

Titán-dioxid fotokatalizátorok fotokatalitikus aktivitásának növelése*

GYULAVÁRI Tamás,^{a,**} VERÉB Gábor,^b PAP Zsolt^a és HERNÁDI Klára^a

^aSzegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Rerrich Béla tér 1. 6720 Szeged, Magyarország

^bSzegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Biológiai Rendszerek Műszaki Intézete, Moszkvai krt. 9. 6725 Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

Az emberiséget érintő legsürgetőbb megoldásra váró problémák közül a tiszta ivóvíz biztosítása és az annak megővését biztosító szennyvízkezelés kiemelt fontosságú. Az olyan széleskörűen használt mesterséges anyagok esetén, mint pl. a peszticidek, gyógyszermaradványok, szerves festékek és más vegyipari termékek a hagyományos vízkezelési eljárások gyakran nem alkalmazhatóak eredményesen, ezért lebontásukhoz alternatív módszerek szükségesek. Az egyik legígéretesebb módszercsalád ezen problémák megoldására a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, amelyek közül kutatómunkám során a heterogén fotokatalízissel foglalkoztam. A módszer félvezető fotokatalizátorok használatán alapszik, melyek fénybesugárzás hatására a keletkező gyökök révén különböző szerves szennyezők lebomlását idézhetik elő. Fontos kiemelni, hogy jelenleg a heterogén fotokatalízis a hagyományos vízkezelési eljárásokhoz képest általában kisebb hatékonyságú, ezért annak gyakorlati alkalmazhatósága miatt alapvető fontosságú a félvezető fotokatalitikus aktivitásának növelése.

Kutatómunkám során célul tűztük ki titán-dioxid (TiO₂) alapú fotokatalizátorok előállítását, fotokatalitikus aktivitásuk növelését különböző módszerekkel, anyagszerkezeti jellemzésüket és vízkezelésben történő alkalmazhatóságuk vizsgálatát. A fotokatalitikus aktivitást oxigénnel történő érzékenyítéssel, alakirányítással és nemesfémleválasztással növeltük, melyet követően a fotokatalitikus aktivitásokat összehasonlítottam saját készítésű és esetenként kereskedelmi forgalomban kapható referencia fotokatalizátorokkal is. Továbbá célunk volt a katalizátorhatékonyságot növelő eljárás és a megnövelt fotokatalitikus aktivitás ok-okozati viszonyait felderíteni annak érdekében, hogy meghatározzuk a fotokatalitikus aktivitás növelése szempontjából releváns tényezőket. Az eredmények jó alapot szolgálhatnak ahhoz, hogy titán-dioxidok fotokatalitikus aktivitását felületmódosítással, alakirányítással és optikai tulajdonságok javításával oly mértékben meg lehessen növelni, hogy azok eredményesen alkalmazhatóak legyenek hagyományos víz-tisztítási eljárások kiegészítéseként.

A jelenkor igényeinek megfelelően a fotokatalizátor gerjesztését célszerű lenne napfényvel megvalósítani. Azonban a tiszta titán-dioxid tiltott sávja túl széles ahhoz, hogy a látható fény tartományába eső kis energiájú fotonokkal (hatékonyan) gerjeszteni lehessen. Ezáltal csak a napfény UV-tartományába eső fotonjai hasznosulhatnak, ami a napsugárzásnak mindössze 4–5%-át teszi ki, míg a látható fény 40%-ot¹. Erre a problémára jelenthet megoldást az adalékolt („dópolt”) fotokatalizátorok előállítása. A kristályrácsba beépített heteroatomok a fotokatalitikus folyamat során keletkező elektron és lyuk csapdázása által megnövelhetik ezek élettartamát. Következésképp megnő a rendelkezésre álló hibahelyek száma, továbbá lehetővé válhat a látható fény abszorpciója is. Ebbe a csoportba sorolható az „oxigénben gazdag felületmódosítás” módszere is, mely során hidrogén-peroxid alkalmazásával titán-peroxo komplex alakítható ki, mely lehetővé teszi az oxigén *in-situ* előállítását².

