TiO_2-Cu NANOKOMPOZITOK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA VALÓS- ÉS MODELLSZENNYEZŐK LEBONTÁSÁRA

Hampel Boglárka[1,3], Pap Zsolt[2,3], Hernádi Klára[1], Kovács Gábor[1,3], Lucian Baia[3,4]

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. Nanostructured Materials and Bio-Nano-Interfaces Center, Interdisciplinary Research Institute on Bio-Nano-Sciences, Babeș-Bolyai University, 400271 Cluj-Napoca, Romania
4. Faculty of Physics, Babeș-Bolyai University, RO-400084, Mihail Kogălniceanu 1, Cluj-Napoca, Romania
e-mail: hampelboglarka@chem.u-szeged.hu

Abstract

Photocatalysis is a research field that offers a variety of environmentally friendly solutions for the degradation of organic pollutants. With this method, the different contaminants can be oxidized to carbon dioxide and water, which are obviously no longer harmful. Among the semiconductors TiO_2 is the most studied and used photocatalyst because of its non-toxicity, high photocatalytic performance, chemical inertness, environmentally benign nature and low cost. In the present work copper nanoparticles were deposited on two different commercial TiO_2 (Evonik Aeroxide P25 and Aldrich anatase). During the synthesis, the concentration of copper was systematically varied (0.5%, 1.0%, 1.5%, 5.0% and 10.0 wt.%). The morpho-structural properties were investigated using XRD, TEM, EDX and DRS methods. The photocatalytic activity was evaluated under UV-light, using methyl orange as a model- and ketoprofen as a real pollutant.

Bevezetés

A heterogén fotokatalízis lényege, hogy ha egy félvezetőt egy megfelelő hullámhosszúságú fénnyel világítunk meg, akkor a szerves szennyezőt (esteleges köztitermékeken keresztül/több lépésben) CO_2-ra, H_2O-re és egyéb egyszerű ionokra bontja el, amelyek már a környezet számára nem veszélyesek [1]. Ha a gerjesztést kiváltó energia (pl. UV-, vagy látható fény) nagyobb vagy egyenlő a tiltottsáv-szélességének energiaértékével, akkor a vegyértéksávban található elektron gerjesztődik, majd a vezetési sávba kerül, maga után hagyva egy pozitív töltésű ún. „lyukat” [2]. Ezek a fotogenerált elektronok (e^-) és lyukak (h^+) redox folyamatokhoz vezetnek, amelyekben az elektron a redukciós, míg a lyukak az oxidációs folyamatokért felelősek [3], amelyek ha nem hasznosulnak végbemegy a rekombináció. A félvezető fotokatalizátorok közül számos példa található a szakirodalomban, pl: ZnO [4], WO_3 [5], SnO_2 [6], CuO [7], stb. Az összes közül a leginkább elterjedt és leggyakrabban alkalmazott a titán-dioxid, mivel nem mérgező a környezet számára, kémiailag inert, jó fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkezik és alacsony áron megvásárolható [8]. A TiO_2-nak rengeteg előnyös tulajdonsága mellett a legnagyobb hátránya, hogy csak az UV tartományban nyel el, amely a napfénynek csupán a 3-4%-a. A titán-dioxid fotokatalitikus aktivitása jelentősen növelhető, ha annak felületére különböző fémeket/nemesfémeket választanak le. A szakirodalomból számos példa található erre, a kutatók eddig Au [9], Ag [10], Pt [11], Cu [12] és Pd nanorészecskéket [13] is felvittek ezeknek a félvezetőknek a felületére és bizonyították, hogy ezáltal elérhető az aktivitás növelése.

