



PROCEEDINGS OF THE

23rd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems

October 9-10, 2017

**University of Szeged, Department of Inorganic and
Analytical Chemistry**



Szeged
Hungary

Edited by:
Tünde Alapi
István Ilisz

Publisher:
University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical
Chemistry, H-6720 Szeged, Dóm tér 7, Hungary

ISBN 978-963-306-563-1

2017.
Szeged, Hungary

***The 23rd International Symposium
on Analytical and Environmental Problems***

Organized by:

SZAB Kémiai Szakbizottság Analitikai és Környezetvédelmi Munkabizottsága

Supporting Organizations

*University of Szeged, Department of Inorganic and Analytical Chemistry
Hungarian Academy of Sciences*

Symposium Chairman:

István Ilisz, PhD

Honorary Chairman:

Zoltán Galbács, PhD

Organizing Committee:

István Ilisz, PhD

associate professor

*University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry
ilisz@chem.u-szeged.hu*

Tünde Alapi, PhD

assistant professor

*University of Szeged Department of Inorganic and Analytical Chemistry
alapi@chem.u-szeged.hu*

UV- AND VISIBLE LIGHT ACTIVE PHOTOCATALYSTS IN SOLAR
HETEROGENEOUS PHOTOCATALYSIS

UV ÉS LÁTHATÓ FÉNNYEL GERJESZTHETŐ FOTOKATALIZÁTOROK A
NAPFÉNYT HASZNOSÍTÓ HETEROGÉN FOTOKATALÍZISBEN

Gábor Veréb^{a, b, *}, Tamás Gyulavári^{b, c}, Orsolya Virág^b, Krisztina Vajda^b, Zsolt Pap^{b, d},
Tünde Alapi^e, Zsuzsanna László^a, András Dombi^b, Klára Hernádi^{b, c}

^a Department of Process Engineering; Faculty of Engineering, University of Szeged; H-6725,
Moszkvai krt. 9, Szeged, Hungary

^b Research Group of Environmental Chemistry, University of Szeged; H-6720, Tisza Lajos krt.
103, Szeged, Hungary

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

^d Institute for Interdisciplinary Research on Bio-Nano-Sciences; RO-400271, Treboniu
Laurian 42, Cluj-Napoca, Romania

^e Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Institute of Chemistry, University of
Szeged; H-6720, Dóm tér 7, Szeged, Hungary
*e-mail address: verebg@mk.u-szeged.hu

Abstract

In the present study, the photocatalytic efficiencies of 2 doped and 4 non-doped TiO₂ photocatalysts were investigated in detail, applying solar- and different artificial irradiations. On one hand, in case of visible light irradiation, doped TiO₂-s and rutile TiO₂ showed much higher activity compared to Aeroxide P25. On the other hand, non-doped TiO₂-s' activity was much higher in the UV range than the investigated doped TiO₂-s'. Since the calculated apparent quantum yields were 1-2 order of magnitudes lower in the visible range, than in the UV range, therefore non-doped titanium-dioxides had higher performance in case of solar light utilization despite the 1 order of magnitude lower quantity of UV photons in the solar light.

Consequently, higher visible light activity not necessarily leads to higher performance in case of solar light irradiation. If higher solar light utilization efficiency is the aim during the development of a novel photocatalyst, UV excitability is also a crucial property, and needs to be investigated besides the red-shifted light absorbance and the high visible light activity.