A félvezetők fotokatalitikus aktivitása növelhető üreges gömb morfológia kialakításával, alakirányított szintézissel. Az üreges gömb morfológiájú félvezető oxidgömbök számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, melyek közül kiemelendő, hogy a gerjesztéshez használt fény a morfológiából adódóan csapdázódhat a gömb belsejében, ahol ennek következtében többször visszaverődhet. A fény ezáltal a gerjesztett állapot létrejöttét többször előidézheti, így megnövelve a fotokatalitikus aktivitást^{3,4}. Üreges gömb szerkezetek előállítására számos mód ismert, melyek közül a templáteltávolításos módszer a leggyakrabban alkalmazott. Templátként széngömbök eredményesen alkalmazhatóak azok környezetbarát volta, és poláris funkciós csoportokban gazdag hidrofil felületük miatt⁵.

Félvezetők fotokatalitikus aktivitása nemesfémek depozíciójával (leválasztásával) is megnövelhető. Ekkor a gerjesztett nanorészecskében a vezetési sávba került elektron migrálhat a leválasztott fémre, ahol csapdázódik, ami hatékonyabb töltésszétválást és visszaszorított rekombinációt eredményezhet^{6,7}.

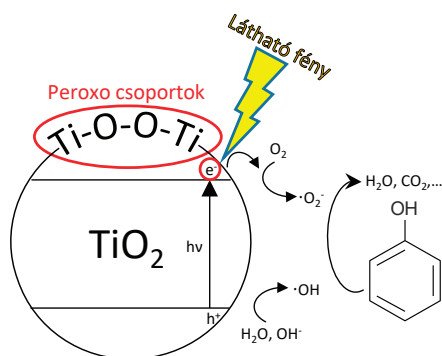
* Gyulavári Tamás azonos című PhD értekezése és az ahhoz kapcsolódó tézisfüzet alapján készült.

** Tel.: +36 62 544 626, e-mail: gyulavarit@chem.u-szeged.hu

2. Eredmények

2.1. Titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának növelése felületi peroxo-csoportok kialakításával

Nanométerű rutil fázisú titán-dioxid sorozatot állítottunk elő a szintézis során különböző mennyiségű hidrogén-peroxid alkalmazásával, melynek optimális mennyiségét $n_{\text{Ti}}:n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1:2$ -nek állapítottuk meg⁸. A többi vizsgált anyagmennyiség-arányok alkalmazása során nem alakultak ki peroxo-csoportok a TiO_2 -ok felszínén. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata során megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportokat tartalmazó minta jelentősen hatékonyabb volt a sorozat többi tagjához képest fenol modellszennyező bontásában, látható fényrel történő gerjesztés esetén, amely a kereskedelmi forgalomban kapható referenciák aktivitását is meghaladta. A kiemelkedő fotokatalitikus aktivitást a peroxo-csoportok elektronvonzó induktív effektusának és a látható fény tartományába eltolódó fényelnyelésnek az erejével magyaráztuk (1. ábra).

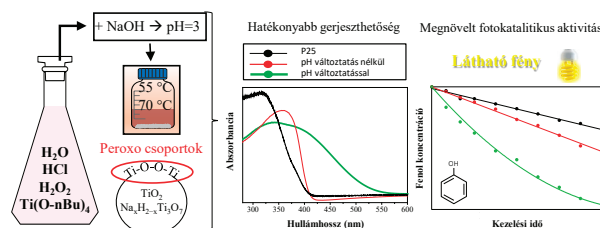


1. ábra. A peroxo-csoportok okozta aktivitásnövekedés magyarázata

A minta a kiemelkedő fotokatalitikus aktivitását három egymást követő fenolbontási teszt után is megőrizte. A diffúz reflexió (DR) spektrum első rendű deriváltjának vizsgálata során megfigyeltük, hogy a fotokatalizátorok fényelnyelésbeli sorrendje megegyezett a fotokatalitikus aktivitások sorrendjével. Ez a megfigyelés a leghatékonyabb minta esetén a peroxo-csoportok által biztosított hatékonyabb látható fényrel való gerjeszthetőséget is alátámasztotta. Röntgen fotoelektron spektroszkópiai (XPS) mérésekkel sikeresen bizonyítottuk a peroxo-csoportok kialakulását.

