

## KÜLÖNBÖZŐ ALAKÚ NEMESFÉMEKKEL MÓDOSÍTOTT TiO<sub>2</sub> FOTOKATALIZÁTOROK HATÉKONYSÁGA FOTOKATALITIKUS HIDROGÉNFEJLESZTÉSBEN

Fodor Szilvia<sup>1</sup>, Pap Zsolt<sup>2,3,4</sup>, Hernádi Klára<sup>1</sup>, Kovács Gábor<sup>1,3,4</sup>, Lucian Baia<sup>3,4</sup>

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

2. Institute of Environmental Science and Technology, University of Szeged, H-6720 Szeged,  
Tisza Lajos körút 103, Hungary

3. Institute for Interdisciplinary Research on Bio-Nano-Sciences, Babeş-Bolyai University, RO-  
400271, Treboniu Laurean 42, Cluj-Napoca, Romania

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

e-mail: fod\_szilvia@chem.u-szeged.hu

### Abstract

TiO<sub>2</sub> is one of the most frequently used semiconductor photocatalysts, because of its several beneficial properties: physical and chemical stability, nontoxicity, safety, low cost, and resistance to photocorrosion. In the present work we have successfully synthesized differently shaped Pd and Pt nanoparticles deposited onto the surface of commercial photocatalysts: Aldrich anatase, Aldrich rutile, or Evonik Aeroxide P25. The nanocomposites were investigated using DRS, XRD and TEM to uncover morphological, optical, and structural peculiarities of the nanoparticles and the composite photocatalysts.

Finally, we tested their photocatalytic activity in photocatalytic hydrogen production processes and we have correlated the as obtained results with the morphology of Pd and Pt nanoparticles.

### Bevezetés

A heterogén fotokatalitikus folyamatokban elengedhetetlen egy félvezető, amelynek a megfelelő hullámhosszon történő megvilágításával, kialakul egy elektron-lyuk páros, hiszen a gerjesztés során egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba jut fel, maga után hagyva egy pozitív töltésű hibahelyet. Az így keletkezett elektron-lyuk pár hasznosulhat redox folyamatokban, amennyiben jelen van a rendszerben egy elektrondonor és egy elektron akceptor vegyület [1]. A reakció során a szerves szennyező két féle képpen bomolhat el: oxidálódhat a katalizátor felületén, vagy a képződött reaktív gyökökkel.

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 fotokatalitikus hidrogénfejlesztés során a rekombinációs idő meghosszabbítására több módszert vizsgáltak, amelyek közül a kompozitkészítés az egyik legígéretesebb eredményekkel kecsegtető alternatíva. A félvezetőket kompozitokba viszik más félvezető oxidokkal (ZnO, WO<sub>3</sub>) [2, 3], szén nanoanyagokkal [4] és számos kutatás folyik a nemesfém nanorészecskékkel való hatékonyság növelési kísérletekről is. Ez utóbbi esetén a vezetési sávba feljutó elektron a katalizátor felületére leválasztott nemesfémre kerül át, ahol csapdázódik, majd hasznosul és így megnöveli az elektron-lyuk pár élettartamát a rekombináció visszaszorításával.

Munkánk során ennek a folyamatnak a fejlesztését tűztük ki célul, különböző TiO<sub>2</sub> alapkatalizátor hatékonyságának növelése különböző geometriájú nemesfém nanorészecskék

felvitelével. Az irodalomban fellelhető kutatások szerint nagymértékben javít az aktivitáson az arany nanorészecskével történő módosítás [5-7], de találunk ígéretes eredményeket ezüsttel [8, 9], palládiummal [10, 11] és platinával [12-14]is. Míg egyes kísérletek a rávitt nemesfém mennyiségére [15], vagy a nanorészecskék méretének befolyásoló hatására irányulnak [16], addig a mi kísérleteink a nemesfém alakja által kifejtett hatásra irányultak.

