

Látható Fénnyel történő Vízkezelés Rutil Fázisú Titán-dioxid Fotokatalizátorokkal

Tamás Gyulavári^{1,3*}, Gábor Veréb^{2,3}, Zsolt Pap³, Klára Hernádi^{1,3}, András Dombi³

¹Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, 6720 Szeged, Rerrich tér 1.

²Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet, 6725 Szeged, Moszkvai krt. 9.

³Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Környezetkémiai Kutatócsoport, Tisza Lajos krt. 103.

*e-mail: gyulavarit@chem.u-szeged.hu

1. Abstract

Based on our previous results (discussed below) [1,2] in the present study self-prepared rutile-phased titanium dioxides were synthesized by sol-gel method with the addition of hydrogen peroxide. The characteristic properties (XRD, DRS, IR, specific surface area) and the resulted photocatalytic efficiencies were also investigated. Commercial Aldrich rutile, and Aeroxide P25 were used as reference titanium dioxides. The photocatalytic efficiencies were determined via the decomposition of phenol, and the inactivation of *E. coli* bacteria under visible light irradiation. The IR spectra indicated, that highly efficient Aldrich rutile has Ti-O-O-Ti groups on its surface (at 667 cm⁻¹ on the IR spectra). Unfortunately the addition of hydrogen-peroxide during the synthesis did not result the appearance of Ti-O-O-Ti groups in measurable amount. However hydrogen peroxide addition resulted increased photocatalytic efficiency in case of a special ratio of the reactants (Ti(OC₄H₉)₄:H₂O₂:HCl:H₂O=1:2:3:50). The DR spectra showed that the resulted photocatalytic efficiencies were mostly related to the band-gap values.

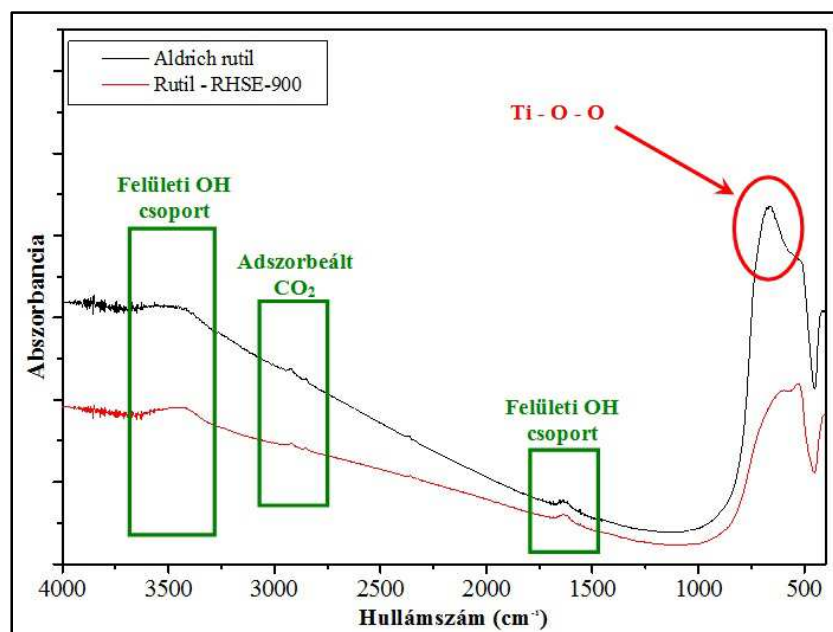
2. Bevezetés

Napjaink ígéretes alternatív vízkezelési módszerei a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, melynek egyik típusa a heterogén fotokatalízis. A kezelés során fénnel gerjesztett félvezető fotokatalizátorokat alkalmaznak, melyek felületén összetett gyökös folyamatok során a szennyező anyagok széles köre oxidálható. Fotokatalizátorként szinte kizárólag titán-dioxidot alkalmaznak számos kedvező tulajdonsága miatt. A titán-dioxidnak két gyakorlati jelentőségű kristályfázisa van: az anatáz és a rutil - ez utóbbi látható fénnel is gerjeszthető tiltott sávjának szélessége (3,02 eV – λ<410 nm) miatt.

