

ÜREGES SZERKEZETŰ TITÁN-DIOXIDOK ELŐÁLLÍTÁSA SZÉNGÖMB TEMPLÁT SEGÍTSÉGÉVEL

PREPARATION OF TITANIUM DIOXIDE HOLLOW STRUCTURES BY THE APPLICATION OF CARBON SPHERE TEMPLATES

Tamás Gyulavári^{1,2*}, Gábor Veréb^{2,3}, Zsolt Pap^{2,4,5}, Klára Hernádi^{1,2}

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

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

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

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

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

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

Abstract

In the present study carbon spheres were used as templates to synthesize titanium dioxide hollow structures. The synthesis of the photocatalysts were based on the synthesis method of our previous, highly efficient (peroxo group enhanced) titanium dioxide.

Carbon sphere templates were characterized by XRD, SEM, and IR measurements, while titanium dioxide hollow structures were characterized by XRD and SEM measurements, respectively. The photocatalytic activity was determined by the degradation of phenol under visible light irradiation. Self-made hollow sphere TiO₂ (denoted as 'Rutile-H2_HS') possessed superior photocatalytic efficiency compared to commercial Evonik Aeroxide P25 and self-made reference photocatalyst synthesized without shape tailoring.

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 szerves szennyező anyagok lebonthatók. Fotokatalizátorként az esetek döntő többségében titán-dioxidot alkalmaznak számos előnyös tulajdonsága miatt (olesó, fotostabilis, biokompatibilis stb.).

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 vöröseltozódását is eredményezi. Egy másik publikációnkban [2-3] széngömb templát felhasználásával üreges titán-dioxid gömbhéjakat állítottunk elő, melyek fotokatalitikus aktivitása meghaladta a nem gömbhéjas szerkezetű referencia TiO₂ fotokatalitikus aktivitását. A megnövekedett fotokatalitikus aktivitást annak tulajdonítottuk, hogy a gerjesztéshez

használt fény gömbön belüli többszöri visszaverődése lehetőséget teremthet a gerjesztett állapot többszöri létrejöttéhez.

Jelen tanulmányban a felületi peroxo-csoportok és gömbhéjas morfológia együttes kialakításával kívánunk nagy fotokatalitikus aktivitású titán-dioxidot előállítani.

Alkalmazott anyagok és módszerek

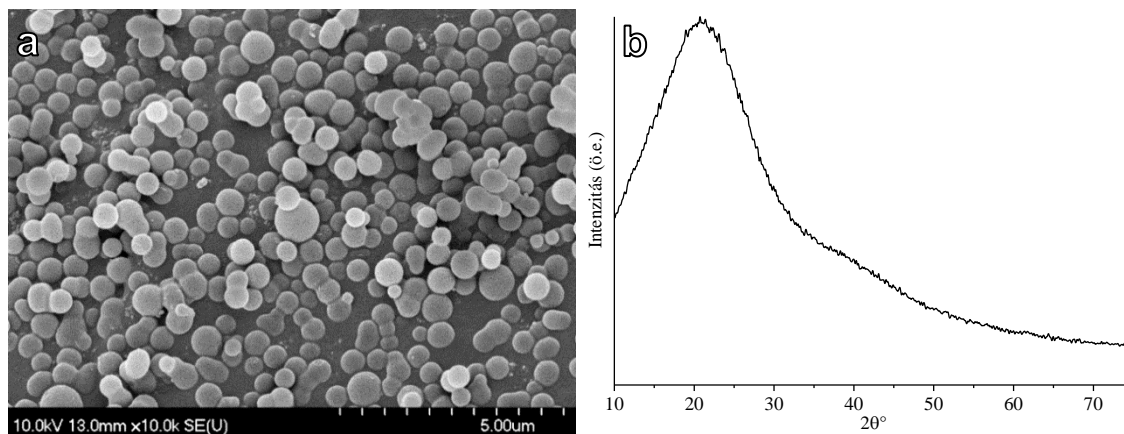
A széngömb (CS) templátokat hidrotermális módszerrel állítottuk elő. Egy 0,15 M-os szacharóz oldat pH értékét 2 M-os NaOH-dal 12-re állítottuk be majd 180 °C-on 12 órán át autoklávban hőkezeltük. A keletkező terméket aceton felhasználásával centrifugálással tisztítottuk a szintézis során képződő aromás vegyületek és oligoszacharidok eltávolítása érdekében, majd szárítást követően achát mozsárban porítottuk. A peroxo-csoportokat tartalmazó, rutil fázisú titán-dioxid bevonat szintéziséhez [1] az alkalmazott reaktánsokat a következő molarányban alkalmaztuk: $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9) : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 3 : 50$. Az említett korábbi publikációban [1] leírtak szerint kinyert szervesetlen fázishoz hozzáadtuk az előzetesen elkészített széngömb templátokat, és 5 perces ultrahangos homogenizálást alkalmaztunk. 48 órás 55 °C-on történő öregítés során a titán-dioxid nanorészecskék kikristályosodtak a széngömbök felületén, majd a keletkező szuszpenziót szárítottuk és achát mozsárban porítottuk. Ezt követően a templátokat 4 óra 400 °C-on történő kalcinálással távolítottuk el, mely eredményeképp üreges gömb szerkezetű titán-dioxidot kaptunk.

