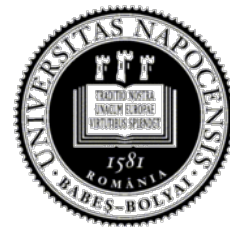




**Doktori (Ph.D.) értekezés  
Tézisfüzet**



**Gyorskalcinálású titán-dioxid fotokatalizátorok  
előállítás, jellemzése és alkalmazása  
környezetszennyező anyagok lebontásában**

**Pap Zsolt**

**Témavezetők:**

**Prof. Dr. András Dombi**

**Prof. Dr. Ionel-Cătălin Popescu**

**Dr. Károly Mogyorósi**

**Dr. Virginia Danciu**

Szegedi Tudományegyetem

Babes-Bolyai Tudományegyetem

Szeged

Kolozsvár

**Szeged**

**2011**

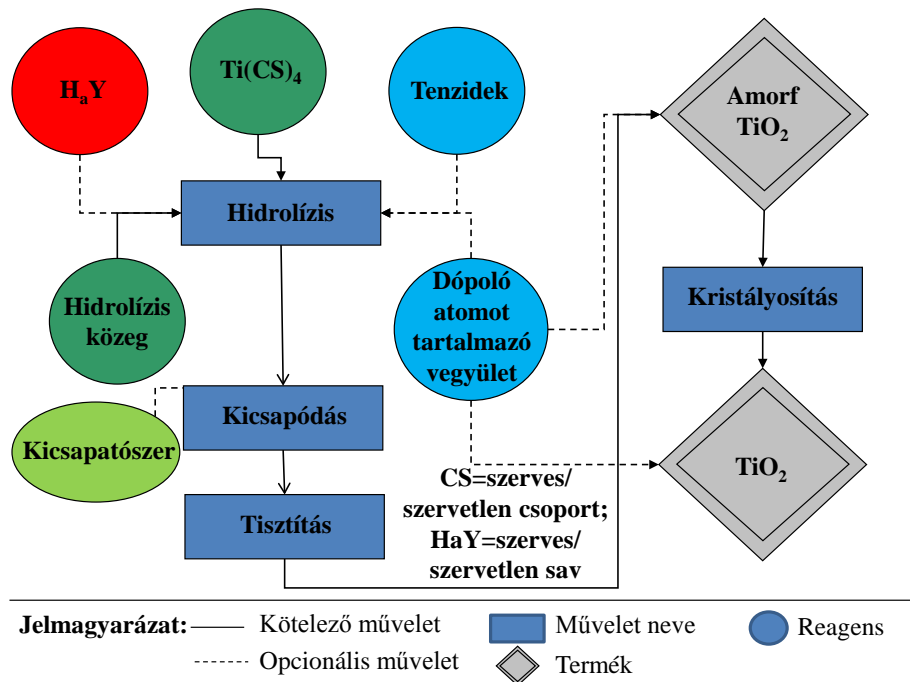
## **Tartalomjegyzék**

<b>Bevezető .....</b>	<b>3</b>
<b>Célkitűzések .....</b>	<b>5</b>
<b>Titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása gyorskalcinálással.....</b>	<b>6</b>
<b>Nitrogénnel módosított fotokatalizátorok előállítása gyors kalcinálással.....</b>	<b>6</b>
<b>Anyagok és módszerek .....</b>	<b>7</b>
<b>Eredmények és kiértékelésük, Tézispontok .....</b>	<b>9</b>
Nagy UV aktivitású titán-dioxid fotokatalizátorokkal elért eredmények.....	9
Látható fényvel gerjeszhető, gyorskalcinálással előállított, nitrogénnel módosított titán-dioxid fotokatalizátorok aktivitása .....	12
<b>Összefoglaló. Végkövetkeztetések.....</b>	<b>14</b>
<b>Irodalomjegyzék.....</b>	<b>15</b>
<b>Tudományos tevékenység .....</b>	<b>16</b>

## Bevezető

Az elmúlt évtizedek során a fotokatalízis területén megjelent közlemények száma jelentősen megnőtt. Főleg titán-dioxid, cink-oxid [1] és wolfram-trioxid [2] fotokatalizátorokra összpontosítottak a megjelent publikációk ezen a kutatóterületen.