Keywords: TiO₂; visible light; UV light; solar irradiation; quantum yield

1. Bevezetés

A heterogén fotokatalízis ígéretes innovatív vízkezelési módszer, mely félvezető nanorészecskéket alkalmaz, melyeket megfelelő energiájú fénnel gerjesztve (töltésszeparáció indukálta összetett gyökös folyamatokon keresztül) a szerves szennyező anyagok széles köre lebontható. A titán-dioxid (TiO₂) az egyik legszéleskörűbben vizsgált fotokatalizátor, mely számos előnyös tulajdonsága ellenére azzal a nem kívánatos tulajdonsággal rendelkezik, hogy hagyományosan csak UV fénnel gerjeszthető hatékonyan. Ugyanakkor a módszer gazdaságos üzemeltetéséhez célszerű a katalizátorok napfénnel történő gerjesztése. A napfény intenzitása azonban egy nagyságrenddel nagyobb a látható fény hullámhossztartományában (45%), mint az UV tartományban (3-6%). Ebből adódóan számtalan kutató igyekszik lecsökkenteni a

félvezető nanorészecskék gerjesztési küszöbértékét, vagyis kifejleszteni olyan TiO_2 alapú fotokatalizátorokat, melyek a (kisebb energiájú) látható fény hullámhossztartományába eső fotonokkal is hatékonyan gerjeszthetők, így elérve a hatékonyabb napfényhasznosítást.

A szakirodalomban számtalan tanulmány található, melyekben sikerrel állítottak elő látható fényvel gerjeszthető fotokatalizátorokat, ugyanakkor a tanulmányok többségében nem vizsgálták a katalizátorok hatékonyságát napfényvel történő gerjesztés esetében. Sőt, Wang és munkatársai [1] arról publikáltak, hogy a referenciaként hagyományosan elismert Aeroxide P25 fotokatalizátorhoz viszonyítva, az általuk előállított látható fényre aktív fotokatalizátor kisebb hatékonysággal bírt napfényvel történő gerjesztéskor.

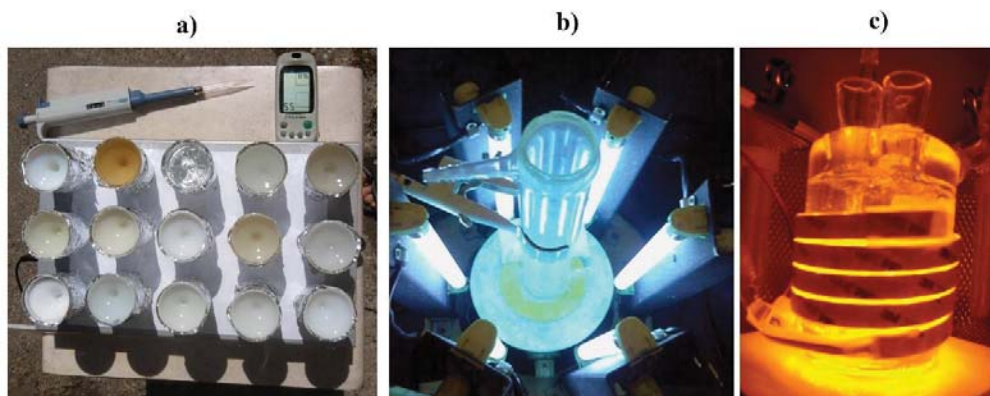
Korábbi tanulmányunkban [2] 10 különböző TiO_2 alapú fotokatalizátor látható fényvel történő gerjeszthetőségét hasonlítottuk össze, melyek közül a 3 leghatékonyabbat kiválasztva jelen tanulmányban összehasonlítottuk azok aktivitását nem adalékolt (nagyreszt anatóz kristályfázisú) titán-dioxidok (Aeroxide P25, Aldrich anatóz és egy saját fejlesztésű TiO_2) aktivitásával, napfényvel történő gerjesztés esetén (fenolt alkalmazva modellszennyezőként). A nem várt eredmények magyarázatára részletesen vizsgáltuk valamennyi fotokatalizátor aktivitásának hullámhossz szerinti függését többféle megvilágítás alkalmazásával. A vizsgálatok során 6 különböző hullámhossztartományra határoztuk meg a látszólagos kvantumhasznosítási tényezőket fenol fotokatalitikus bontása során.