A részecskeméretet és kristályfázis összetételt egy Rigaku Miniflex II típusú röntgen diffraktométerrel határoztuk meg. Az infravörös spektrumokat egy „FRA 106 Raman” modullal kiegészített „Bruker Equinox 55” típusú spektrométerrel rögzítettük. A morfológia vizsgálatát egy Hitachi S-4700 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük.

A fotokatalitikus aktivitást fenol modellszennyező ($c=10^{-4}$ M) bomlásának sebességével jellemeztük. A látható fényt sugárzó lámpákkal felszerelt fotoreaktorból vett minták fenol koncentrációját egy Merck Hitachi típusú HPLC berendezéssel határoztuk meg. Referencia fotokatalizátorként Evonik Aeroxide P25 titán-dioxidot alkalmaztunk.

Eredmények és kiértékelésük

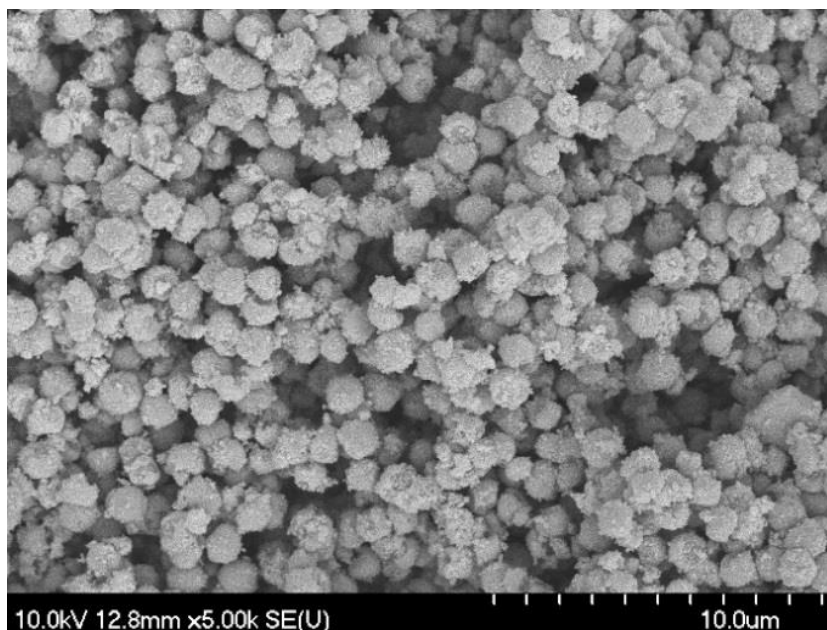
A centrifugálással tisztított széngömböket „CS_0” jelöléssel láttuk el. A széngömbökről készült SEM felvétel és röntgendiffraktogram (XRD) az **1. ábrán** látható.