A legígéretesebb anyagnak a titán-dioxid tűnt, a következő szempontok miatt: nagy hatékonyság, alacsony toxicitás (úgy emberre, mint egyéb élőlényekre) és hozzáférhetőség (olcsó). *Fujishima* és *Honda* [3] 1972-ben megjelent közleményében alkalmazta ezt a félvezetőt először, egy fotoelektrokémiai cellában, elektródként. Egyre többen kezdtek foglalkozni ezzel az anyaggal, aminek konkrét eredménye a különböző szintézis módszerek kidolgozása volt, melyek között megtalálható a szol-gél módszer vagy éppen a lánghidrolízis.



1. Ábra – Titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása szol-gél módszerrel

A szol-gél módszer, egyike a legelterjedtebb szintézisutaknak, melyet titán-dioxid fotokatalizátorok előállítására használnak. Maga a módszer több lépésben valósul meg, mint ahogy az 1. Ábrán is látható:

A módszer bonyolultsága a mellékelt sémán is jól látható, ami egyben nem csak hátrány, hanem előny is, ha figyelembe vesszük a rendszer rugalmasságát és egyben sokszínűségét is. A sémában szereplő műveletek közül a hőkezelés az a lépés, mely során az amorf titán-oxid-

hidroxidból kristályos titán-dioxid lesz. A hőkezelésnek négy berendezésbeli paraméterét szokták említeni, mégpedig:

- i.) Kezelési hőmérséklet
- ii.) A hőkezelés időtartama az adott hőmérsékleten
- iii.) A hőkezelési atmoszféra (alkalmazott gázok)
- iv.) A felfűtés sebessége

Az előbb felsorolt paramétereket változtatják általában ennél a szintézis módszernél. Sajnálatos módon, azonban a tudományos közlemények túlnyomó részében a fent említett paraméterekből, legalább egyet elhagynak (más kérdés, hogy szándékosan vagy nem), sőt időnként akár kettőt is. A fotokatalízissel ellentétben, érdekes módon, más kutatóterületeken a hőkezelés az egyik legfontosabbnak tartott lépés, hiszen ennek a műveletnek során válnak az anyagok kristályossá (vagy átrendeződnek egy másik rácsnak megfelelően). Szerencsére a fotokatalízis területén is jelentek meg olyan tudományos közlemények, melyek ennek a lépésnek a fontosságát tárgyalják.

*Joung* és társai [4-5] sikeresen tanulmányozták a hőkezelési idő hatását nitrogénnel módosított titán-dioxidra. Ez a közlemény számunkra két fontos kutatási tényezőt vázolt fel, mégpedig:

- i.) rövid idejű kalcinálási idők hatásának vizsgálata a titán-dioxid fotokatalizátorok aktivitására.
- ii.) a felület minőségének változása a hőkezelés során, illetve a gyorskalcinálással történő kristályosodás jelei az előállított titán-dioxid fotokatalizátorokon.

A fent említett irányelvekre támaszkodva épült fel a jelen PhD értekezésben bemutatott kutatás.

## **Célkitűzések**

A bevezetőben felvázoltak alapján, a hőkezelést, a fotokatalízis területén gyakran használják, azonban ritkán vizsgálják a különböző kalcinálási paraméterek (főleg a hőkezelés időtartama és a felfűtési sebesség) hatását az adott anyagra. Sőt, adott esetben egyes kalcinálási paramétereket fel sem tüntetnek a szerzők a tudományos közleményükben, holott ezeknek hiányában az adott kísérlet nem reprodukálható.

Ezekre a hiányosságokra alapozva, a jelen doktori (PhD) értékezés megpróbálja megvizsgálni ezeknek a paramétereknek (főleg a hőkezelés időtartama) a hatását titán-dioxid fotokatalizátorok tulajdonságaira. A fő célkitűzések pontokba szedve a következők:

- 1.)** A kalcinálás időtartamának hatása (különböző hőmérsékleten) titán-dioxid fotokatalizátorokra
  - a.)** Gyorskalcinálású fotokatalizátorok szerkezeti sajátosságai
  - b.)** Az észlelt bomlásebesség és szerkezet közötti összefüggések kutatása
  
- 2.)** Gyorskalcinálással előállított, nitrogénnel módosított, titán-dioxid fotokatalizátorok vizsgálata
  - a.)** Szerkezeti sajátosságok a gyorskalcinálással, nitrogénnel módosított  $\text{TiO}_2$ -ban
  - b.)** A nitrogén, mint módosító elem beépülésének vizsgálata, gyorskalcinálással előállított mintákban