2. Alkalmazott anyagok és módszerek

A vizsgált fotokatalizátorok: Aeroxide P25 (TiO_2 -P25; *Evonik Industries*) Aldrich anatóz (TiO_2 -AA), Aldrich rutil (TiO_2 -AR), ugyancsak kereskedelmi forgalomban kapható, adalékolt (látható fényvel gerjeszthető) titán-dioxid (TiO_2 -VLP7000; *Kronos Titan GmbH*), saját készítésű nitrogénnel adalékolt (látható fényvel gerjeszthető) titán-dioxid (TiO_2 -N [3]), illetve ugyancsak saját készítésű (lánghidrolízissel előállított) nem adalékolt (UV megvilágítás esetén nagy aktivitással rendelkező) titán-dioxid (TiO_2 -FH [4]). Valamennyi vizsgált fotokatalizátor részletesen jellemzésre került korábbi tanulmányainkban [2-5].

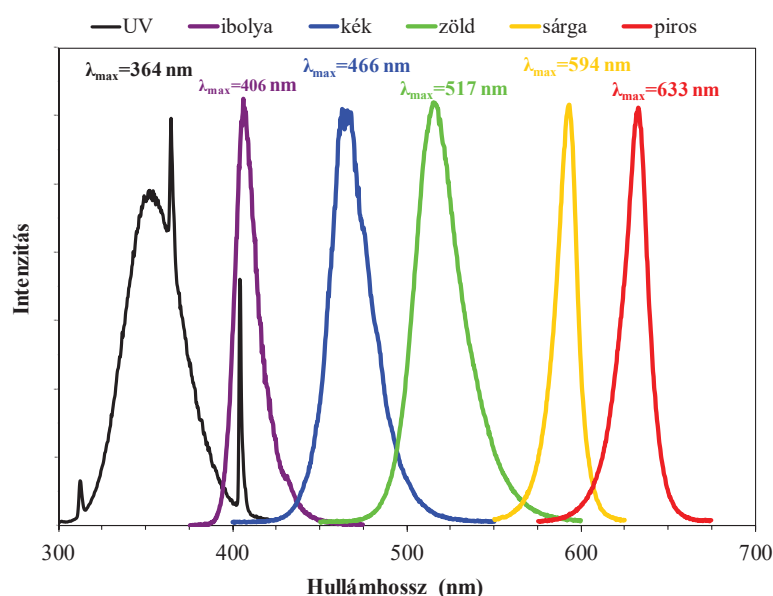
A fotokatalitikus kísérletek során 0,1 mM-os fenololdat (*Spektrum 3D*) fotokatalitikus oxidációját vizsgáltuk 1 g/L TiO_2 szuszpenziótöménységet alkalmazva ($V=100\text{mL}$). A kísérletek során vett minták fenolkoncentrációját nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával (*Agilent 1100*) mértük, és a bomlásgörbék kezdeti ($t=0$) meredekségéből (empirikus függvénnyel [5]) számítottuk a fenol kezdeti (r_0) bomlási sebességét [$\text{mol}/(\text{dm}^3 \cdot \text{s})$].

A napfényvel történő gerjesztés az **1/a ábrán** látható kísérletelrendezés szerint történt.



1. ábra Fotokatalitikus kísérletekhez használt elrendezések, reaktorok: (a) napfényvel történő gerjesztés; (b) UV fotoreaktor; (c) látható fényvel végzett kísérletekhez használt reaktor.