Kísérleti rész

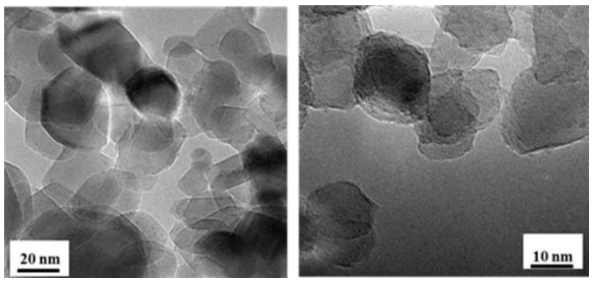
Kutatásunk során két ipari titán-dioxidot (Evonik Aeroxide P25 és Aldrich anatáz) vittünk kompozitba réz nanorészecskékkel. Az összes kompozit előállítása *in situ* módszerrel történt, tehát a szintézist a titán-dioxid szuszpendálásával kezdtük desztillált-vízben. Nátrium-citrátot adagoltunk a réz-nanorészecskék részecskeméretének a szabályozása végett, amelyeket kémiai redukcióval nyertünk $CuCl_2$ oldatból, nátrium-borohidrid oldat használatával. Az így kapott szuszpenziót (amely tartalmazta a TiO_2-t és a réz nanorészecskéket) szárítottuk, centrifugális mosásnak vetettük alá, végül pedig ismét szárítottuk és így nyertük a por állagú mintákat. A réz tömegszázalékos tartalmát illetően 5 különböző mintát állítottunk elő mindkét alapkatalizátorra: 0,5%, 1%, 1,5%, 5% és 10% réz tartalommal.

Eredmények

Anyagszerkezeti jellemzések

A Cu nanorészecskék jelenlétének az ellenőrzésére elsősorban transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételeket készítettünk. Az *1. ábrán* két P25 alapú kompozit látható. A sötétebb „foltok” a réz nanorészecskéket jelölik, melyek mérete 3-8 nm, amíg a nagyobb részecskék a P25 anatáz és rutil kristályait, melyek mérete 20-40 nm.

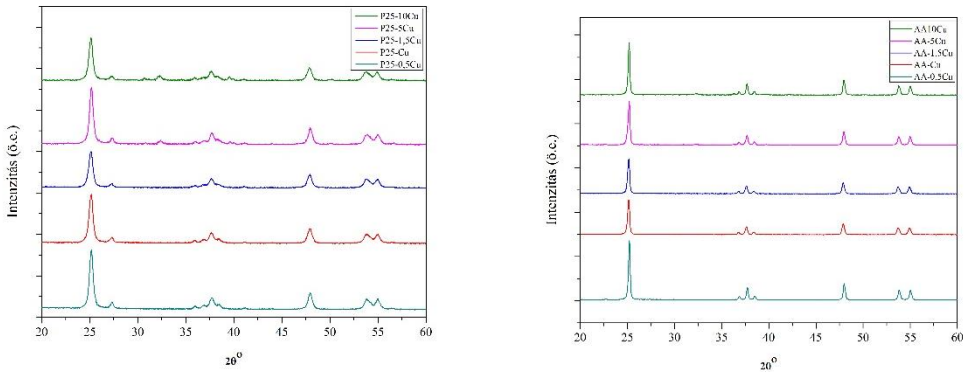
A kompozitok összetételének az ellenőrzésére energiadiszperzív röntgen-spektroszkópiás méréseket végeztünk. Kiszámoltuk a réz valós tartalmát az AA alapú kompozitok esetében. Azt vettük észre, hogy amint növekszik az elméleti réz-tartalom úgy növekszik az eltérés az elméleti és valós tartalom között. Ez magyarázható azzal, hogy nem redukálódott az egész réz tartalom teljes mértékben illetve egy része átalakult CuO-dá (XRD is bizonyítja).



1. ábra: P25-10Cu TEM felvételei

A diffúz reflexiós spektrumok különböző lefutásúak a Cu tartalom függvényében, azaz minden esetben sikerült befolyásolni a gerjesztési küszöböt. Kiszámoltuk és megállapítottuk, hogy a réz jelenléte minden esetben csökkentette a tiltottsáv-szélesség értékét, ami azért jó mert ez által a katalizátorok gerjesztési küszöb értéke a látható fény irányába tolódott el.

