

## TiO<sub>2</sub> aktivitásának befolyásolása Au és Ag nanorészecskékkel és a keletkezett kompozitok fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

Tóth Zsejke-Réka<sup>\*1</sup>, Pap Zsolt<sup>2,3,4</sup>, Hernádi Klára<sup>1</sup>,  
Lucian Baia<sup>3,4</sup>, Kovács Gábor<sup>1,3,4</sup>

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

<sup>2</sup> Szegedi Tudományegyetem, Környezettudományi és Mű-  
szaki Intézet, Környezetkémiai Kutatócsoport  
Tisza Lajos krt. 130, Szeged, HU-6720

<sup>3</sup> Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Fizika Kar,  
Mihail Kogalniceanu utca 1, Kolozsvár; RO-400084

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

*\*tothzsejkereka@yahoo.com*

### Kivonat

Kutatócsoportunk félvezető fotokatalizátoron alapuló heterogén fotokatalízist alkalmaz, szerves szennyezők lebontásában. Esetünkben a használt félvezető TiO<sub>2</sub> volt (Evonik Aeroxide P25, Aldrich anatáz és Aldrich rutil), amely aktivitását nemesfém nanorészecskékkel növeltünk. Kísérleteink során, Au/TiO<sub>2</sub> és Ag/TiO<sub>2</sub> kompozitokat állítottunk elő, amelynek vizsgáltuk a fotokatalitikus aktivitását oxálsav és fenol bontására, illetve H<sub>2</sub> fejlesztésre. Megvizsgáltuk a kapott kompozitok morfológiáját és szerkezetét XRD, DRS, TEM és XRF segítségével. A kapott eredményekből elmondható, hogy az aktivitás függ az alkalmazott nemesfémtől, annak alakjától, a kompozitba vitel módszerétől (impregnált, *in situ*) és az alkalmazott TiO<sub>2</sub> kristályfázisaitól.

**Kulcsszavak:** fotokatalízis, nemesfémek, modell szennyezők.

## Bevezető

A 21. században a vizeink tisztításához alternatív módszerek tág spektrumát alkalmazzák. Egy ilyen folyamat a heterogén fotokatalízis, amelyhez elengedhetetlen egy félvezető fotokatalizátor jelenléte. A legismertebb és legkutatottabb félvezető a  $\text{TiO}_2$ , amelynek a kereskedelemben három ismertebb változatát (P25 [1], Aldrich anatáz (AA) és Aldrich rutil (AR)) alkalmazzuk. Előzetes kutatásainkból [2] már kiderült, hogy ha arany nanorészecskéket helyezünk  $\text{TiO}_2$  felületre, aktivitása megnövekszik. Ebben az esetben a nemesfém töltésszeparátorként vesz részt a folyamatban. Azt feltételeztük, hogyha egy kisebb fajlagos felületű nemesfém nanorészecskéket lecseréljük egy nagyobb fajlagos felületűvel, akkor akár nagyobb fotoaktivitásbeli különbségeket érhetünk el. A komplexebb morfológiájú arany nanorészecskék a nanoketrecek voltak, amelyek a szakirodalom szerint két féle módon is előállíthatóak: (1) indirekt (amelyhez nélkülözhetetlen előzetes Ag nanorészecske szintézise) [3] és (2) direkt [4] módon.

## Anyagok és módszerek

Célunk a fent említett nanorészecskék előállítása (Ag, Au –direkt, –indirekt), illetve ezek kompozitba vitele a bevezetőben említett kereskedelmi  $\text{TiO}_2$ -al. Az így kapott kompozitok szerkezeti és morfológiai tulajdonságait XRD, DRS, TEM és XRF segítségével vizsgáltuk. A fotokatalitikus aktivitás felmérésére modellszennyezők bontását használtuk, fenol illetve oxálsav, és áldozati reagens jelenlétében követtük a  $\text{H}_2$  fejlődést.

