

## HIDROGÉN-PEROXID ALKALMAZÁSA LÁTHATÓ FÉNNYEL GERJESZTHETŐ ANATÁZ FÁZISÚ TITÁN-DIOXIDOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Tamás Gyulavári<sup>1,2</sup>, Gábor Veréb<sup>2,3</sup>, Zsolt Pap<sup>2,4,5</sup>, András Dombi<sup>2</sup>, Klára Hernádi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Magyarország, HU-6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

<sup>2</sup>Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Környezettudományi és Műszaki Intézet, Környezetkémiai Kutatócsoport, Magyarország, HU-6720 Szeged, Tisza Lajos krt. 103.

<sup>3</sup>Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet, Magyarország, HU-6725 Szeged, Moszkvai krt. 9.

<sup>4</sup>Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Interdiszciplináris Bio-Nano Tudományok Intézete, Románia, RO-400271 Kolozsvár, Treboniu Laurian 42.

<sup>5</sup>Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Kar, Románia, RO-400084 Kolozsvár, M. Kogalniceanu 1.

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

### Abstract

In the present study anatase phase titanium dioxide was fabricated using hydrogen peroxide during the synthesis method, to facilitate the visible light excitability of the titania. The photocatalysts were characterized by XRD, DRS, and IR measurements, and the photocatalytic activity was determined by the degradation of phenol under visible light irradiation.

Self-made anatase TiO<sub>2</sub> (denoted as 'TiO<sub>2</sub>\_pH3\_70°C') possessed superior photocatalytic efficiency compared to commercial Aeroxide P25 and Aldrich Anatase. The DRS spectra indicated that the light absorption was shifted into the visible region in case of our self-made TiO<sub>2</sub> which corresponds well with the resulted high photocatalytic efficiency.

### Bevezetés

Napjaink ígéretes alternatív vízkezelési módszerei a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, melynek egyik típusa a heterogén fotokatalízis. Lényege, hogy félvezető fotokatalizátorok fényel történő gerjesztése következtében egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba lép át miközben a vegyértéksávban egy pozitív töltésű lyukat hagy maga után. A gerjesztett fotokatalizátor felületén, összetett gyökös folyamatok révén a szervesszennyező anyagok lebonthatók. Fotokatalizátorként az esetek döntő többségében titán-dioxidot alkalmaznak számos előnyös tulajdonsága miatt.

Korábbi publikációnkban [1] egy rutil fázisú titán-dioxid kiemelkedő fotokatalitikus aktivitása a felületén lévő Ti-O-O-Ti (peroxo) csoportok jelenlétének, vagyis a „peroxidált” felületnek volt tulajdonítható. Vizsgálataink alapján a peroxidált felület a fényelnyelés vöröseltolódását is eredményezi. Mivel általánosan elfogadott tény, hogy az anatáz fázis nagyobb fotokatalitikus aktivitással rendelkezik mint a rutil fázis [2, 3], ugyanakkor nem gerjeszthető látható fényel, így jelen munkában akorábbi, hidrogén-peroxidot is alkalmazó szintézismódszerünk módosításával (magasabb pH érték beállításával) kívánunk előállítani látható fényel is hatékonyan gerjeszthető anatáz fázisú titán-dioxidot.

### Alkalmazott anyagok és módszerek

A fotokatalizátor előállításához vizet, sósavat, hidrogén-peroxidot és titán-tetrabutoxidot mértünk össze a következő anyagmennyiség-arányban:  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:2:3:50$ . Tang és munkatársainak publikációja alapján [4] a kevésbé savas körülmény már anatóz fázis kialakításának kedvez. Ennek megfelelően a pH-t NaOH oldattal 3-as értékre emeltük, majd 24 óra 40 °C-on és 24 óra 70 °C-on történő kristályosítás után az előállított fotokatalizátort ( $\text{TiO}_2_{\text{pH3\_70}^\circ\text{C}}$ ) Milli-Q vizes centrifugálásos mosással tisztítottuk, ezt követően szárítottuk, majd a keletkező sárga  $\text{TiO}_2$ -ot achát mozsárban porítottuk.