### Kísérleti rész

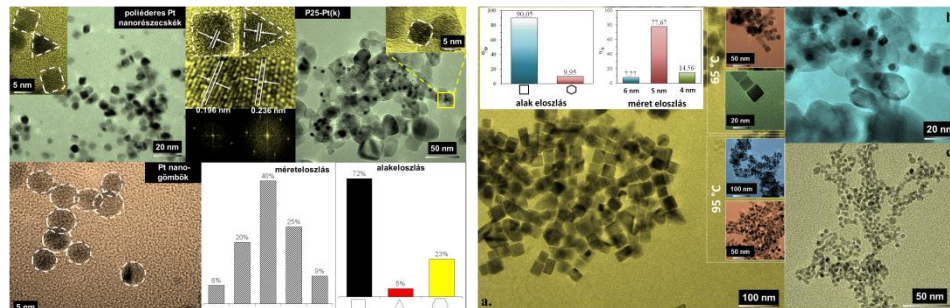
A nemesfém nanorészecskéket minden esetben redukációs eljárással állítottuk elő (NaBH<sub>4</sub>, etilén-glikol vagy nátrium-citrát adagolással) ahol a hőmérséklettel képesek voltunk befolyásolni az előállított nanorészecskék mérettartományát (a hőmérséklet növelésével csökkent a részecskeméret), míg a hozzáadott alakbefolyásoló anyagok (PVP, CTAB és nátrium-citrát) változtatásával pedig a monodiszperzitást tudtuk szabályozni.

A nemesfémekkel adalékolt TiO<sub>2</sub> fotokatalizátor előállítása során a TiO<sub>2</sub> három – kereskedelmi forgalomban kapható – módosulatára (AA, AR és P25) vittünk fel nemesfém nanorészecskéket. Az előállított kompozitokban a nemesfém mindig 1 %-ban került a hordozóra. Az így kapott rendszert homogenizálás céljából 5 percig ultrahangos kezelésnek vetettük alá, majd ezt követően 1 órán keresztül, kevertetés mellett pihentettük.

### Eredmények

#### 1. Anyagszerkezeti jellemzések:

Az előállított nemesfém nanorészecskéket elsőként transzmissziós elektronmikroszkópiával vizsgáltuk annak érdekében, hogy felderítsük az előállítási módszer alakselektivitási eredményességét és az elért mérettartományt.



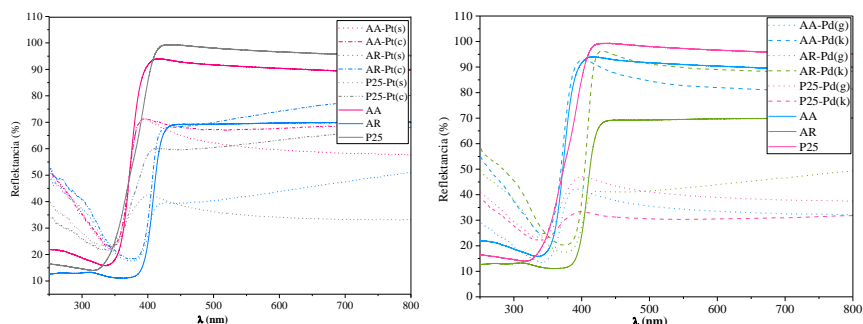
1. ábra: Az előállított nanorészecskék TEM felvételei valamint az alak és méreteloszlás hisztogramjai.

A Pt nanokockák keletkezésekor időnként kialakultak poliédres és háromszög alapú hasáb részecskék is (1. ábra), de az alakeloszlást megvizsgálva 72 %-os hatékonyságot mutatott a nanokockák képződése. A részecskeméret gyakorlatilag megegyezett,  $5 \pm 1,5$  nm körüli átlagos részecskeméretet tapasztaltunk. A nanogömbök alakselektivitása egyértelműen leolvasható a felvételekből és a részecskeméret is megfelelő (5 nm) így a kompozitban kapott eredmények összehasonlíthatóvá válnak a nanokockákkal.