## Kísérleti rész

*a. A kompozitok előállítása:* Két szintézis módszert alkalmaztunk a kompozitok előállítására, amely a  $\text{TiO}_2$  hozzáadásának időzítésétől függ. Az *in situ* (IS) módszer esetében a  $\text{TiO}_2$ -ot az elején adjuk a rendszerhez, amíg az impregnációs (IMP) módszer esetében csak a redukálás követően kerül a rendszerbe.

*b. Arany nanorészecske előállítása:* Az indirekt nanoketrec szintéziséhez az ezüst nanorészecskék jelenléte köztes lépésként szerepel az Au nanorészecskék kialakításában (2. ábra).

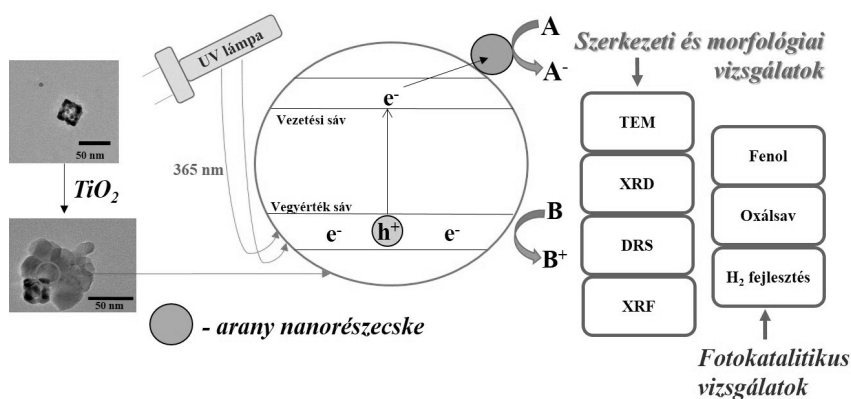
A direkt nanoketrec szintézis más köztes nanorészecske előállítása nélkül történik a 3. ábra szerint. AA és AR alapú kompozitok esetében a leválasztás nem volt sikeres, mert az Au nanoketrec nem rögzült a katalizátor felszínére és külön színes réteget alkottak a beszárítás után. Ezért ezek fotokatalitikus aktivitását lemérni nem tudtuk.

*c. TiO<sub>2</sub> típusa:* A kereskedelemről ismert három TiO<sub>2</sub>-ot használtuk, amelyek a következő szerkezeti sajátosságokkal rendelkeztek: Evonik Aeroxide P25 (89 % anatáz és 11 % rutil, az elsődleges kristályméret: ≈ 25-40 nm), Aldrich anatáz (kristályméret: ≈ 80 nm) és Aldrich rutil (kristályméret: ≈ 200 nm).

A következő táblázat (1. táblázat) a felhasznált berendezéseket, a bon-tások és a H<sub>2</sub> fejlesztés kísérleti körülményeit mutatja be.

## Eredmények

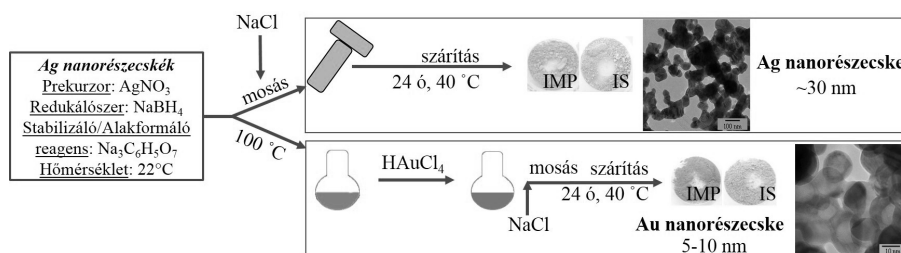
Az elkészített kompozitok *transzmissziós elektronmikroszkópiás* felvételeken megfigyelhető, hogy sikeresen előállítottunk kb. 30 nm-es ezüst nanorészecskéket (2. ábra), amelyek a rendszerhez adott NaCl hatására agglomerá-