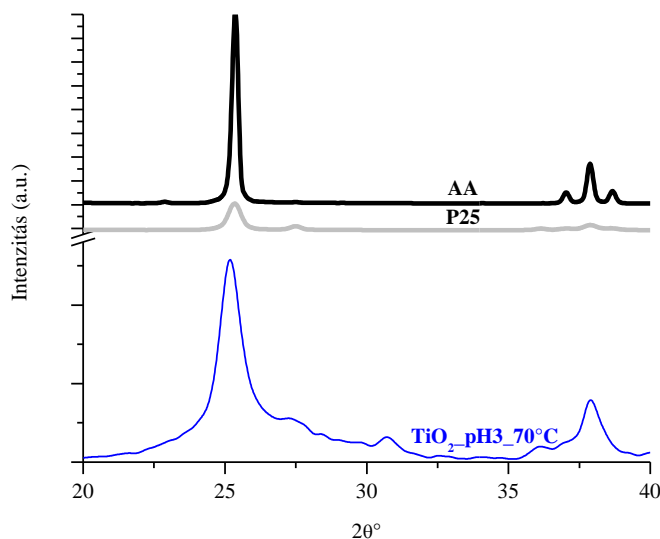
Referencia fotokatalizátorként az Evonik Industries által gyártott Aeroxide P25 titán-dioxidot és Aldrich anatóz  $\text{TiO}_2$ -ot is vizsgáltunk.

A részecskeméretet és kristályos összetételt egy Rigaku Miniflex II típusú röntgendiffraktométerrel határoztuk meg. A diffúz reflexiós spektrumokat egy ILV-724 jelű diffúz reflexiós modullal ellátott Jasco-V650 diódasoros spektrofotométerrel, míg az infravörös spektrumokat egy „FRA 106 Raman” modullal kiegészített „Bruker Equinox 55” típusú spektrométerrel rögzítettük.

A fotokatalitikus aktivitást fenol ( $c=10^{-4}\text{M}$ ) bontásával jellemeztük. A látható fényt sugárzó lámpákkal felszerelt fotoreaktorból vett minták fenol koncentrációját egy Agilent 1100 series típusú HPLC berendezéssel határoztuk meg.

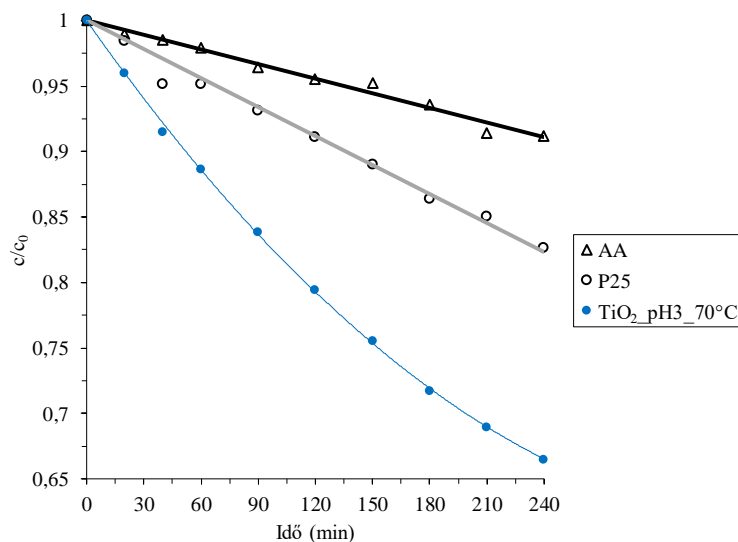
### Eredmények és kiértékelésük

A röntgen diffraktométerrel végzett vizsgálatok eredményei az **1. ábrán** láthatóak. Megállapítottuk, hogy az előállított titán-dioxid kristályos fázisa nagyrészt anatóz ( $d=8,0\text{ nm}$ ), azonban csekély, de kimutatható mennyiségű rutilt és brookitot is tartalmaz.



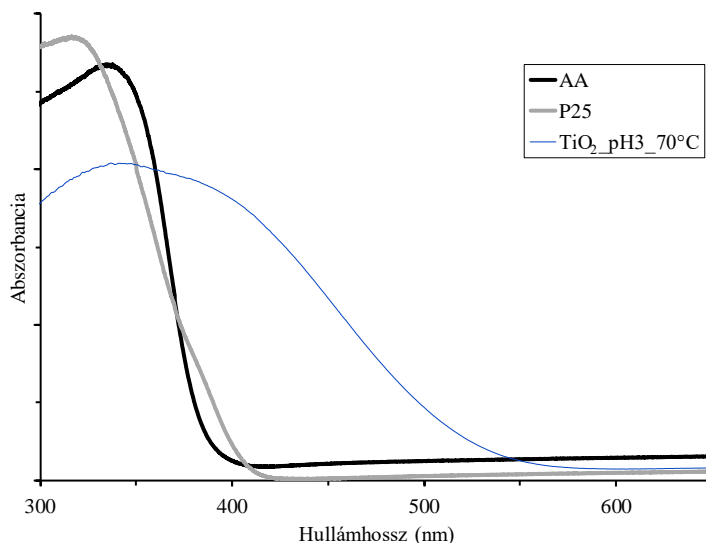
**1.ábra:** A vizsgált fotokatalizátorok röntgendiffraktogramja

A fotokatalitikus aktivitásokat bemutató **2. ábra** alapján az általunk előállított  $\text{TiO}_2_{\text{pH3\_70}^\circ\text{C}}$  fotokatalizátor jelentős mértékben meghaladta mind az Aldrich anatóz (AA), mind az Aeroxide P25 referencia titán-dioxidok fotokatalitikus aktivitását.