A peroxo-csoportok fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt hatását amorf és anatóz fázisú titán-dioxidok esetén is vizsgáltuk. A mintákat a szintézis során 3-as pH beállítás mellett állítottuk elő, mely az optikai tulajdonságok nagymértékű javulását is eredményezte⁹. Kristályosítási hőmérsékletként 55 és 70 °C-ot alkalmaztunk, mely a röntgen diffraktometriás (XRD) mérések alapján amorf, illetve túlnyomórészt anatóz fázisú (peroxo-csoportokat tartalmazó) TiO_2 -ok kialakulását eredményezte. DR mérésekkel kimutattam, hogy a fotokatalizátorok szintézise során a pH 3-ra történő emelésével azok gerjeszthetősége nagymértékben eltolódott a látható fény tartományába, melyet a tiltott sávon belüli lokalizált energiaállapotok megjelenésének

tulajdonítottuk (2. ábra). Ezek kialakulása feltételezhetően a katalizátor amorf szerkezetével és kémiai összetételével (nátrium-titanát és Ti^{3+} jelenléte) hozható összefüggésbe.



2. ábra. A peroxo-csoportok hatása a TiO_2 fényelnyelésére és fotokatalitikus aktivitására

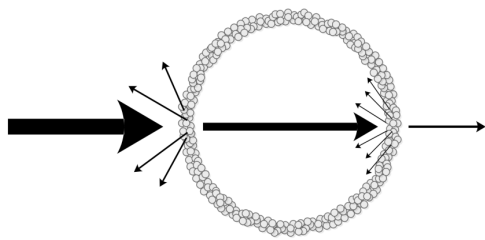
Az amorf TiO_2 esetén a nátrium-titanát jelenlétét közvetlenül DR (elektronátmenethez szükséges energiák az UV régióban), Raman (514 és 636 cm^{-1} -nél található sávok) és XPS (kötési energia 1072 eV-nál a Na1s spektrumon) mérésekkel igazoltuk. XPS mérések segítségével sikeresen kimutattuk a saját készítésű mintákban a peroxo-csoportok jelenlétét (mely az amorf minta esetén még az infravörös spektroszkópiai mérések segítségével is észlelhető volt). Ezekkel a tényezőkkel magyaráztuk a fotokatalizátorok jelentős aktivitásnövekedését, mely az amorf minta esetén meghaladta az összes vizsgált TiO_2 fotokatalitikus aktivitását. XPS mérések alapján bizonyítottuk, hogy a nagyobb kristályossági fokkal rendelkező rutil fázisú titán-dioxidok az ismételt fotokatalitikus aktivitási teszteket követően nagyobb mértékben őrizték meg a fotokatalitikus aktivitásukat, mint a kisebb kristályossági fokkal rendelkező anatóz és amorf fázisú minták. Ezzel megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportok által okozott aktivitásnövekedés megőrzéséhez a TiO_2 mintáknak bizonyos mértékű kristályossági fokkal kell rendelkezniük.

2.2. Titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának növelése üreges gömb morfológia kialakításával

Étkezési cukoroldat hidrotermális kezelésével olyan széngömböket állítottunk elő, melyek templátként eredményesen felhasználhatóak üreges gömb morfológiájú titán-dioxidok alakirányított szintéziséhez. Bizonyítottuk, hogy a széngömbök prekursor oldatának pH értéke és a hidrotermális kezelési időtartama nagymértékben befolyásolja azok tulajdonságait: a templátok mérete és hozama ezen paraméterekkel szisztematikusan változtatható¹⁰. A széngömbök szintézisekor keletkező oligoszacharidok és aromás szennyezők eltávolításához vizsgáltuk a membránszűrés és centrifugális mosás alkalmazhatóságát. Megállapítottuk, hogy a centrifugális mosással tisztított templátok felhasználásával lehetett hatékonyabb titán-dioxidokat előállítani¹¹.