### **Titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása gyorskalcinálással**

Az előállítás során 40 mL kevertetett, tömény, 36%-os sósavhoz, cseppenként 20 mL titán-tetrakloridot ( $\text{TiCl}_4$ ) adagoltunk. Az adagolás során a sósavat tartalmazó lombikot végig jégfürdőben tartottuk, hogy a jelentős hőtermeléssel járó reakció miatt a rendszer hőmérséklete  $5^\circ\text{C}$  alatt maradjon. A kapott oldatot ezután cseppenként, szintén kevertetés mellett, 600 mL ultraszűrt vízhez adagoltuk, majd utólag 10,4 mL jégecetet adtuk a rendszerhez. Az így kapott oldat pH-ja 1,0 körüli érték volt, majd 26%-os ammónia-oldat hozzáadásával 8,0-as értékig emeltük, mely reakció során fehér színű titán (IV)-oxid-hidroxid csapadék kiválását észleltük. A szuszpenziót 48 óráig öregítettük szobahőmérsékleten, a teljes hidrolízis biztosítása végett, majd a szárítószekrényben  $80^\circ\text{C}$ -on tartottuk 24 órán keresztül. A kapott fehér port (titán (IV)-oxid-hidroxidot), 400, 500, 550 majd  $600^\circ\text{C}$ -on különböző időtartamig (5; 7,5; 10; 12; 15; 20; 30; 60; 90; 120 és 180 percig) hőkezeltük. Az így előállított mintákat elsődlegesen etil-alkohol és víz (1:1) elegyében mostuk, majd utoljára Milli-Q vízhez hozzáadva, folyamatos keverés mellett 3 óráig UV fény megvilágítással fotokatalitikusan tisztítottuk és újból  $80^\circ\text{C}$ -on megszáritottuk.

### **Nitrogénnel módosított fotokatalizátorok előállítása gyors kalcinálással**

Nitrogénnel módosított  $\text{TiO}_2$  fotokatalizátorokat állítottunk elő szol-gél módszerrel. Különböző arányú jégecet és tömény salétromsav (70%) keverékekben hidrolizáltunk, mintánként 5 mL  $\text{TiCl}_4$ -ot, folytonos, intenzív keverés és hűtés mellett. A hidrolízis során  $\text{NO}_2$  fejlődését észleltük miközben a szol színe barnás-narancssárga színűvé változott (a mért pH érték 1 alatt volt minden szintézis esetében). Az így kapott szolt 1 óráig folyamatosan kevertettük, majd felhígítottuk 100 mL nagy tisztaságú vízzel. Továbbá ammóniát (25%) adagoltunk egészen pH ~8-9-es értékig. A hidrolízis beteljesedése végett a szuszpenziót egy napon keresztül öregítettük szobahőmérsékleten. Sárgás-fehér színű port kaptunk a szuszpenzió  $80^\circ\text{C}$ -on (24 óra) történő beszárítása után.

Az így kapott amorf anyagot *Carbolite ELF 11/6 (201)* kemencében hőkezeltük, hogy kristályos titán-dioxidot állítsunk elő. A minták felfűtése  $60^\circ\text{C}/\text{perc}$ -es sebességgel történt, illetve a minták 10 percet töltöttek majd a kiválasztott hőmérsékleteken ( $400$ ,  $500$  és  $600^\circ\text{C}$ ).

Nagy tisztaságú vízzel történő mosás és 3 órás UV kezelés követte a kalcinálást, hogy a lehető legtisztább mintákat állítsuk elő. A szintézis bonyolultsága miatt, mindegyik mintasorozatot minimum kétszer állítottuk elő.

## **Anyagok és módszerek**

Porröntgen diffraktogramokat (XRD) rögzítettünk *Rigaku* és *Shimadzu 6000* diffraktométereken a következő kísérleti paraméterek mellett:  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 0,15406$  nm, 40 kV, és 30 mA, 20 – 40° (2 $\Theta$ ) régió. Az elsődleges részecskeméretet a Scherrer féle [6] egyenlettel határoztuk meg. A katalizátorok kristályfázis szerinti összetételét az anatáz (25.3° (2 $\Theta$ ) (101)), rutil (27.5° (2 $\Theta$ ) (110)), illetve brookit (30.8° (2 $\Theta$ ) (121)) diffrakciós csúcsainak területi értékei segítségével számoltuk ki [7].

