanoparticle size, but the properties of TiO₂ particles was also investigated in view of hydrogen production. Remarkable H₂ generation was measured using Au-TiO₂ catalysts, while bare TiO₂ (without noble metal) showed no activity under these conditions. The rate of H₂ evolution had tight correlation with the average size of Au nanoparticles. The optimal size of gold particles appeared to be ~5.7 nm on *Aeroxide P25*, and ~6.2 nm on *Kronos vlp7000*. The presence of larger Au particles leads to fewer active sites on the catalyst's surface, while smaller ones are also unfavorable due to loss of metallic character which leads to worse charge separation. Though *Aeroxide P25* and *Kronos vlp7000* differ significantly in surface areas, both catalysts deposited with gold showed similar H₂ production rates. The explanation of this phenomenon might be that despite the huge surface area of *Kronos vlp7000*, it does not adsorb more oxalic acid than

Aeroxide P25. During the oxidation of oxalic acid it mostly reacts with the photoinduced holes on the TiO₂ surface and this process can be a rate determining factor for H₂ generation, too. Moreover it was concluded that using 50 mM oxalic acid instead of the widely used methanol (50 or 100 mM) results in three times more hydrogen evolution that can be interpreted with the different binding properties of these two compounds.

Different sized Pt deposited on *Aeroxide P25* was also investigated in view of photocatalytic H₂ production from oxalic acid. It was proven by the experiments that the size of Pt islands on TiO₂ also affected the rate of H₂ evolution. The optimal platinum diameter appeared to be between 3.0 and 3.2 nm. Significant decrease in the produced amount of H₂ was observed in the first 50 minutes of irradiation using Pt-TiO₂. A possible explanation can be that the reduction of hydrogen is regulated by the H-electrode formed by the absorption of hydrogen in platinum. The absorption process can be lowered by increasing the nitrogen flow-rate, so the initial optimal potential values can be sustained longer.

Gold or platinum deposited TiO₂ catalysts retain their photocatalytic activities for a long time during irradiation, the diminishing organic support does not affect considerably the amount of evolved H₂. Supplying the organic compound continuously might result in constant H₂ generation rate.

For utilization of natural sunlight in photocatalytic H₂ production we have to apply photocatalysts that can be excited within the range of visible light (>400 nm). My experiments in this field showed that only rutile containing TiO₂ photocatalysts are suitable for efficient H₂ generation, especially the commercially available *Aldrich rutile* TiO₂.

Aldrich rutile was deposited with different noble metals (Au, Pt, Rh or Ru) and tested for H₂ production in oxalic acid solution, irradiated with VIS lamps. It turned out that the most active catalyst was the Pt-TiO₂(AR), while Au-TiO₂(AR) performed the worst. However, depositing two different noble metals (0.5-0.5 wt%) onto the titania surface at the same time resulted in greatly enhanced catalytic activities when gold was presented in the samples.

I also investigated the effect of the reaction temperature on H₂ generation using Pt-TiO₂(AR) in oxalic acid solution and VIS irradiation. It can be concluded that increasing the temperature leads to notably higher H₂ production rates. In practice, higher reaction temperature might be reached by focusing solar irradiation to a smaller area containing the reaction mixture.

I examined the possibilities of using different organic supporting compounds in the reaction mixture. The results showed that organics with an acidic character (e.g. carboxylic acids) are preferred. Because of their dissociation these reagents establish a stronger bond with the surface -OH of TiO_2 , thus the possibility of charge transfer is higher. Using lactic acid (that can be produced easily for example by biotechnological processes) resulted in a remarkable increase in H_2 evolution.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani mindazoknak, akik lehetővé tették és segítettek doktori disszertációm elkészítését. Köszönöm a támogatást témavezetőimnek, Dr. Dombi Andrásnak és Dr. Mogyorósi Károlynak, akik révén a kutatócsoportban eltöltött éveim alatt számos új ismerettel lettem gazdagabb és mindvégig készséggel segítettek tudományos előrehaladásomban.

Köszönöm a Szegedi Tudományegyetem Környezetkémiai Kutatócsoport valamennyi tagjának az együtt eltöltött időt, a szakmai és baráti támogatást.

Emellett köszönet illeti a kolozsvári Babes-Bolyai Egyetem Materials for Environmental Applications elnevezésű kutatócsoportjának tagjait is, hiszen egyes vizsgálatokat az ő segítségükkel sikerült kiviteleznem.

Továbbá köszönetet mondok pénzügyi támogatóinknak:

A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Az elmúlt években a kutatócsoport működését az alábbi pályázatok tették lehetővé: NKTH OTKA CK 80193; TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KONV-2010-0005; TÁMOP-4.2.2/B-10/1-2010-0012; Svájci Alap (SH7/2/20).