**1. ábra:** A kutatás sematikus menete.

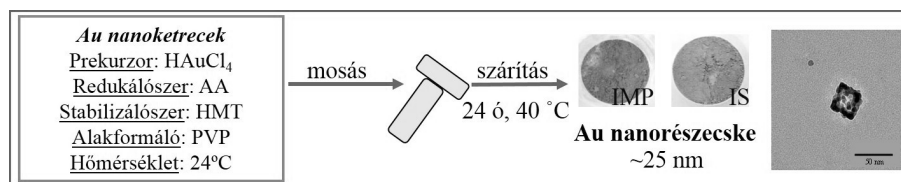
*Fig. 1. The schematic representation of the investigations.*

lódtek. Az indirekt szintézissel (2. ábra) előállított, Au nanorészecskék a „lyukasztásos” folyamat után 5-10 nm-es gömb szerkezetű nanoketrecet eredményeztek. A direkt szintézis által 25 nm-es nanoketrecet keletkez-



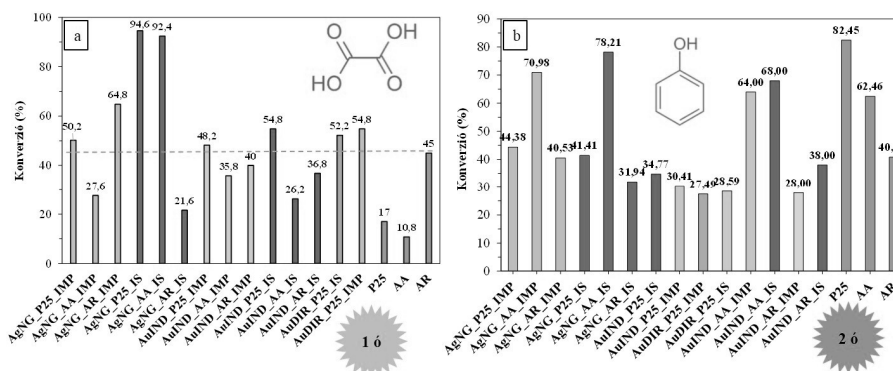
2. ábra: Az Ag nanogömbök (AgNG) és Au nanoketrecet indirekt (AuIND) előállításának sematikus ábrázolása.

Fig. 2. The schematic representation of the indirect synthesis of the Ag nanospheres (AgNG) and Au nanocages (AuIND).



3. ábra: Nanoketrecet direkt (AuDIR) előállításának folyamatábrája.

Fig. 3. The flow chart of the direct synthesis of the nanocages (AuDIR).




4. ábra: Fotokatalitikus bontási eredmények: (a) oxálsav, (b) fenol.

Fig. 4. The results of photocatalytic decomposition of: (a) oxalic acid, (b) phenol.

**1.táblázat:** A felhasznált berendezések és a kísérleti körülmények.


**Table 1.** The used apparatus and the experimental conditions.

Mérési módszer	Berendezés típus
Transzmissziós elektronmikroszkópia	FEI Technai G2 20 X-TWIN
Röntgendiffrakció	Rigaku Miniflex II
Diffúz reflexiós spektrofotometria	JASCO-V650 spektrofotométer -ILV-724 diffúz reflexiós modul
Röntgen fluoreszcens spektrometria	Horiba Jobin Yvon XGT-5000
Gázkromatográf	Hewlett Packard 5890
Folyadékkromatográf	Merck-Hitachi L-7100



*H<sub>2</sub> fejlesztés*

- 10×15 W – UV lámpa ( $\lambda_{\max} \approx 365 \text{ nm}$ )
- $C_{\text{oxidásv}} = 50 \text{ mM}$
- Szuszpenzió töménység:  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Megvilágítás ideje: 2 óra
- Térfogat: 150 mL