3. Előzmények

Egy korábbi publikációban [1] számos saját készítésű (esetenként adalékolt) és kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂ közül a nem adalékolt Aldrich rutil kiemelkedő fotokatalitikus aktivitással bírt rendkívül kicsi fajlagos felülete (3 m²/g) ellenére. Egy másik már megjelent közleményben [2] a Tang és társai által leírt előállítási módszert [3] módosítva előállítottunk kis részecskeméretű tisztán rutil fázisú titán-dioxidot (5 nm), majd a részecskeméretet különböző hőmérsékleten történő kalcinálással jelentősen növeltük (~5-300 nm). Az anyagszerkezeti vizsgálatok (XRD, DRS, TEM, BET) alapján megállapítottuk, hogy az Aldrich rutil és a saját készítésű 900 °C-on hőkezelt TiO₂-RHSE-900 nagyon hasonló anyagszerkezeti tulajdonságokkal bír: hasonló részecskeméret, alak, és részecskeméret eloszlás, azonos fényelnyelés és megegyező fajlagos felület. A fotokatalitikus aktivitásukban azonban drasztikus különbség van. Infravörös spektroszkópiával (**1. ábra**) megállapítottuk, hogy az Aldrich rutil felülete a 667 cm⁻¹-nél megjelenő elnyelési sáv alapján [4] Ti-O-O-Ti

csoportokat tartalmaz, ami egy elektrofil, oxigén-gazdag felületet jelent. Gerjesztés hatására a fotokatalizátornak ez a „peroxidált” felülete azt eredményezheti, hogy az adszorbeálódott oxigén könnyebben befoghat egy elektront elindítva ezzel a gyökös folyamatokat.



1. ábra

Ezen eredményekre alapozva jelen tanulmányban célul tűztük ki, hogy a preparálási módszer módosításával (hidrogén-peroxid hozzáadásával) előállítunk olyan titán-dioxidokat, melyek rendelkeznek az előbbieken említett Ti-O-O-Ti csoportokkal.

4. Alkalmazott anyagok és módszerek

A szintézis során vízhez számított mennyiségű sósavat, hidrogén-peroxidot és titán-tetrabutoxidot adagoltunk a következő anyagmennyiség-arányban: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1-4:3:50$ (a minták elnevezése a továbbiakban: „Rutil-H1-4” – A „H” a szintézis során alkalmazott hidrogén-peroxidra utal, míg a számok a $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ti}$ molarányt jelölik). Az előállított szuszpenziók 168 óra 40 °C-on és 48 óra 55 °C-on történő kristályosítása után azokat Milli-Q vízzel mostuk, szárítottuk, majd achát mozsárban porítottuk.

A fotokatalitikus aktivitást fenol ($c=10^{-4}$ M) bontásával, illetve *E. coli* K12 baktérium inaktiválásával jellemeztük. A látható fényt sugárzó lámpákkal felszerelt fotoreaktorból vett minták fenol koncentrációját egy Agilent 1100 series típusú HPLC berendezéssel határoztuk meg. A fotokatalitikus fertőtlenítés hatékonyságának jellemzéséhez az említett publikációkban [1,2] részletezett módon előkészített *E. coli* baktérium szuszpenziót öntöttük a fotoreaktorba, majd a megfelelő időközönként vett mintákban lévő élő sejtek számát az agar-agar táptalajon növekvő baktériumtelepek számolásával jellemeztük.

A részecskeméretet és kristályos összetételt egy Rigaku Miniflex II típusú röntgen diffraktométerrel határoztuk meg. A diffúz reflexiós spektrumokat egy ILV-724 jelű diffúz reflexiós modullal ellátott Jasco-V650 diódasoros spektrofotométerrel vettük fel. A fajlagos felületet egy Micromeritics gázadszorpciós műszerrel (Gemini Type 2375) mértük, míg az infravörös spektrumokat egy „FRA 106 Raman” modullal kiegészített „Bruker Equinox 55” típusú spektrométerrel vettük fel.

5. Kísérleti eredmények és kiértékelésük

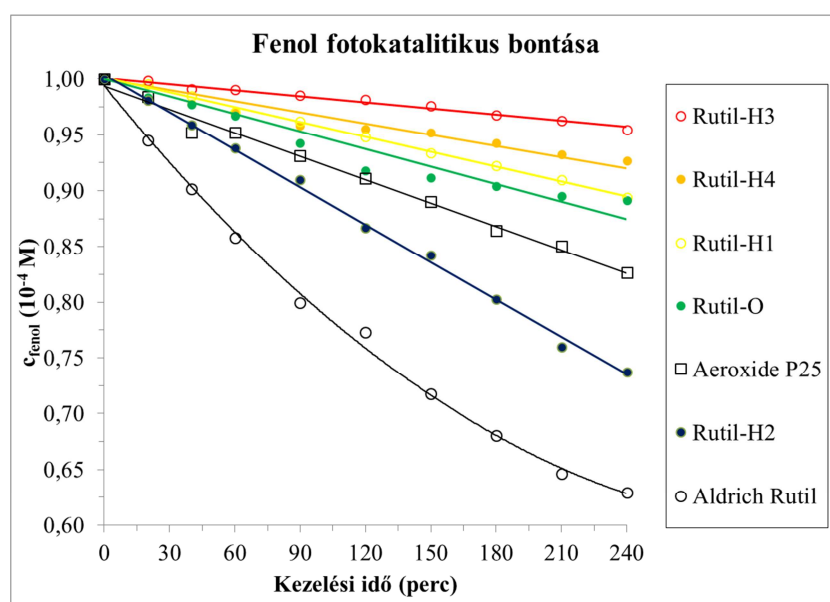
A röntgen diffraktométerrel (XRD) végzett vizsgálatok eredményei, illetve a fajlagos felület értékek az **1. táblázatban** láthatóak.