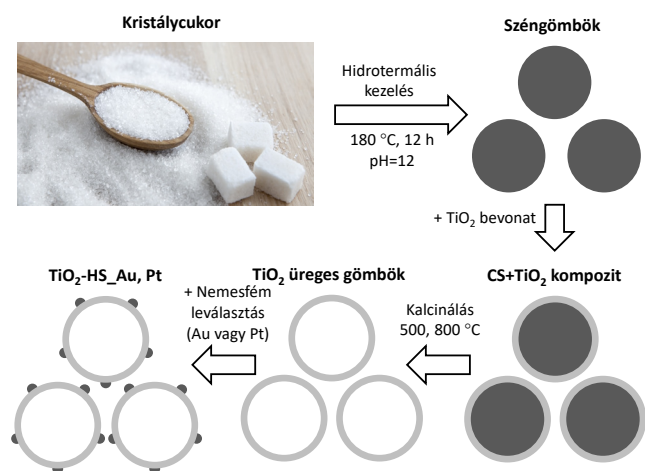
Az oxigénnel érzékenyített minta szintézismódszerét felhasználva TiO_2 bevonatot alakítottunk ki széngömb templátok felületén. Az előállított TiO_2 -széngömb kompozitok későbbi kalcinálásával TiO_2 üreges szerkezeteket hoztunk létre¹¹. A kompozitok és TiO_2 üreges szerkezetek összehasonlításakor megállapítottuk, hogy a széngömbök jelenléte

a fotokatalizátorok kristályossági fokának és fotokatalitikus aktivitásának csökkenését eredményezi. Különböző szintézisparaméterek (eltérő tisztítási módszerek, prekursor mennyiségek és kalcináló kemencék) alkalmazásával előállítottunk egy sorozat TiO_2 üreges gömb szerkezetet. A széngömbök tisztításához a centrifugálás, eltávolításukhoz pedig a statikus kemencében történő kezelés (levegőbevezetés nélkül) bizonyult a leghatékonyabbnak. A legjobb abszolút és felületre vonatkoztatott fotokatalitikus aktivitással rendelkező minta kiemelkedő hatékonyságát egyrészt a (üreges morfológiából eredő) hatékonyabb fénycsapdázással magyaráztuk (3. ábra). Másrészt azzal, hogy a felületen a sorozat többi tagjához képest a szén a legkisebb mennyiségben, a poláris $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ funkciós csoportok pedig a legnagyobb mennyiségben voltak jelen. Ezek a funkciós csoportok feltételezhetően elősegítették a fotokatalizátor felülete és a víz (a fotokatalitikus aktivitási tesztek mátrixa) közötti közvetlen érintkezést. A minta az újrahaználhatósági tesztek (három egymást követő fenolbontási kísérlet) során rendkívül stabilnak bizonyult, teljes mértékben megőrizve a fotokatalitikus aktivitását, kristályos összetételét és morfológiáját.



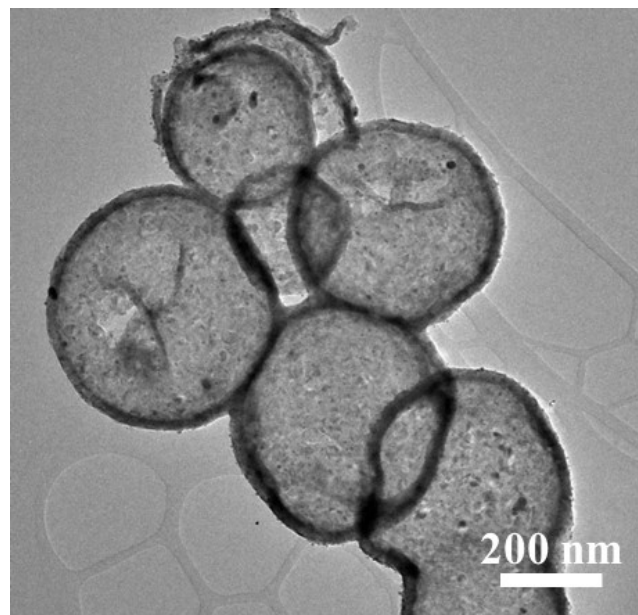
3. ábra. Ideális titán-dioxid üreges gömb szerkezet, illetve annak belsejében megvalósuló fényvisszaverődés¹⁰

Egy másik szintézismódszerrel (titán-tetrabutoxid prekursor alkalmazásával abszolút etanolos közegben) sikeresen állítottunk elő tökéletes üreges gömb morfológiájú titán-dioxidokat¹², melyek aktivitását a későbbiekben tovább növeltük nemesfém nanorészecskék leválasztásával (4. ábra).