A fotokatalizátort tartalmazó szuszpenziókat ($V=100\text{mL}$) főzőpoharakban helyeztük el, melyeket kívülről alufóliával borítottuk annak biztosítására, hogy valamennyi főzőpoharat kizárólag felülről érje napfény, így biztosítva az egyforma fényintenzitást. Az UV fényvel történő gerjesztéshez az **1/b ábrán** látható duplafalú Pyrex reaktort alkalmaztuk, melyet 6 db UV fluoreszcens fénycsővel sugároztunk be (*Vilber-Lourmat T-6L UV-A*, 6W, $\lambda_{\text{max}} = 365\text{ nm}$). A látható fényvel történő gerjesztéshez szintén egy duplafalú (üveg)reaktort használtunk. A reaktor körül 4db hagyományos energiatakarékos kompakt fluoreszcens fénycső került elhelyezésre (*DÜWI 25920/R7S-24W*; további részletek és emissziós spektrum megtalálható korábbi közleményünkben [2]). Más kísérletek során (szűkebb hullámhossztartományok vizsgálatakor) különböző színű (ibolya, kék, zöld, sárga, piros) LED szalagokat (14.4 W; típus: *5050 SMD*; 60 db LED; $l=1\text{ m}$) tekertünk a reaktor köré (**1/c ábra**). A fényforrások emissziós spektrumát (**2. ábra**) egy *AvaSpec-ULS 2048* típusú spektrométerrel jellemeztük.



2. ábra A katalizátorok gerjesztésére használt UV fluoreszcens fénycső illetve a különböző színű LED szalagok emissziós spektrumai.

A különböző megvilágítások esetén a reaktortérbe érkező fotonok számát (a fotonfluxust) vas-oxalát aktinometriával (*Fischer* [6]) határoztuk meg. A vizsgálatokhoz vas-szulfátot (Reanal; analitikai tisztaság), o-phenanthrolint (Reanal; analitikai tisztaság) kálium-oxalátot (Spektrum 3D; 99.5%), nátrium-acetátot (Spektrum 3D; > 99%) és kénsavat (Spektrum 3D; 95-97%) használtunk.

Az 550 nm-nél nagyobb hullámhosszúságú fény esetén a vas-oxalát aktinometria nem alkalmazható a fotonfluxus meghatározására, így a zöld, a sárga és a piros színű LED-ek esetében egy „Apogee MQ-200” típusú intenzitásmérőt („PPF meter” – *photosynthetic photon flux* – fotoszintetikus foton fluxus) alkalmaztunk, mely $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ egységben méri a fotonfluxust. A műszer érzékenysége a látható hullámhossztartományban közel konstans, ebből adódóan a mért intenzitásértékekből, illetve a kék színű LED szalagra (a vas-oxalát aktinometriával) mért fotonfluxusból aránypárokkal kiszámolható a zöld, a sárga, illetve a piros megvilágítás esetében is a reaktortérbe jutó fotonfluxus.

3. Eredmények és értékelésük

A fotokatalitikus kísérletek elvégzése előtt ellenőriztük a fenol adszorpcióját sötétben a különböző fotokatalizátorokon, és az minden esetben 1% alatt maradt. A fenol fotokatalizátor nélküli (fotolitikus) bomlása pedig UV megvilágítás esetében sem haladta meg a 2%-ot (120 perc alatt), míg a többi megvilágítás esetén 1% alatti volt a koncentráció csökkenése.

3.1. Energiatakarékos (látható fényt sugárzó) fénycsövekkel végzett kísérletek

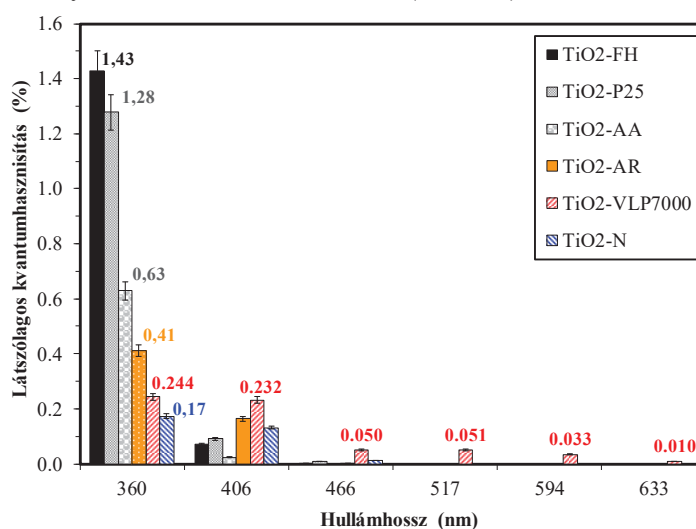
Az Aldrich anatáz ($\text{TiO}_2\text{-AA}$) igen csekély <5%-os, az Aeroxide P25 ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) 17%-os, a saját készítésű $\text{TiO}_2\text{-N}$ fotokatalizátor 26%-os, Az Aldrich rutil ($\text{TiO}_2\text{-AR}$) 37%-os, míg a $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$ fotokatalizátor kiemelkedő 94%-os csökkenést eredményezett a fenol koncentrációjában (a 4 órás megvilágítások végére). Figyelembe véve, hogy a napfény intenzitása 1 nagyságrenddel nagyobb a látható fény hullámhossztartományában, mint az UV tartományban, az várható, hogy a látható fényvel hatékonyan gerjeszthető fotokatalizátorok nagyobb bomlási sebességet fognak eredményezni napfényvel történő gerjesztéskor.