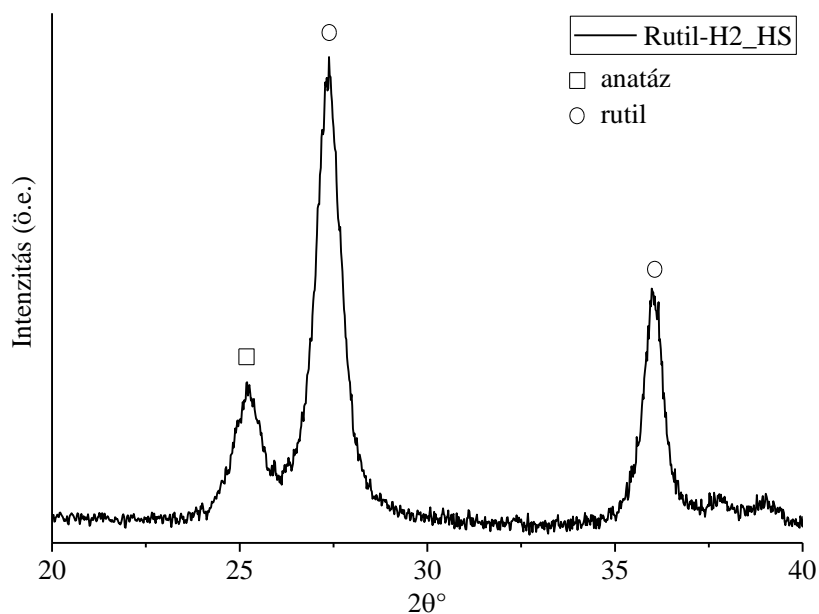
1. ábra: A CS_0 széngömbökről készített SEM (a) és XRD (b) felvételek

A SEM képek alapján jól definiált gömb morfológia figyelhető meg, a grafikus módszerrel meghatározott részecskeméret 472 nm. A röntgen diffraktometriával történő jellemzés során a $\sim 22^\circ$ -nál mért széles reflexió amorf szénnek feleltethető meg, grafitos ($26,5^\circ$) szerkezetre, vagy egyéb kristályos anyag jelenlétére utaló reflexió nem figyelhető meg.

Az elővizsgálatok után a CS_0 széngömb-templát felhasználásával elkészített TiO_2 -szén nanokompozitból kalcinálással eltávolítottuk a szenet és előállítottuk az üreges TiO_2 gömbhéj szerkezetű fotokatalizátort, melyet „Rutil-H2_HS” jelöléssel láttunk el. A pásztázó elektronmikroszkópos felvételek (**2. ábra**) alátámasztják, hogy az üreges gömb morfológia kialakulása sikeresen végbement, törmelékes régió megjelenése nem tapasztalható. A Rutil-H2_HS mintáról készített röntgendiffraktogram a **3. ábrán** látható.