4. ábra. Az üreges gömb morfológiájú titán-dioxidok előállításához használt szintézismódszer

A tökéletes üreges gömb morfológia kialakulását transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) felvétellel bizonyítottuk (5. ábra).



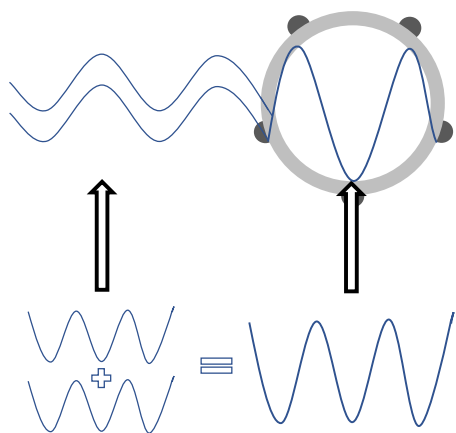
5. ábra. Az üreges gömb morfológiájú titán-dioxid mintáról készített TEM felvétel¹²

A széngömb templátok tisztításához használt oldószer (aceton vagy etanol) nem befolyásolta az előállított minták tulajdonságait. A templátok 500 °C -on történő eltávolítását követően anatóz fázisú, tökéletesen szabályos üreges gömb morfológiájú TiO_2 -ot kaptunk, míg a 800 °C -os kalcinálási hőmérséklet alkalmazása rutill fázisú, kevésbé szabályos morfológiájú TiO_2 -ot eredményezett.

2.3.A titán-dioxid üreges gömb morfológia hatékonyságának növelése a felületre leválasztott Au és Pt nemesfém nanorészecskékkel

A morfológiai szempontból legjobb tulajdonságú TiO_2 -ot felhasználtuk arany és platina nanorészecskék (0,25 tömegszázalékban történő) leválasztásához¹². Pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) és TEM mérésekkel igazoltuk, hogy a morfológia a nemesfémleválasztást követően is változatlan maradt, továbbá a nemesfém nanorészecskék egyenletesen oszlottak el az üreges TiO_2 gömbök felületén. Az üreges gömb morfológia és a nemesfémek jelenlétéből adódó fotokatalitikus aktivitásnövekedést fenol és oxálsav modellszennyezők bontásával vizsgáltuk UV és látható fényel történő gerjesztés esetén egyaránt. Referenciaként nemesfémmentes üreges, valamint tömör gömb morfológiájú referencia TiO_2 -ot alkalmaztunk. Az esetek túlnyomó részében mind az üreges gömb morfológia, mind a nemesfémek jelenléte aktivitásnövekedést eredményezett a referenciákhoz képest. A fenol UV fényel történő bontása során tapasztalt fotokatalitikus aktivitásbeli sorrendet a minták hatékonyabb fénycsapdázó tulajdonságával hoztuk összefüggésbe: a fotokatalitikus aktivitás abban a sorrendben növekedett, ahogy a minták gömbátmérőinek nagyobb

hányada esett a gerjesztő fény hullámhossza egész számú többszörösének közelébe, vagyis ahol a konstruktív interferencia fellépése nagyobb mértékben volt feltételezhető (6. ábra).