3.2. Napfényvel történő gerjesztéssel végzett kísérletek

Nem várt módon a nem adalékolt, nagyrészt anatáz fázisú titán-dioxidok ($\text{TiO}_2\text{-AA}$, $\text{TiO}_2\text{-FH}$, $\text{TiO}_2\text{-P25}$) jelentősen nagyobb hatékonysággal bontották a fenolt (87-89%-os bomlás a 90 perces kísérletek végére), mint a látható fényben leghatékonyabb $\text{TiO}_2\text{-VLP7000}$ fotokatalizátor (44%-os csökkenés). Ezen felül a látható fényben kisebb aktivitást mutató Aldrich rutil esetén is kissé nagyobb (55%-os) koncentrációcsökkenést mértünk, míg a $\text{TiO}_2\text{-N}$ fotokatalizátoron a fenolnak mindösszesen 19%-a bomlott le.

3.3. UV fénycsövekkel és különböző színű LED megvilágításokkal végzett kísérletek

A nem várt eredmények magyarázatára részletesen vizsgáltuk az egyes katalizátorok hatékonyságának hullámhossz szerinti függését, és a fenol kezdeti bomlási sebességeinek [M/s], illetve az egyes megvilágításokra meghatározott fotonfluxusoknak [M/s] az ismeretében (azok hányadosaként) kiszámítottuk a látszólagos kvantumhasznosítási tényezőket valamennyi megvilágítás és valamennyi fotokatalizátor esetében (3. ábra).



2. ábra A fenol kezdeti bomlási sebességeinek, illetve a fotonfluxusoknak a hányadosaként számított látszólagos kvantumhasznosítási tényezők különböző hullámhossztartományokban.

UV megvilágítás esetében a nem adalékolt, nagyrészt anatóz fázisú titán-dioxidok (TiO_2 -AA, TiO_2 -P25, TiO_2 -FH) jelentősen nagyobb hatékonyságot mutattak, mint a TiO_2 -AR illetve az adalékolt titán-dioxidok (TiO_2 -VLP7000 és TiO_2 -N).

A TiO_2 -FH fotokatalizátor esetén mértük a legnagyobb látszólagos kvantumhasznosítást (1.43%) UV megvilágítás esetén, illetve hasonló értéket mértünk az Aeroxide P25 fotokatalizátor esetében is (1.28%). Egyrészt a **3. ábra** alapján egyértelmű, hogy a nem adalékolt (nagyrészt anatóz kristályfázist tartalmazó) titán-dioxidok (Aeroxide P25, Aldrich anatóz illetve a TiO_2 -FH) sokkal nagyobb hatékonysággal hasznosítják az UV fotonokat, mint az adalékolt titán-dioxidok (TiO_2 -VLP7000 és TiO_2 -N). Ugyanakkor már a lila fény hullámhossztartományától jelentősen kisebb értékeket mértünk az előbbi fotokatalizátorok esetében (0.02-0.09%), mint a TiO_2 -VLP7000 (0.23%), a TiO_2 -N (0.13%) és az Aldrich rutil (0.16%) esetében. A nagyobb hullámhosszúságú megvilágítások vonatkozásában kiemelendő, hogy csak a TiO_2 -VLP7000 mutatott számottevő fotokatalitikus aktivitást, mely katalizátor a teljes vizsgált hullámhossztartományban gerjeszhető volt.