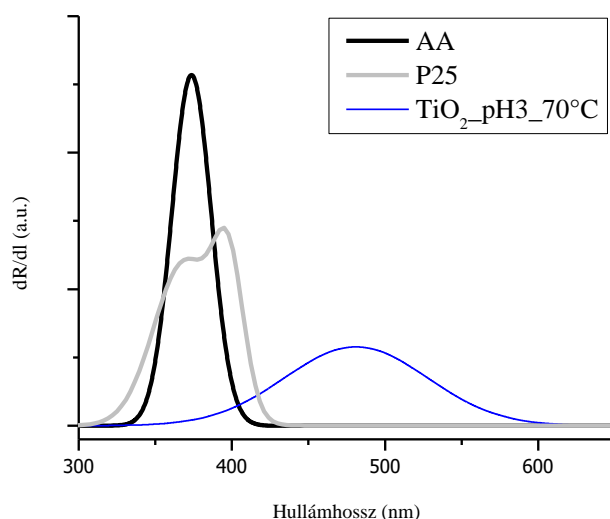
**2.ábra:** Fenol ( $c=10^{-4}$  M) fotokatalitikus oxidációja látható fényel történő gerjesztéskor

A3. ábrán láthatóak a fotokatalizátorok diffúz reflexiós spektrumai, melyek alapján az Aldrich anatóz és az Aeroxide P25 csekély mennyiségű látható fényt ( $\lambda > 400$  nm) nyel el, míg az általunk előállított TiO<sub>2</sub>\_pH3\_70°C fotokatalizátor fényelnyelése a látható hullámhossztartományban is jelentős, ami jó összhangban van a katalizátor sárga színével.



**3.ábra:** A vizsgált fotokatalizátorok DRS spektruma

Flak és társai [5] munkája alapján a fotokatalizátorok hullámhossz szerinti reflexiójának elsőrendűderiváltját ábrázolva (**4. ábra**) vizsgálható az egyes fotokatalizátorok gerjeszthetőségének hullámhossz szerinti függése. Az ábrán jól látható, hogy a TiO<sub>2</sub>\_pH3\_70°C TiO<sub>2</sub>gerjeszthetősége egészen 600 nm-ig kiterjed.



**4.ábra:** A vizsgált fotokatalizátorok DRS-ének első rendű deriváltja

Várakozásainkkal ellentétben a saját készítésű  $\text{TiO}_2\text{-pH3-70}^\circ\text{C}$  fotokatalizátorban infravörös spektroszkópiával nem mutatható ki a peroxo-csoportok jelenléte ( $667\text{ cm}^{-1}$  hullámszámmal). Ezért a peroxo csoportok kimutatása szempontjából érzékenyebb röntgen fotoelektron spektroszkópiai (XPS) méréseket fogunk végezni.

#### Következtetések

Jelen tanulmányban a szintézismódszerünk során alkalmazott hidrogén-peroxid segítségével 3-as pH érték beállításával sikeresen állítottunk elő nem adalékolt, de sárga színű anatóz fázisú titán-dioxidot, amely a DRS spektrum alapján jelentős mennyiségű látható fényt nyel el. A DRS spektrumok deriválásával kapott görbék alapján a fotokatalizátor nem csak elnyeli a látható fényt, de hatékonyan gerjeszhető is vele, amit a fenol modellszennyezővel kivitelezett fotokatalitikus oxidációs kísérletek is igazoltak: A saját készítésű fotokatalizátor a referenciaként használt Aldrich anatóz, és Aeroxide P25 aktivitását is jelentősen meghaladta.

#### Köszönetnyilvánítás

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A kutatás előzményét a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 Nemzeti Kiválóság Program című kiemelt projekt támogatta. A kutatócsoport infrastruktúrájának beszerzését a Svájci Alap (SH/7/2/20) biztosította. A szerzők köszönetet mondanak a GINOP-2.3.2-15-2016-00013 azonosító számú projektnek.

#### Irodalomjegyzék

- [1] G. Veréb, T. Gyulavári, Zs. Pap, L. Baia, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, RSC Adv., 82 (2015) 66636-66643
- [2] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chem. Rev., 93 (1993) 341-357
- [3] H.P. Boehm, Disc. Faraday Soc., 52 (1971) 264-275
- [4] Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, Z. Zhang, Mater. Chem. Phys., 77 (2002) 314-317
- [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