	Fázisösszetétel - XRD eredmények				Fajlagos felület m^2/g
	Anatáz		Rutil		
	Tartalom (m/m%)	Részecske méret (nm)	Tartalom (m/m%)	Részecske méret (nm)	
Rutil-0	-	-	100	5,2	197
Rutil-H1	<1	-	>99	7,3	108
Rutil-H2	8	10,7	92	7	117
Rutil-H3	<1	-	>99	6,8	132
Rutil-H4	<1	-	>99	6,9	129
Aldrich rutil	4	315 ^{TEM}	96	315 ^{TEM}	3

1. táblázat

Az előállított fotokatalizátorok ~40%-ban tartalmaznak kristályos fázist, melynek a nagy része rutil, egyedül a „Rutil-H2”-es titán-dioxid tartalmaz mérhető mennyiségű anatáz fázist (8%) is. Kijelenthető továbbá, hogy a részecskeméretre és a fajlagos felületre nincs jelentős hatással az alkalmazott Ti:H₂O₂ arány.

A fenol fotokatalitikus oxidációját bemutató **2. ábrán** jól látható, hogy a Rutil-H2-es titán-dioxid fotokatalitikus aktivitása jelentősen meghaladja nem csak a sorozat többi tagjának aktivitását, de az általános referenciaként elfogadott Aeroxide P25 aktivitását is.

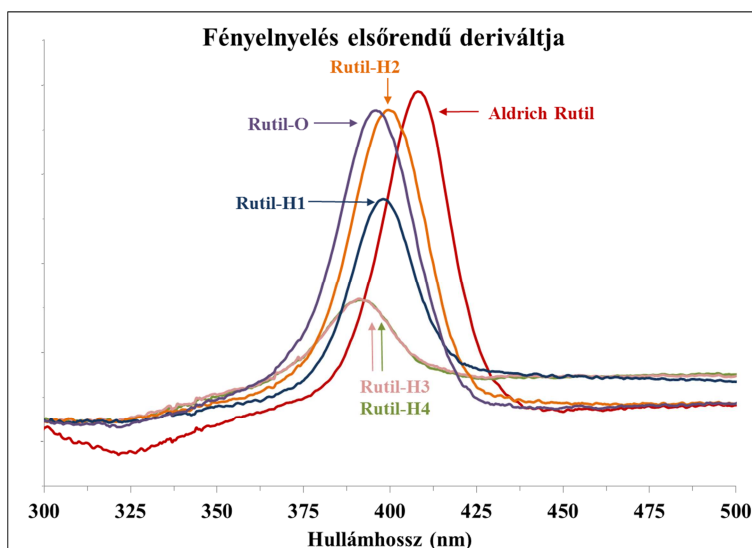


2. ábra

A saját készítésű titán-dioxidok közül egyedül a „Rutil-H2” estén tapasztaltunk fertőtlenítő hatást: 120 perc megvilágítás után az élő baktériumsejtek száma ~75%-al

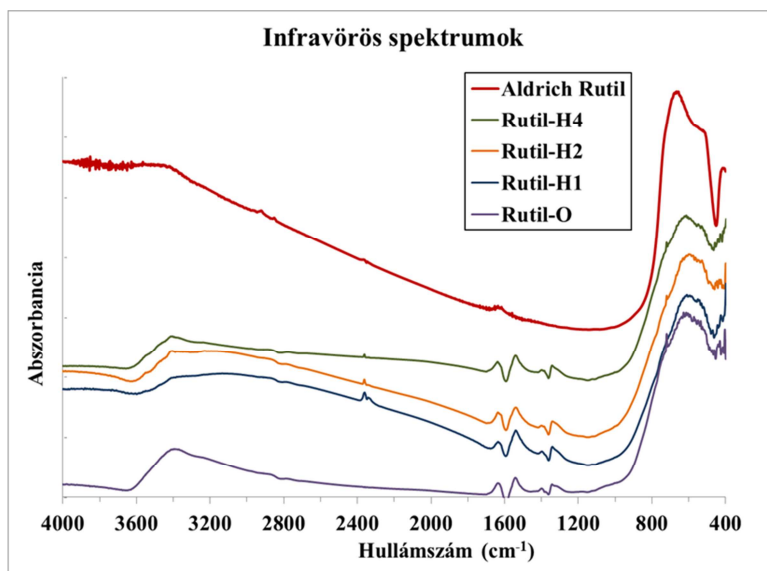
csökkent. Megjegyzendő hogy ez a fertőtlenítő hatás jelentősen elmarad a referencia fotokatalizátorok hatékonyságától [1].