A katalizátorok diffúz reflexiós spektrumait (DRS) egy *ILV-724* jelű diffúz reflexiós modullal ellátott *Jasco-V650* diódasoros spektrofotométerrel végeztük 220 és 800 nm között, 0,5 nm-es felbontással és 100 nm/perc pásztázási sebességgel.

Nitrogén adszorpció segítségével meghatároztuk a katalizátorok fajlagos felületét. Az adszorpció/desorpció izotermák kiértékelése BET módszerrel történt. A mintákat előzetesen 100-120°C-on előkezeltük  $10^{-2}$  Torr nyomás alatt, 4 órán keresztül a víznyomok eltávolítása végett.

Termoanalitikai méréseket (TG-DTA) hajtottunk végre egy *Mettler-Toledo* jelű termoanalitikai műszeren. Minden mérés esetében a vizsgált anyagmennyiség 5 mg volt, illetve az alkalmazott fűtési sebesség 60°C/perc. Az igencsak magas felfűtési sebességet azért alkalmaztuk, hogy megfeleljen a minták során alkalmazott fűtési sebességnek, ami szintén, első lépcsőben 60°C/perc.

*Hitachi S-4700* pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk az amorf anyag és a kristályos katalizátor szerkezeti sajátosságait, valamint transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) a kristályos katalizátorok részecskeméretbeli eloszlását. A TEM felvételeket 100 kV-os gyorsítófeszültség mellett végeztük egy *Philips CM10* mikroszkópon.

Röntgen fotoelektron – spektroszkópiát (XPS) alkalmaztunk a katalizátor felületének a vizsgálatának céljából. *PHOIBOS 150 MCD 9* jelű készülékkel mértünk, melyben a gerjesztési energiaforrás egy magnézium anód  $K_{\alpha}$  sugárzása volt ( $h \cdot \nu = 1253.6$  eV). Egy teljes spektrum méréséhez öt pásztázást hajtottunk végre.

Teljes szerves széntartalom meghatározásokat (TOC) végeztünk a katalizátorok felületi szennyezettségének meghatározására. *Euroglas 1200* TOC készülékbe minden esetben 10 mg mintát mértünk. Minden mérést háromszor megismételtünk, akárcsak a kalibrációs görbéhez mért különböző koncentrációjú glükóz oldatokat

Infravörös spektrumokat (IR) rögzítettünk *Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 FT-IR* (*Harrick's Meridian SplitPea detektorral*) és *Bruker Equinox 55* spektrométerekkel KBr pasztillában (0,3 cm vastagságban). Raman spektrumok felvételéhez az utóbbi berendezéshez csatoltunk egy *FRA 106* Raman modult is. A spektrumokat 4 illetve 2  $\text{cm}^{-1}$  felbontásokban, míg a Raman spektrumokat 1  $\text{cm}^{-1}$  felbontásban (300 mW, Nd-YAG lézer) vettük fel.

A fenol, illetve monuron bomlását folyadékkromatográfiásan követtük (HPLC) egy *Agilent 1100* folyadékkromatográfyon, mely egy bináris pumpából, termosztáló egységből, gázmentesítőből és egy UV-VIS detektorból állt. A két szennyező észlelése 210 nm-en történt (20  $\mu\text{L}$ -es injektált térfogatból, 0,8 mL/perc eluens áram mellett) *Licrospher RP-18*-as jelű oszlopon. Az eluens a fenol esetében 5:9 térfogatarányban metanolból és vízből állt, valamint 1:1 acetonitril ésvíz elegyből tevődött össze a monuron esetében.