A röntgen-diffraktogrammokon észrevehető, hogy a réz nanorészecskék jelenléte nem befolyásolta a részecskeméretet és kristályszerkezetét a TiO_2-nak, azonban abban az esetben amikor a 10% Cu-t tartalmazó kompozitokat vizsgáltuk, akkor újabb reflexiók megjelenését vettük észre 30-35 2θ° között, amelyek a CuO-ra jellemzőek.

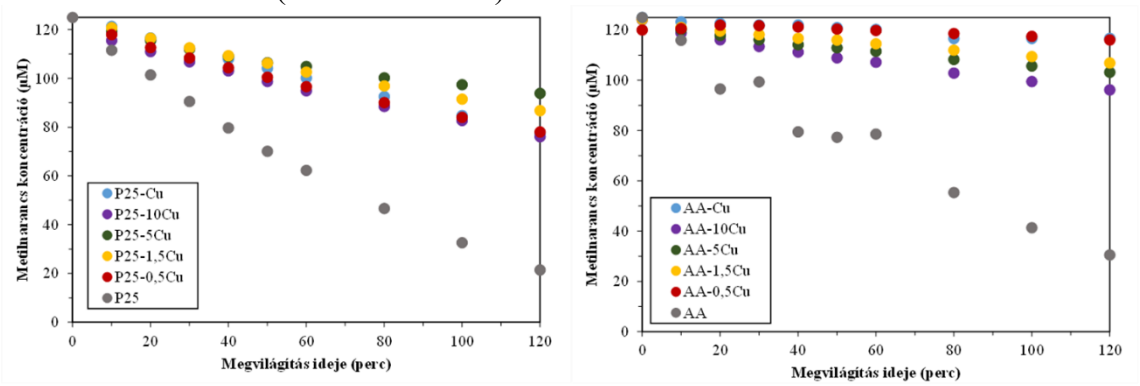


2. ábra: A kompozitok röntgen diffraktogrammja

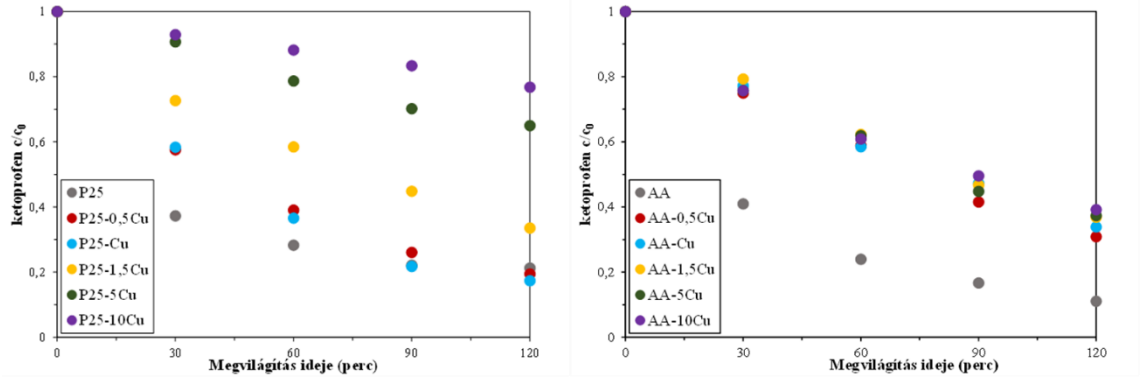
Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata

Sajnos a rézzel módosított katalizátorok egyikének sem sikerült jobb fotokatalitikus aktivitást mutatni metilnarancs bontásra, mint az alapkatalizátoroknak. Azonban mindkét esetben a legjobb fotokatalitikus aktivitást az a kompozit mutatta, amelyik 10%-ban tartalmazott réz nanorészecskét.

A ketoprofent mindegyik fotokatalizátor bontotta, sőt a P25 alapú anyagok egy részének sikerült jobb aktivitást elérnie, mint az alapkatalizátornak. A metilnarancs bontással ellentétben a ketoprofenre a réz tartalmának a növelése csökkentette az aktivitást mind a két esetben, a legjobb fotokatalitikus aktivitással pedig azok a kompozitok rendelkeztek, amelyek 0,5% Cu-t tartalmaznak (mindkét esetben).