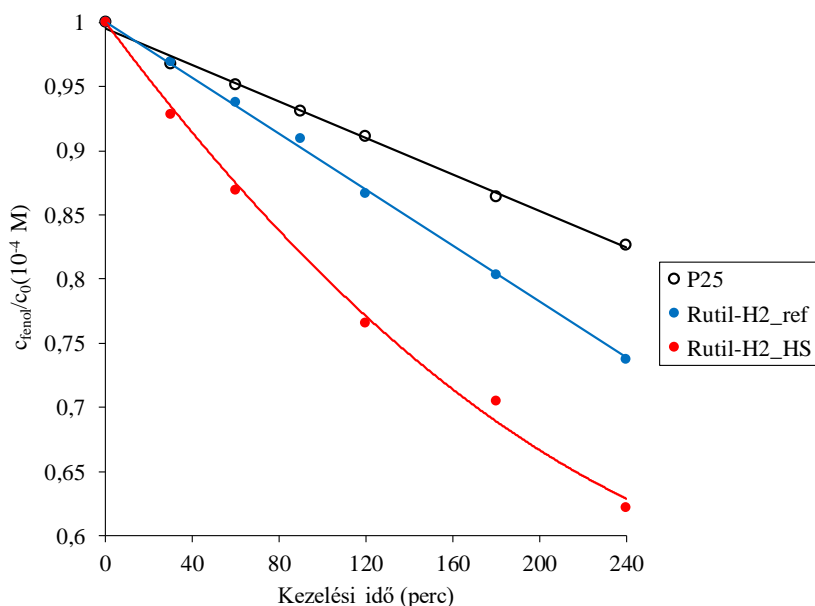
2. ábra: Az üreges gömbhéj morfológiájú titán-dioxidról készített SEM felvétel



3. ábra: A Rutil-H2_HS titán-dioxidról készített XRD felvétel

Az előállított titán-dioxid kristályos fázisa 80% rutilt és 20% anatózt tartalmaz, a grafikus módszerrel meghatározott közepes részecskeméret 880 nm. Az anatóz a kalcinálás során az amorf titán-dioxid átkristályosodásából eredeztethető.

A fotokatalitikus aktivitásokat bemutató **4. ábra** alapján az alakirányított szintézissel előállított Rutil-H2_HS minta fotokatalitikus aktivitása meghaladja a referenciaként használt, nem gömb morfológiájú Rutil-H2_ref és a P25 fotokatalitikus aktivitását is.



4. ábra: A fenol fotokatalitikus bontásának eredményei

Összegzés

Jelen tanulmányban szacharóz oldatból hidrotermális módszerrel előállított széngömb templátok felhasználásával sikeresen állítottunk elő üreges gömbhéj szerkezetű titán-dioxidot. A széngömb templátok anyagszerkezeti jellemzőinek vizsgálata alapján azok amorf szerkezetűek, kristályos fázisra utaló reflexió nem jelent meg. A széngömbök felhasználásával szol-gél módszerrel titán-dioxid bevonatot állítottunk elő, majd kalcinálással a széngömb templátok eltávolításával egyidejűleg kristályos üreges gömb morfológiájú titán-dioxidot kaptunk. A fotokatalitikus aktivitást látható fényvel történő gerjesztés mellett fenol modellszennyező bontásával vizsgáltuk, mely során az üreges gömb morfológiájú Rutil-H₂HS TiO₂ fotokatalitikus aktivitása meghaladta valamennyi vizsgált katalizátor fotokatalitikus aktivitását. Megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportok és a gömb morfológia okozta előnyös tulajdonságokat sikeresen kombináltuk.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást a GINOP-2.3.2-15-2016-00013 azonosító számú projekt támogatta. A szerzők köszönetüket fejezik ki az OTKA-K-124212 azonosító számú projektnek. Veréb Gábor köszönetét fejezi ki, hogy a munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készülhetett. A kutatáshoz szükséges infrastruktúra beszerzését részben a Svájci Alap (SH/7/2/20) biztosította.

Irodalomjegyzék

- [1] T. Gyulavári, Z. Pap, G. Kovács, L. Baia, M. Todea, K. Hernádi, G. Veréb, *Catal. Today* 284 (2017) 129-136.
- [2] B. Réti, G. Kiss, T. Gyulavári, K. Baán, K. Magyar, K. Hernádi, *Catal. Today* 284 (2017) 160-168.
- [3] N. Justh, L. P. Bakos, K. Hernádi, G. Kiss, B. Réti, Z. Erdélyi, B. Párditka, I. M. Szilágyi, *Sci. Rep.* 7:4337 (2017)