Beeső fényhullámok Konstruktív interferencia

6. ábra. Az üreges gömb morfológia okozta aktivitásnövekedés magyarázata

3. Kísérleti rész

Egy *Rigaku Miniflex II* típusú röntgendiffraktométert használtunk a kristályos összetétel vizsgálatához a következő paraméterekkel: $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0,15406$ nm; 40 kV és 30 mA; 20 – 40 ($2\theta^\circ$) régió. Az átlagos primer kristallit méretet a Scherrer-egyenlet segítségével határoztuk meg. A minták morfológiáját egy *Hitachi S-4700* típusú pásztázó elektronmikroszkóppal és egy *FEI TECNAI G² 20 X-Twin* típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. Egy *ILV-724* típusú diffúz reflexiós modulárral ellátott *Jasco-V650* spektrofotométert használtunk a diffúz reflexiós spektrumok felvételére ($\lambda = 220\text{--}800$ nm). A minták tiltottsáv-szélességét a *Kubelka-Munk* elmélet alapján határoztuk meg. A minták infravörös spektrumát egy *Bruker Equinox 55* típusú spektrométerrel rögzítettük. A spektrumokat a 400–4000 cm^{-1} tartományban vettük fel 2 cm^{-1} felbontással. A Raman spektrumokat egy *Thermo Scientific DXR* típusú mikroszkóppal vettük fel $\lambda = 532$ nm lézer fényforrást használva. Röntgen fotoelektron-spektroszkópiai méréseket egy *Specs Phoibos 150 MCD* típusú műszerrel egy félgömb analízátor és töltésemlegesítő ágyú segítségével végeztük monokromatikus Al-K α sugárzást használva (1486,6 eV) 14 kV és 20 mA paraméterek mellett. A fotokatalitikus aktivitás meghatározását egy duplafalú üvegreaktorban végeztük, mely négy darab látható fényt sugárzó energiatakarékos lámpával (*Düwi 25920/R7S*, 24W) vagy hat darab UV fényt sugárzó (*Vilber-Lourmat T-6L UV-A*, 6W) lámpával volt körülvéve. A fenol és oxálsav modellszennyezők koncentrációjának változását nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával vizsgáltuk egy *Hitachi* típusú berendezéssel, mely egy *Merck Hitachi L-7100* típusú alacsony nyomású pumpából és egy *Merck-Hitachi L-4250* típusú UV-látható detektorból állt.

4. Összefoglalás

Sikeresen alkalmaztuk az „oxigénben gazdag felületmódosítás” módszerét rutil fázisú titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának növelésére. Megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportok kialakulásához $n_{\text{T}}:n_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1:2$ anyagmennyiség arányt kell alkalmazni. Megállapítottuk, hogy a peroxo-csoportok megnövelték a titán-dioxid fényelnyelését a látható fény hullámhossz-tartományában és a fotokatalitikus aktivitást. A megnövekedett fotokatalitikus aktivitást a látható fény tartományába eltolódott fényelnyelés és a peroxo-csoportok elektronvonzó induktív effektusának eredőjével magyaráztuk.

Sikeresen érzékenyítettünk amorf és anatóz fázisú titán-dioxidokat is az „oxigénben gazdag felületmódosítás” módszerével. A pH megemelésével nőtt a látható fényelnyelés, a beépült peroxo-csoportok mennyisége, és a fotokatalitikus aktivitás is. Igazoltuk, hogy a peroxo-csoportokat tartalmazó titán-dioxidoknak bizonyos mértékű kristályossági fokkal rendelkezniük kell a peroxo-csoportok által okozott fotokatalitikus aktivitásnövekedés megőrzéséhez.

Sikeresen állítottunk elő széngömb templátok felhasználásával üreges titán-dioxid szerkezeteket. A morfológiát, kristályos összetételt és fotokatalitikus aktivitást nagymértékben befolyásolták a szintézis során alkalmazott paraméterek (prekursor mennyisége, a templátok tisztításának és eltávolításának módja). A leghatékonyabb minta rendelkezett a legkisebb felületi széntartalommal és a legtöbb poláris O–C=O funkciócsoporttal.

Sikeresen állítottunk elő szabályos üreges gömb morfológiájú titán-dioxidokat, melyek nagyobb fotokatalitikus aktivitással rendelkeztek a nem-üreges gömb morfológiájú referenciához képest. A megnövekedett fotokatalitikus aktivitást a minták hatékonyabb fénycsapdázó tulajdonságával hoztuk összefüggésbe. Bebizonyítottuk, hogy az üreges gömb alakú titán-dioxidok felületére is le lehet választani Au és Pt nemesfém nanorészecskéket a morfológia megőrzése mellett. Megállapítottuk, hogy a nemesfémek jelenléte jellemzően növekedést eredményezett a fotokatalitikus aktivitás vonatkozásában ezzel alátámasztva azt, hogy a két katalizátorhatékonyságot növelő módszer eredményesen alkalmazható egymás mellett a fotokatalitikus aktivitás jelentős mértékű megnöveléséhez.