Irodalomjegyzék

- [1] W. Jeitschko, R. Pöttgen, R.-D. Hoffmann, *Handbook of Ceramic Hard Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2000; Vol. 1.
- [2] M. Gratzel, F. P. Rotzinger, *Chemical Physics Letters* 118 (1985) 474-477.
- [3] C.-y. Wang, R. Pagel, J. K. Dohrmann, D. W. Bahnemann, *C. R. Chim.* 9 (2006) 761-773.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, *Nature Chemistry* 37 (1972) 238.
- [5] M. Zayat, P. Garcia-Parejo, D. Levy, *Chemical Society Reviews* 36 (2007) 1270-1281.
- [6] C.-S. Park, U. K. H. Bangi, H.-H. Park, *Materials Letters* 106 (2013) 401-404.
- [7] K. Kondo, N. Murakami, C. Ye, T. Tsubota, T. Ohno, *Appl. Catal., B* 142-143 (2013) 362-367.
- [8] C. Han, J. Andersen, V. Likodimos, P. Falaras, J. Linkugel, D. D. Dionysiou, *Catal. Today* 224 (2014) 132-139.
- [9] J. S. Souza, K. Krambrock, M. V. B. Pinheiro, R. A. Ando, S. Guha, W. A. Alves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 394 (2014) 48-56.
- [10] M. J. Powell, C. W. Dunnill, I. P. Parkin, *J. Photochem. Photobiol., A* 281 (2014) 27-34.
- [11] H. U. Lee, Y.-C. Lee, S. C. Lee, S. Y. Park, B. Son, J. W. Lee, C.-H. Lim, C.-J. Choi, M.-H. Choi, S. Y. Lee, Y.-K. Oh, J. Lee, *Chemical Engineering Journal* 254 (2014) 268-275.
- [12] Y. Chen, X. Cao, B. Lin, B. Gao, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 845-852.
- [13] W.-a. Wang, Q. Shi, Y.-p. Wang, J.-l. Cao, G.-q. Liu, P.-y. Peng, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 3688-3696.
- [14] Z. He, T. Hong, J. Chen, S. Song, *Separation and Purification Technology* 96 (2012) 50-57.
- [15] X. Li, Y. Huang, J.-F. Chen, X. Tao, *Catal. Commun.* 20 (2012) 94-98.
- [16] Y. Wang, J. Ren, G. Liu, P. Peng, *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011) 493-499.
- [17] M. Umadevi, R. Parimaladevi, M. Sangari, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* 120 (2014) 365-9.
- [18] N. Todorova, T. Giannakopoulou, T. Vaimakis, C. Trapalis, *Materials Science and Engineering: B* 152 (2008) 50-54.
- [19] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33-177.
- [20] J. R. Bolton, *Sol Energy* 57 (1996) 37-50.
- [21] O. Rosseler, M. V. Shankar, M. K.-L. Du, L. Schmidlin, N. Keller, V. Keller, *J. Catal.* 269 (2010) 179-190.
- [22] G. Wu, T. Chen, W. Su, G. Zhou, X. Zong, Z. Lei, C. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 1243-1251.
- [23] A. Dawson, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 960-966.
- [24] G. L. Chiarello, E. Selli, L. Forni, *Appl. Catal., B* 84 (2008) 332-339.
- [25] Y. Mizukoshi, Y. Makise, T. Shuto, J. Hu, A. Tominaga, S. Shironita, S. Tanabe, *Ultrason. Sonochem.* 14 (2007) 387-392.
- [26] M. Murdoch, G. I. N. Waterhouse, M. A. Nadeem, J. B. Metson, M. A. Keane, R. F. Howe, J. Llorca, H. Idriss, *Nature Chemistry* 3 (2011) 489-492.
- [27] K. Lee, R. Hahn, P. Schmuki, *Electrochemistry Communications* 43 (2014) 105-108.
- [28] V. Jovic, W.-T. Chen, D. Sun-Waterhouse, M. G. Blackford, H. Idriss, G. I. N. Waterhouse, *J. Catal.* 305 (2013) 307-317.
- [29] A. Gazsi, G. Schubert, P. Pusztai, F. Solymosi, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 7756-7766.