Összességében az a következtetés vonható le, hogy a nem adalékolt, nagyrészt anatóz fázisú titán-dioxidok 1-2 nagyságrenddel nagyobb látszólagos kvantumhasznosítást eredményeznek az UV tartományban, mint a vizsgált adalékolt fotokatalizátorok a látható fény hullámhossztartományában. Ez azt eredményezte, hogy a kisebb gerjesztési küszöb (a látható fényel történő hatékonyabb gerjesztés) ellenére a jelentősen kisebb UV aktivitás túlkompenzálta előbbieket előnyét, és napfényel történő gerjesztés esetén kisebb hatékonyságot eredményezett annak ellenére, hogy az UV fény intenzitása 1 nagyságrenddel kisebb a napfényben, mint a látható fény intenzitása

4. Következtetések

Látható fényel történő gerjesztés esetében természetesen nagyobb hatékonysággal alkalmazhatók a sikeresen adalékolt (illetve a rutil fázisú) titán-dioxidok, mint az anatóz fázisú, nem adalékolt titán-dioxidok, de a látható fényel történő hatékony gerjesztés nem feltétlenül eredményez nagyobb fotokatalitikus aktivitást a napfényel történő megvilágítás során. A TiO_2 -VLP7000 a teljes vizsgált UV-Vis hullámhossztartományban gerjeszhető volt, de a számított látszólagos kvantumhasznosítási értékek 1-2 nagyságrenddel kisebbek voltak, mint a nem adalékolt TiO_2 -ok UV fényel történő gerjesztése során mért értékek. Ennek következménye, hogy a nagy UV aktivitású fotokatalizátorok nagyobb hatékonyságot mutattak a napfényel történő gerjesztés során annak ellenére, hogy az UV fotonok száma 1 nagyságrenddel kisebb, mint a látható fény hullámhossztartományába eső fotonok száma.

Vagyis ha egy látható fényel is hatékonyan gerjeszhető fotokatalizátor fejlesztésének célja a hatékonyabb napfényhasznosítás, akkor az UV fényel történő gerjesztés hatékonyságának vizsgálata is szükségszerű, és nem elegendő a hatékonyabb látható fényel történő gerjesztés igazolása. Természetesen a fotokatalizátorok beltéri alkalmazás esetén (az UV fotonok hiányában) kizárólag a látható fényel való gerjeszhetőség a jelentős tulajdonság.

Köszönetnyilvánítás

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők hálásak a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított anyagi támogatásért (NKFI témaszám: K112096). A kutatáshoz szükséges infrastruktúra beszerzését részben a Svájci Alap (SH/7/2/20) biztosította.

Irodalomjegyzék

- [1] Z. Wang, W. Cai, X. Hong, X. Zhao, F. Xu, C. Cai, *Appl. Catal.*, B 57 (2005) 223-231.
- [2] G. Veréb, L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, A. Dombi, *Appl. Catal.*, B 129 (2013) 566-574.
- [3] Z. Pap, L. Baia, K. Mogyorósi, A. Dombi, A. Oszko, V. Danciu, *Catal. Comm.* 17 (2011) 1-7.
- [4] N. Balázs, D. F. Srankó, A. Dombi, P. Sipos, K. Mogyorósi, *Appl. Catal.*, B 96 (2010) 569-576.
- [5] G. Veréb, Z. Ambrus, Z. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. Mogyorósi, *Appl. Catal.*, A 417-418 (2012) 26-36.
- [6] E. Fischer, *Newsletters* 21 (1984) 33-34.