A Pd nanorészecskék esetén az alakselektivitási stratégiánk jó hatásfokot mutatott, mivel csak 9,95 %-ban jelennek meg dodekaédres kristályok (200 részecske megszámlálása esetén kapott érték), így a 90,05 %-os hozammal előállított nanokockák esetén egyértelműen beszélhetünk alakselektív előállításról. A nanogömbök esetén is 5 nm körüli a részecskeméret, akár csak a nanokockák esetén, így az eredmények összehasonlíthatósága nem jelenthet gondot itt sem.

A felvételeken az is megfigyelhető, hogy sikerült az alkatalizátor felszínére felvinni a nemesfém nanorészecskét.

Ezt követően az optikai tulajdonságok meghatározására diffúzreflexiós spektroszkópiával vizsgáltuk az előállított katalizátorokat.



2. ábra: Az alkatalizátorok és az előállított kompozitok diffúz reflexiós spektrumai.

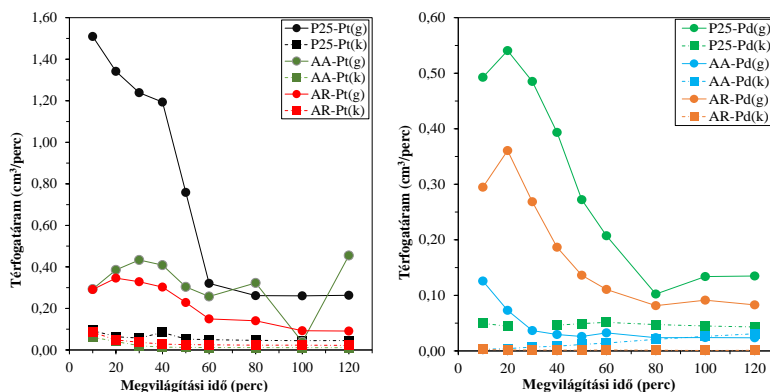
Minden esetben sikerült befolyásolni a módosított anyagok gerjesztési küszöbeit. Az optikai tulajdonságok módosításának kvantifikálása érdekében kiszámoltuk a kompozit fotokatalizátorok tiltotsáv szélesség értékeit, amelyeket az 1. táblázatban foglalunk össze.

1. táblázat: Az előállított katalizátorok számolt tiltotsáv szélesség értékei (eV).

	P25	AA	AR
<i>alap</i>	3,11	3,26	2,91
Pt(g)	2,66	3,18	2,82
Pt(k)	2,95	3,20	2,96
Pd(g)	2,99	3,12	2,88
Pd(k)	2,65	3,21	2,98

### 2. Fotokatalitikus aktivitásvizsgálata

Vizsgáltuk az általunk előállított nanokompozitok fotokatalitikus úton történő hidrogénfejlesztésben mért hatékonyságát. A nemesfémrel nem módosított, kiindulási félvezetők esetén nem fejlődik hidrogén gáz, de abban az esetben, amikor módosítottuk a felületet nemesfém nanorészecskékkel, a leválási túlfeszültség lecsökkenésével – molekuláris oxigén hiányában – az elektron akceptor szerepet a  $H^+$  veszi át, így sikerülhet a hidrogén gáz fejlesztése.



3. ábra: A keletkezett  $H_2$  térfogatárama.

A H<sub>2</sub> fejlődést vizsgáló méréseink során a legnagyobb mennyiségű hidrogén gáz a Pd nanogömbökkel módosított P25 katalizátoron fejlődött, ebben az esetben a keletkező hidrogén térfogatárama a legnagyobb, elérte az 0,54 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup>-es értéket, Pt esetén pedig ez a térfogatáram 1,51 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup> érték volt, amit szintén a nanogömbökkel történő módosítással értünk el.