Köszönetnyilvánítás

Köszönet Dr. Réti Baláznak az alakírányított szintézis kidolgozása során nyújtott segítségével. Köszönet továbbá a Környezetkémiai Kutatócsoport és az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi munkatársának a hozzájárulásukért e kutatás megvalósításához. A kutatást az NKFI-K-124212, GINOP-2.3.2-15-2016-00013, NKFI-TNN-16-123631, Campus Mundi (EFOP-3.4.2-VEKOP-15-2015-00001), és a Swiss Contribution (SH/7/2/20) pályázatok támogatták.

Hivatkozások

1. D. Wu, L. Wang, X. Song, Y. Tan, *Thin Solid Films* 540 (2013) 36–40.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.113>
2. M. Pelaez, N.T. Nolan, S.C. Pillai, M.K. Seery, P. Falaras, A.G. Kontos, P.S.M. Dunlop, J.W.J. Hamilton, J.A. Byrne, K. O’Shea, M.H. Entezari, D.D. Dionysiou, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 331–349.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>
3. Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. Sunada, S. Bandow, S. Iijima, *Langmuir* 24(2) (2008) 547–50.
<https://doi.org/10.1021/la702157r>
4. H. Li, Z. Bian, J. Zhu, D. Zhang, G. Li, Y. Huo, H. Li, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* 129(27) (2007) 8406–7.
<https://doi.org/10.1021/ja072191c>
5. M. Zheng, J. Cao, X. Chang, J. Wang, J. Liu, X. Ma, *Mater. Lett.* 60(24) (2006) 2991–2993.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.02.030>
6. K. Mogyorósi, Á. Kmettykó, N. Czirbus, G. Veréb, P. Sipos, A. Dombi, *React. Kinet. Catal. Lett.* 98(2) (2009) 215–225.
<https://doi.org/10.1007/s11444-009-0052-y>
7. S. Semlali, T. Pigot, D. Flahaut, J. Allouche, S. Lacombe, L. Nicole, *Appl. Catal. B Environ.* 150–151 (2014) 656–662.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.042>
8. T. Gyulavári, Z. Pap, G. Kovács, L. Baia, M. Todea, K. Hernádi, G. Veréb, *Catal. Today* 284 (2017) 129–136.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.012>
9. T. Gyulavári, G. Veréb, Z. Pap, A. Dombi, K. Hernádi, *Catal. Today* 313 (2018) 231–238.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.027>
10. B. Réti, G. I. Kiss, T. Gyulavári, K. Baan, K. Magyar, K. Hernádi, *Catal. Today* 284 (2017) 160–168.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.038>
11. T. Gyulavári, G. Veréb, Z. Pap, B. Reti, K. Baan, M. Todea, K. Magyar, I.M. Szilagy, K. Hernadi, *Materials* 12(16) (2019).
<https://doi.org/10.3390/ma12162537>
12. T. Gyulavári, K. Kovács, Z. Kovács, E. Bárdos, G. Kovács, K. Baán, K. Magyar, G. Veréb, Z. Pap, K. Hernadi, *Appl. Surf. Sci.* 534 (2020) 147327.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147327>

Enhancement of photocatalytic activity of titanium dioxide-based photocatalysts

Among humanity’s most pressing problems to be solved, the supply of clean drinking water and wastewater treatment are of utmost importance. Due to the extensive usage of materials such as pesticides, pharmaceuticals, organic dyes, and other chemical products ordinary water treatment techniques cannot be applied in numerous cases, thus alternative methods are required. Advanced oxidation processes (AOP) are one of the most promising techniques to solve these problems, from which we focused on heterogeneous photocatalysis. It is based on the application of a semiconductor photocatalyst, which can be activated by light to initiate the degradation of various organic pollutants. It is important to highlight that the efficiency of heterogeneous photocatalysis is inferior to ordinary water treatment methods in most cases, thus for its practical application, it is imperative to enhance the photocatalytic activity of the semiconductors.