- [30] J. Matos, T. Marino, R. Molinari, H. García, *Appl. Catal.*, A 417-418 (2012) 263-272.
- [31] J. A. Ortega Méndez, C. R. López, E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, D. Fernández Hevia, M. Macías, *Appl. Catal.*, B 147 (2014) 439-452.
- [32] J. Park, M. Kang, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 4840-4846.
- [33] C. Zhao, A. Krall, H. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9967-9976.
- [34] N. Naseri, H. Kim, W. Choi, A. Z. Moshfegh, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 3056-3065.
- [35] T. Sun, E. Liu, J. Fan, X. Hu, F. Wu, W. Hou, Y. Yang, L. Kang, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 896-906.
- [36] T. Chen, Z. Feng, G. Wu, J. Shi, G. Ma, P. Ying, C. Li, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 8005-8014.
- [37] A. Patsoura, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Appl. Catal.*, B 64 (2006) 171-179.
- [38] W. Kim, T. Tachikawa, H. Kim, N. Lakshminarasimhan, P. Murugan, H. Park, T. Majima, W. Choi, *Appl. Catal.*, B 147 (2014) 642-650.
- [39] M. Ikeda, Y. Kusumoto, Y. Yakushijin, S. Somekawa, P. Ngweniform, B. Ahmmad, *Catal. Commun.* 8 (2007) 1943-1946.
- [40] K. B. Dhanalakshmi, S. Latha, S. Anandan, P. Maruthamuthu, *Int. J. Hydrogen Energy* 26 (2001) 669-674.
- [41] B.-S. Huang, M.-Y. Wey, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 9479-9486.
- [42] J. Xing, Y. H. Li, H. B. Jiang, Y. Wang, H. G. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 1237-1242.
- [43] M. P. Languer, F. R. Scheffer, A. F. Feil, D. L. Baptista, P. Migowski, G. J. Machado, D. P. de Moraes, J. Dupont, S. R. Teixeira, D. E. Weibel, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 14440-14450.
- [44] W. Nam, S. Oh, H. Joo, J. Yoon, *Journal of Solid State Chemistry* 184 (2011) 2920-2924.
- [45] M. Kitano, M. Takeuchi, M. Matsuoka, J. M. Thomas, M. Anpo, *Catal. Today* 120 (2007) 133-138.
- [46] Y. Yang, C. Chang, H. Idriss, *Appl. Catal.*, B 67 (2006) 217-222.
- [47] S. Sakthivel, M. V. Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, V. Murugesan, *Water Res.* 38 (2004) 3001-3008.
- [48] D. Behar, J. Rabani, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 8750-8755.
- [49] I. Chiu, S.-X. Lin, C.-T. Kao, R.-J. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy* 39 (2014) 14574-14580.
- [50] M. Bowker, C. Morton, J. Kennedy, H. Bahruji, J. Greves, W. Jones, P. R. Davies, C. Brookes, P. P. Wells, N. Dimitratos, *J. Catal.* 310 (2014) 10-15.
- [51] A. Nada, M. Barakat, H. Hamed, N. Mohamed, T. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* 30 (2005) 687-691.
- [52] Z. Rui, D. Feng, H. Chen, H. Ji, *Catal. Today* 216 (2013) 178-184.
- [53] T. Nozawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito, *Appl. Catal.*, B 146 (2014) 221-226.
- [54] G. Wang, L. Xu, J. Zhang, T. Yin, D. Han, *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012) 1-9.
- [55] N. Lakshminarasimhan, E. Bae, W. Choi, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15244-15250.
- [56] M. Alam Khan, M. Shaheer Akhtar, S. I. Woo, O. B. Yang, *Catal. Commun.* 10 (2008) 1-5.
- [57] H. Yi, T. Peng, D. Ke, D. Ke, L. Zan, C. Yan, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 672-678.
- [58] F. Alonso, P. Riente, F. Rodriguezreinoso, J. Ruizmartinez, A. Sepulvedaescribano, M. Yus, *J. Catal.* 260 (2008) 113-118.