Flak és társai [5] munkája alapján a fotokatalizátorok hullámhossz szerinti reflexiójának elsőrendű deriváltját ábrázolva (**3. ábra**) vizsgálható az egyes fotokatalizátorok gerjeszhetőségének hullámhossz-szerinti függése. Az ábrán levő csúcsok leszálló ágát megfigyelve kijelenthető, hogy valóban a fotokatalitikus aktivitás növekvő sorrendjében következnek (balról jobbra) az egyes fotokatalizátorok. Az eredmények alapján a mért fotokatalitikus aktivitások sorrendje a gerjeszhetőség hullámhossz szerinti függését követi.



3. ábra

Az infravörös spektrumok (**4. ábra**) alapján nem jelenthető ki (ugyanakkor nem is cáfolható) a saját készítésű titán-dioxidokban a Ti-O-O-Ti csoportok jelenléte. Megállapítható azonban hogy nincs jelentős különbség az előállított minták 667 cm^{-1} hullámszámnál mérhető fényelnyelése között. Vagyis ha sikerült is Ti-O-O-Ti csoportok kialakulását elősegíteni a szintézis során alkalmazott hidrogén-peroxiddal, mennyisége nem emelkedett számottevően a hidrogén-peroxid mennyiségének növelésével.



4. ábra

6. Összefoglalás

A leírt módszerrel egyik saját készítésű fotokatalizátor esetén sem sikerült kimutatható mennyiségű Ti-O-O-Ti csoportot beépíteni a felületbe, ugyanakkor megállapítható, hogy az előállítás során adagolt hidrogén-peroxid mennyisége jelentős hatással van a fotokatalizátor hatékonyságára. Csak az alkalmazott anyagok egy speciális arányánál ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:2:3:50$) figyelhető meg jelentős fotokatalitikus aktivitásnövekedés. A titán-dioxidok hullámhossz szerinti reflexiójának elsődrendű deriváltja szoros összefüggést mutat a fotokatalitikus aktivitással, de a gerjesztési küszöb nem trendszerűen változik az alkalmazott hidrogén-peroxid mennyiségének növelésével. Megemlítendő továbbá, hogy kizárólag az említett arány eredményezte anatóz fázis megjelenését is, aminek érdekessége, hogy a vizsgált titán-dioxidok közül a 3 legaktívabb mindegyike tartalmaz anatóz, és rutil kristályfázist is. Az eredmény összefüggésbe hozható a két kristályfázis néhány publikációban már említett szinergikus hatásával [6-8].

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a Svájci Alap SH7/2/20 projekt támogatta. Gyulavári Tamás köszönetet mond a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú projektnek. Hálásan köszönjük Dr. Manczinger László, és Lele Mária (SZTE - TTIK - Mikrobiológiai Tanszék) fertőtlenítési vizsgálatokhoz nyújtott segítségét.

Irodalomjegyzék

- [1] G. Veréb, L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, A. Dombi, Appl. Catal. B-Environ., 129 (2013) 566-574
- [2] G. Veréb, T. Gyulavári, Zs. Pap, L. Baia, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, RSC Adv. 5 (2015) 66636-66643
- [3] Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, Z. Zhang, Mater. Chem. Phys. 77 (2002) 314-317
- [4] V. Etacheri, M. K. Seery, S. J. Hinder, S. C. Pillai, Adv. Funct. Mater. 21(2011) 3744-3752
- [5] D. Flak, A. Braun, B. S. Mun, J. B. Park, M. P. Wojtan, T. Graule, M. Rekas, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 1417-1430
- [6] N. Balázs, K. Mogyorósi, D. F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, Appl. Catal. B-Environ., 84 (2008) 256-362
- [7] K. E. Rajashekhar, L. G. Devi, J. Mol. Catal. A-Chem., 374-375 (2013) 12-21
- [8] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, Nat. Mater., 12 (2013) 798-801