Our aim was to synthesize titanium dioxide (TiO₂) based photocatalysts, enhance their photocatalytic activity by applying various methods, examine their morpho-structural properties, and investigate their applicability for water treatment purposes. We set out to increase the photocatalytic activity *via* oxygen-rich modification, morphological modification, and noble metal deposition, and to compare their photocatalytic activity with homemade references and commercial titanium dioxides in some cases. Furthermore, our goal was to determine the cause of the increased efficiency and reveal the causal relationship between the applied technique and enhanced photocatalytic activity to better understand those phenomena which are relevant in this regard. Our results may provide a good basis for the enhancement of photocatalytic activity *via* modifying the surface, morphology, and optical properties of titanium dioxides, increasing their efficiency to the level that can make them suitable to be used together with conventional water purification methods.

According to current needs, it would be plausible to use the Sun as a light source for the excitation of photocatalysts. However, the band gap of pristine titanium dioxide is too wide to be excited efficiently by low-energy photons in the visible light range.

Consequently, only UV photons in the sunlight can be utilized, which accounts for only 4–5% of the Sun’s radiation, compared to visible light which accounts for 40%. Producing doped photocatalysts could be a solution to this problem. These doped atoms incorporated in the crystal lattice can trap photogenerated electrons and holes. This can result in an increased lifetime, an increased number of defect sites, and the absorption of visible light. This method includes “oxygen-rich surface modification”, in which hydrogen peroxide is used to form titanium peroxo complexes that enable the *in-situ* generation of oxygen.

The photocatalytic activity of semiconductors can be enhanced by producing photocatalyst hollow spheres *via* shape-controlled synthesis. Hollow spherical semiconductor oxide spheres have numerous beneficial properties, most notably that the light used for excitation can be trapped inside the spheres due to the morphology. This can result in multiple reflections, better excitation, and hence, enhanced photocatalytic activity. There are several ways to produce hollow structures, of which the template removal method is the most common one. Carbon spheres can be effectively used as templates due to their environmental friendliness and hydrophilic surface rich in polar functional groups.

The photocatalytic activity of semiconductors can also be enhanced by the deposition of noble metals. As a result, the electron in the conduction band of the excited nanoparticle can migrate to the deposited noble metal and get trapped, resulting in more efficient charge separation and reduced recombination of charge carriers.

The method of oxygen-rich modification was successfully applied to enhance the photocatalytic activity of rutile phase titanium dioxide. Peroxo groups enhanced the visible light absorption and photocatalytic activity of TiO₂. The reason for the enhanced photocatalytic activity was deduced to be the resultant effect of the enhanced visible light absorption and the electron-attracting inductive effect conveyed by the peroxo groups.

Amorphous and anatase phase titanium dioxides were successfully sensitized as well applying the method of oxygen-rich modification. Increasing the pH resulted in increased visible light absorption, increased amount of anchored peroxy groups, and increased photoactivity. It was shown that the peroxy group-containing titanium dioxides need to possess a certain level of crystallinity to retain the photocatalytic activity enhancement conveyed by the peroxy groups.

It was ascertained that by the hydrothermal treatment of table sugar solution such carbon spheres can be prepared that can be used effectively as templates for the shape-controlled synthesis of titanium dioxide hollow spheres. It was found that the morphology, crystalline composition, and photocatalytic activity were greatly affected by the applied synthesis conditions (precursor quantity,

template purification method, and template elimination method). The most efficient sample had the lowest carbon content on its surface and the highest amount of polar O–C=O functional groups.

Regular titanium dioxide hollow spheres were successfully synthesized, which had higher photocatalytic activity compared to that of solid spherical reference. The increased photocatalytic activity could be attributed to the enhanced light-trapping properties. It was proved that Au and Pt noble metal nanoparticles can be deposited even on the surface of hollow spherical titanium dioxides while retaining the morphology. The presence of noble metals typically resulted in the enhancement of photocatalytic activity, thus reinforcing that two photocatalytic-activity-enhancement methods can be used effectively together to significantly increase photocatalytic activity.