*Fenol és oxálsav bontások*

- 6×6 W – UV lámpa ( $\lambda_{\max} \approx 365 \text{ nm}$ )
- $C_{\text{fenol}} = 0,5 \text{ mM} / C_{\text{oxálsav}} = 5 \text{ mM}$
- Szuszpenzió töménység:  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Megvilágítás ideje: 2 óra
- Térfogat: 100 mL

tek. A *diffúz reflexiós spektrumokból* kiderül, hogy az indirekt szintézis az Ag jellemző plazmon elnyelési sávjait (*angolul: plasmonic band*) kaptuk, a „lyukasztási” folyamat végeztével az Ag-re jellemző plazmon elnyelési sávok eltűnnek és az Au-ra jellemző plazmon elnyelés sávok jelentek meg. Ez egy közvetlen bizonyítéka annak, hogy a reakció sikeres volt. Az AuIND\_IMP és AuDIR (IMP, IS) minták esetében nem figyeltünk meg plazmon elnyelési sávokat, ami egy közvetett bizonyítéka annak, hogy a reakció sikeres volt, hiszen az ketrecek plazmon elnyelési sávjai az IR tartományba nyúlnak át. A DRS spektrumokból sikeresen kiszámoltuk a tiltotsáv-szélességeket, amelyek minden esetben kisebbek voltak, mint az alapkatalizátor esetében rögzített értékek (pl. P25 - 3,17 eV; nemesfém/P25 - 2,64-2,96 eV). A *röntgendiffrakciós* mérésekből megfigyeltük, hogy az AR tartalmú minta esetében Ag nanorészecskék keletkeztek, az AA tartalmú minták esetében pedig AgO-ra jellemző reflexiókat figyeltünk meg, a P25 tartalmú kompozitok esetében pedig mindkettőre jellemző reflexiókat. Az arany tartalmú minták esetében az Au részecskék jelenlétét figyeltük meg. A *röntgen-fluoreszcens spektrometria* mérések alapján megfigyeltük, hogy az AuDIR minták esetében 100 %-os volt az aranytartalom. Az AuIND kompozitok esetében pedig az arany : ezüst arány 99 : 1 volt.

**Oxálsav** (4a. ábra) esetén egy óra eltelté után a következő eredményeket kaptuk:

- A P25 és AA tartalmú minták mindegyike aktívabbnak bizonyult, a kereskedelmi katalizátor párjához viszonyítva.
- Az AuIND és AuDIR P25-öt tartalmú minták esetében 55-48 % közötti konverzió értékeket értünk el. Az AuIND\_AA és AR tartalmú minták esetében függetlenül az alkalmazott kompozit szintézis módszertől egymáshoz közeli értékű konverziókat nyertünk (AA -26-36 %, AR-21-40 %)

- Az Ag tartalmú minták az IMP (P<sub>25</sub> - 50,2 %, 64,8 %) szintézis módszer esetében bizonyultak aktívabbnak, amíg az AgO tartalmú kompozitok esetében az IS (P<sub>25</sub> - 94,6%, 92,4 %) jelű minták teljesítettek jobban.

- Egy óra eltelte után 8 kompozit bizonyult aktívabbnak, mint a kereskedelmi AR, amely a legaktívabb kereskedelmi katalizátor az oxálsav bontások esetében, 2 óra eltelte után ez a szám 1-gyel nőtt.

**Fenol** (4b. ábra) bontása esetében 2 óra után a következőket figyeltük meg:

- Az Ag és AgO tartalmú minták esetében a következő trendet figyeltük meg, figyelembe véve az alapkatalizátorok jellegét: AA>P<sub>25</sub>>AR.

- A P<sub>25</sub> tartalmú minták esetében egyik sem bizonyult aktívabbnak, mint a kereskedelmi párjuk, amely a köztitermék adszorpciója miatt tudható be (P<sub>25</sub>-82,45 %, Ag/P<sub>25</sub>-41-45%, Au/P<sub>25</sub> -27-35 %).