### Következtetések

A kitűzött céloknak megfelelően sikeres alakszelektív szintéziseket valósítottunk meg, amelyek során 5-8 nm átmérőjű Pd és Pt nanogömböket és nanokockákat állítottunk elő. A sikeresen előállított nanorészecskéket felhasználva 12 új TiO<sub>2</sub> kompozitot készítettünk az alapkatalizátor felület módosításával: P25-Pd(g), P25-Pd(k), AA-Pd(g), AA-Pd(k), AR-Pd(g), AR-Pd(k), P25-Pt(g), P25-Pt(k), AA-Pt(g), AA-Pt(k), AR-Pt(g), AR-Pt(k).

A katalizátorok jellemzését követően fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képességüket vizsgáltuk, amely folyamatok során sikerült hidrogén gázt fejleszteni. A legmagasabb érték gömb morfológiájú platinával módosított kompozit esetén 1,51 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup> érték volt, míg ez palládiummal történő módosított katalizátorok tesztelése során a 0,54 cm<sup>3</sup>·perc<sup>-1</sup> értéket érte el.

### Köszönetnyilvánítás

Fodor Szilvia köszönetet mond a Balassi Intézet, Márton Áron Szakkollégiumának a Tehetséggondozói Szakkollégiumban való támogatásért és a Babeş-Bolyai Tudományegyetemnek a Fiatal Kutatói Kiválósági Ösztöndíjért. Pap Zsolt köszönetet mond a Magyar Tudományos Akadémia Prémium Posztdoktori Pályázatának az anyagi támogatásért. A kutatás anyagi és személyi támogatásáért köszönet illeti a GINOP-2.3.2-15-2016-00013 pályázatot és a Svájci-Magyar együttműködési programot (SH/7/2/20).

### References

- [1] A. Karci, *Chemosphere*99 (2014) 1-18.
- [2] I. Székely, G. Kovács, L. Baia, V. Danciu, Zs. Pap, *Materials*9 (2016) 258.
- [3] K. Vajda, K. Saszet, Zs. Kedves, Zs. Kása, V. Danciu, L. Baia, K. Magyar, K. Hernádi, G. Kovács, Zs. Pap, *Ceram. Int.*42 (2016) 3077–3087.
- [4] B. Réti, Z. Major, D. Szarka, T. Boldizsár, E. Horváth, A. Magrez, L. Forró, A. Dombi, K. Hernádi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 414 (2016) 140–147.
- [5] A. Bumajdad, M. Madkour, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7129–7628.
- [6] A. Gazsi, G. Schubert, T. Bánsági, F. Solymosi, *J. Photoch. Photobio. A.* 271 (2013) 45–55.
- [7] Zs. Pap, Zs. R. Tóth, V. Danciu, L. Baia, G. Kovács, *Materials*8 (2015) 162-180.
- [8] C. Zhao, A. Krall, H. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 9967-9976.
- [9] N. Naseri, H. Kim, W. Choi, A.Z. Moshfegh, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 3056-3065.
- [10] I. Chiu, S.-X.Lin, C.-T. Kao, R.-J. Wu, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 14574-14580.
- [11] 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.
- [12] W. Kim, T. Tachikawa, H. Kim, N. Lakshminarasimhan, P. Murugan, H. Park, T. Majima, W. Choi, *Appl. Catal. B.* 147 (2014) 642–650.
- [13] J. Xing, Y. H. Li, H. B. Jiang, Y. Wang, H. G. Yang, *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 1237-1242.
- [14] M. P. Languer, F. R. Scheffer, A. F. Feil, D. L. Baptista, P. Migowski, G. J. Machado, D. P. Moraes, J. Dupont, R. Teixeira, D. E. Weibel, *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 14440-14450.

- [15] V. Iliev, D. Tomova, R. Todorovska, D. Oliver, L. Petrov, D. Todorovsky, M. UzunovaBujnova, *Appl. Catal. A*. 313 (2006) 115-121.
- [16] W. Teoh, L. Madler, D. Beydoun, S. Pratsinis, R. Amal, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 5852-5861.