- [59] W. Cui, L. Feng, C. Xu, S. Lü, F. Qiu, *Catal. Commun.* 5 (2004) 533-536.
- [60] J. C. Yang, Y. C. Kim, Y. G. Shul, C. H. Shin, T. K. Lee, *Appl. Surf. Sci.* 121 (1997) 525-529.
- [61] V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, M. Uzunova-Bujnova, *Appl. Catal., A* 313 (2006) 115-121.
- [62] E. Szabó-Bárdos, H. Czili, A. Horváth, *J. Photochem. Photobiol., A* 154 (2003) 195-201.
- [63] K. Mogyorósi, Á. Kmetykó, N. Czirbus, G. Veréb, P. Sipos, A. Dombi, *React. Kinet. Catal. L* 98 (2009) 215-225.
- [64] Á. Veres, T. Rica, L. Janovák, M. Dömök, N. Buzás, V. Zöllmer, T. Seemann, A. Richardt, I. Dékány, *Catal. Today* 181 (2012) 156-162.
- [65] R. Ojani, J.-B. Raoof, S. Safshekan, *Electrochimica Acta* 138 (2014) 468-475.
- [66] M. Canterino, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, *Water Res* 42 (2008) 4498-506.
- [67] X.-J. Zheng, L.-F. Wei, Z.-H. Zhang, Q.-J. Jiang, Y.-J. Wei, B. Xie, M.-B. Wei, *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 9033-9041.
- [68] T. Sano, S. Kutsuna, N. Negishi, K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 189 (2002) 263-270.
- [69] P. He, X. Zhu, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1310-1315.
- [70] S. K. Singh, Y. Iizuka, Q. Xu, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 11794-11801.
- [71] R. Wojcieszak, M. Zielinski, S. Monteverdi, M. Bettahar, *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 238-248.
- [72] J. P. Chen, L. L. Lim, *Chemosphere* 49 (2002) 363-370.
- [73] D. T. Nguyen, D.-J. Kim, M. G. So, K.-S. Kim, *Adv. Powder Technol.* 21 (2010) 111-118.
- [74] Y. Ikuma, H. Bessho, *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 2689-2692.
- [75] X. Fu, J. Long, X. Wang, D. Leung, Z. Ding, L. Wu, Z. Zhang, Z. Li, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 6484-6491.
- [76] M. Sadeghi, W. Liu, T.-G. Zhang, P. Stavropoulos, B. Levy, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 19466-19474.
- [77] W. Teoh, L. Madler, D. Beydoun, S. Pratsinis, R. Amal, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5852-5861.
- [78] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, G. Tyuliev, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 32-38.
- [79] F.-W. Chang, H.-Y. Yu, L. Selva Roselin, H.-C. Yang, *Appl. Catal., A* 290 (2005) 138-147.
- [80] G. R. Bamwenda, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Haruta, *J. Photochem. Photobiol., A* 89 (1995) 177-189.
- [81] T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *C. R. Chim.* 9 (2006) 307-314.
- [82] N. Dubey, S. Rayalu, N. Labhsetwar, S. Devotta, *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 5958-5966.
- [83] S. Yin, T. Sato, *J. Photochem. Photobiol., A* 169 (2005) 89-94.
- [84] G. L. Chiarello, M. H. Aguirre, E. Selli, *J. Catal.* 273 (2010) 182-190.
- [85] T. Chen, G. Wu, Z. Feng, G. Hu, W. Su, P. Ying, C. Li, *Chinese J. Catal.* 29 (2008) 105-107.
- [86] V. Lanese, D. Spasiano, R. Marotta, I. Di Somma, L. Lisi, S. Cimino, R. Andreozzi, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 9644-9654.
- [87] S. Mozia, A. Heciak, A. W. Morawski, *Appl. Catal., B* 104 (2011) 21-29.
- [88] Y. Li, Y. Xie, S. Peng, G. Lu, S. Li, *Chemosphere* 63 (2006) 1312-1318.
- [89] V. M. Daskalaki, D. I. Kondarides, *Catal. Today* 144 (2009) 75-80.
- [90] A. Galinska, J. Walendziewski, *Energy & Fuels* 19 (2005) 1143-1147.

- [91] Z. Wu, J. Liang, X. Ji, W. Yang, *Colloids Surf., A* 392 (2011) 220-224.
- [92] A. Tanaka, S. Sakaguchi, K. Hashimoto, H. Kominami, *ACS Catalysis* 3 (2013) 79-85.
- [93] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. Roy. Soc. (London)* A235 (1956) 518-536.
- [94] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry, Third Edition*. Taylor & Francis: 2006.
- [95] Y. Mao, C. Schoeneich, K. D. Asmus, *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991) 10080-10089.
- [96] S. Song, J. Tu, L. Xu, X. Xu, Z. He, J. Qiu, J. Ni, J. Chen, *Chemosphere* 73 (2008) 1401-6.
- [97] J.-M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [98] T. A. McMurray, J. A. Byrne, P. S. M. Dunlop, J. G. M. Winkelman, B. R. Eggins, E. T. McAdams, *Appl. Catal., A* 262 (2004) 105-110.
- [99] L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal., A* 246 (2003) 87-95.
- [100] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, *Langmuir* 19 (2003) 469-474.
- [101] A. A. Ismail, S. A. Al-Sayari, D. W. Bahnemann, *Catal. Today* 209 (2013) 2-7.
- [102] F. Roncaroli, M. A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 227-233.
- [103] Z. Tang, D. Geng, G. Lu, *J. Colloid Interface Sci.* 287 (2005) 159-166.
- [104] D.-e. Jiang, S. H. Overbury, S. Dai, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 21880-21885.
- [105] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, A. Eliyas, L. Petrov, *Appl. Catal., B* 63 (2006) 266-271.
- [106] J.-M. Herrmann, M.-N. Mozzanega, P. Pichat, *Journal of Photochemistry* 22 (1983) 333-343.
- [107] L. De Luca, A. Donato, S. Santangelo, G. Faggio, G. Messina, N. Donato, G. Neri, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1842-1851.
- [108] A. Khare, A. W. Wills, L. M. Ammerman, D. J. Norris, E. S. Aydil, *Chemical Communications* 47 (2011) 11721-11723.