- Az Ag/AA tartalmú minták esetében mindkét kompozit hatékonyabban bontotta a fenolt, mint a kereskedelmi AA, ebben az esetben a kicsi fajlagos felület miatt nem képes adszorbeálni a köztiterméket ezért a fenol bontása a kedvezményezett folyamat (AA-62 %, Ag/AA-71-78%, Au/AA-64-68%).

- AR tartalmú kompozitok esetében megközelítőleg egyforma eredményeket értünk el, mint a kereskedelmi AR (AR-40,76 %, nemesfém/AR-28-40 %).

A TiO<sub>2</sub> önmagában nem fejleszt H<sub>2</sub>, viszont, ha nemesfémeket választunk le a felületére, akkor képes H<sub>2</sub> -t fejleszteni. Nem meglepő, hogy a H<sub>2</sub> fejlesztés mértékét befolyásolja az alkalmazott nemesfém és a nemesfém alakbeli különbségei.

## Következtetés

Sikeresen előállítottunk Ag/TiO<sub>2</sub> és Au/TiO<sub>2</sub> kompozitokat, ahol 3 különböző paramétert változtattunk (alkalmazott nemesfém alakját is beleértve, a TiO<sub>2</sub> fajtája és a kompozit-szintézis módszere). A kapott kompozitokat az XRD, DRS, TEM és XRF módszerek segítségével vizsgáltuk. A kompozitok fotokatalitikus aktivitását két modellszennyező bontásában teszteltük. Fenol esetében nem sikerült meghaladni a P<sub>25</sub> aktivitását. Az AA tartalmú minták esetében nagyobb konverziókat értünk el az alapkatalizátorhoz viszonyítva. Oxálsav esetében viszont 9 olyan kompozit is volt, amely ak-

tívabbnak bizonyult a kereskedelmi katalizátoroknál. Kettő (Ag\_P25\_IS és Ag\_AA\_IS) jelenlétében 1 óra eltelte után 92 %-ot meghaladó konverziót értünk el. A fenti eredményeket figyelembe véve elmondhatjuk, hogy oxálsav bontása esetében az ezüst bizonyult aktívabbnak, amikor IS módon vittük a TiO<sub>2</sub> felületére.

### Irodalomjegyzék

- 1 . Ohtani, B.; Prieto-Mahaney, O.O; Li, D.; Abe, R., What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *Journal Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 216, 2010, 179–182.
- 2 . Pap, Zs.; Tóth, Z.R.; Danciu, V.; Baia, L.; Kovács, G., Differently shaped Au nanoparticles: a case study on the enhancement of the photocatalytic activity of commercial TiO<sub>2</sub>. *Materials*, 8, 2015, 162–180.
- 3 . Sun, Y.; Xia, Y., Mechanistic Study on the Replacement Reaction between Silver Nanostructures and Chloroauric Acid in Aqueous Medium. *Journal of American Chemical Society*, 126, 2004, 3892–3901.
- 4 . Zhang, Y.; Sun, Y.; Liu, Z.; Xu, F.; Cui, K.; Shi, Y.; Wen, Z.; Li, Z., Au nanocages for highly sensitive and selective detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 656, 2011, 23–28.

### The activity of TiO<sub>2</sub> influenced by Au and Ag nanoparticles and the obtained composites photocatalytic activity studies

#### Summary

Our research group applied heterogeneous photocatalysis for model wastewater treatment. For this purpose the presence of a semiconductor was mandatory (in our case TiO<sub>2</sub>: Evonik Aeroxide P25, Aldrich anatase, Aldrich rutile). Ag and Au nanoparticles were deposited on the surface of titania in order to enhance the photoactivity of the semiconductors. The obtained Au/TiO<sub>2</sub> and Ag/TiO<sub>2</sub> composites's catalytic efficiency was investigated in the degradation process of phenol and oxalic acid as well as the

H<sub>2</sub> production. The composites were characterized by XRD, TEM, DRS and XRF. We found that the photocatalysts' activity was dependent on the type of the noble metal, its morphology, the composites' synthesis method (impregnation, in situ) and the crystal phase of TiO<sub>2</sub>.