3. ábra: A kompozitok bomlásgörbéje metilnarancsra



4. ábra: A kompozitok bomlásgörbéje ketoprofenre

Következtetések

Az XRD és EDAX vizsgálatokból arra következtettünk hogy azon kompozitok estében, melyek több %-ban tartalmaznak rezet CuO is megjelenik a nanorészecskék mellett. A kompozitok kialakításával sikerült a gerjesztési küszöböt is eltolni a látható fény irányába. A metilnarancs bontására ugyan nem sikerült jobb fotokatalitikus aktivitást elérni a kompozit kialakítással, megfigyeltük, hogy a 10% Cu-t tartalmazó mintáknak sikerült a leginkább közel férkőzni az alapkatalizátorok aktivitásához. A ketoprofen bontásra a P25 alapú kompozitoknak sikerült jobb fotokatalitikus aktivitást elérni, mint az alapkatalizátornak. Mindkét esetben pedig a 0,5% rezet tartalmazó minták bontották le a leginkább a ketoprofen oldatot.

Köszönetnyilvánítás

Hampel Boglárka köszönetet mond a Balassi Intézet, Márton Áron Szakkollégiumának a Tehetséggondozói Szakkollégiumban való támogatásért és a Babeș-Bolyai Tudományegyetemnek a Fiatal Kutatói Kiválósági Ösztöndíjért.

Hivatkozások

[1] J. Zhao, X. Yang: Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review (Building and Environment 38 (2003) 645–654)

[2] U. I. Gaya, A. H. Abdullah: Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems (Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 9 (2008) 1–12)

[3] D. Spasiano, R. Marotta, S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Di Somma: Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial and pre-industrialized applications. A comprehensive approach (Applied Catalysis B: Environmental (2014))

[4] M. A. Behnajady, N. Modirshahla, R. Hamzavi: Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst (Journal of Hazardous Materials 133 (2006) 226-232)

[5] A. Watcharenwong, W. Chanmanee, N. R. Tacconi, C. R. Chenthamarakshan; R. Kajitvichyanukul, K. Rajeshwar: Anodic growth of nanoporous WO3 films: Morphology, photoelectrochemical response and photocatalytic activity for methylene blue and hexavalent chrome conversion (Journal of Electroanalytical Chemistry 612 (2008) 112-120)

[6] S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud: Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts (Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 581-590)

[7] M. Farbodn, N. M. Ghaffari, I. Kazeminezhad: Fabrication of single phase CuO nanowires and effect of electric field on their growth and investigation of their photocatalytic properties (Ceram. Int. (2014) 40, 517–521)

[8] W.-J. Ong, L.-L. Tan, S.-P. Chai, S.-T. Yong, A. R. Mohamed: Facet-Dependent Photocatalytic Properties of TiO2-Based Composites for Energy Conversion and Environmental Remediation (ChemSusChem (2014) 7, 690 – 719)

[9] I.M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, D. Andreeva, S. Kitova, S.G. Neophytides, P. Falaras: Characterization and photocatalytic activity of Au/TiO_2 thin films for azo-dye degradation (Journal of Catalysis (2003) 127–135)

[10] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, S. Liu: Fabrication and characterization of Ag–TiO_2 multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity (Applied Catalysis B: Environmental (2005) 211–221)

[11] L. Yu, Y. Shao, D. Li: Direct combination of hydrogen evolution from water and methane conversion in a photocatalytic system over Pt/TiO_2 (Applied Catalysis B: Environmental 204 (2017) 216–223)
[12] G. Colón, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navío: Cu-doped TiO_2 systems with improved photocatalytic activity (Applied Catalysis B: Environmental 67 (2006) 41–51)
[13] O. T. Alaoui, A. Herissan, C. L. Quoca, M. M. Zekri, S. Sorgues, H. Remita, C. Colbeau-Justin: Elaboration, charge-carrier lifetimes and activity of Pd-TiO_2 photocatalysts obtained by gamma radiolysis (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 242 (2012) 34–43)