Minden fotokatalitikus bontáskísérletet egy *Heraeus* fotoreaktorban végeztük mely egy *OSRAM Power Star HCl-TC 70 W/WDL* (látható fényel-VIS végzett bontásoknál) vagy egy *TQ-150* nagynyomású higanygőz lámpával volt felszerelve (UV fényben végzett bontások esetében). A használt fotokatalizátor szuszpenziók térfogata 400 mL, melyben a fenol vagy monuron koncentrációja 0,1 mM (VIS kísérletek) vagy 0,5 mM volt (UV kísérletek). 1 M  $\text{NaNO}_2$  ( $\lambda_{\text{áteresztés}} > 400 \text{ nm}$ ) tartalmú oldatot keringettünk a reaktor hűtőköpenyében az esetleges UV fény kiszűrése végett, a látható fényben végzett kísérletek esetében. A hűtőfolyadék nagytisztaságú Milli-Q víz volt az UV-ban végzett bontásoknál. Mindkét esetben a reaktor termosztálását 25 °C-ra állítottuk, illetve a kísérletek folyamán folytonos levegőárammal (~40 L/h) biztosítottuk az oldott oxigént a szuszpenzióban. A katalizátorok fotokatalitikus teljesítményének összehasonlítását a kezdeti bomlássebesség ( $r_0$ ) segítségével végeztük, melyet az első öt adatpontra illesztett függvényből számoltunk ki.

A katalizátorok hőkezelést *Thermolyne 21100* márkájú csökemencében végeztük (fűtőtest hossza 38 cm, kvarc cső hossza 64 cm, külső/belső átmérője 5,5 illetve 4 cm).



## Eredmények és kiértékelésük. Tézispontok

### Nagy UV aktivitású titán-dioxid fotokatalizátorokkal elért eredmények

T1. A gyorskalcinált minták szerkezeti jellemzői (kristályfázis szerinti összetétel és elsődleges részecskeméret) független az alkalmazott kalcinálási időtől.

Első lépésben a kalcinálás hőmérsékletének a hatását vizsgáltuk az előállított fotokatalizátorainkon. A szakirodalomban jól ismert jelenségeket észleltük, azaz a részecskeméret és a rutil tartalom növekedését a hőmérséklettel egyidejűleg. Azonban, az adott hőmérsékleten, de különböző ideig hőkezelt minták között nem észleltünk számottevőbb különbséget (1. Táblázat), a kristályfázist és részecskeméretet illetően.

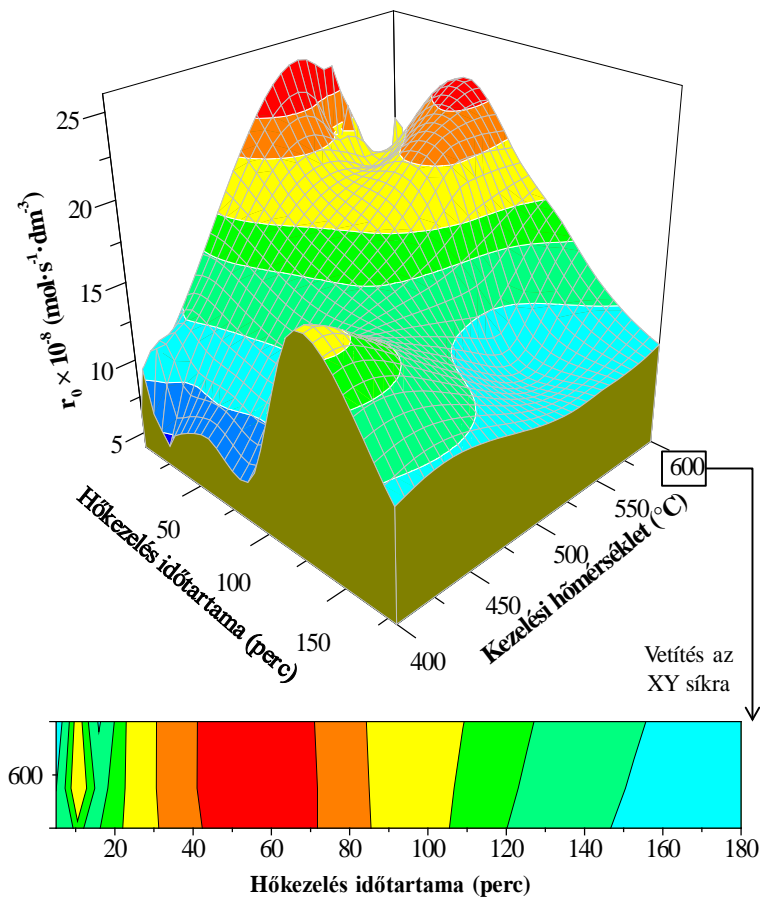
1. Táblázat – Kristályfázis szerinti összetétele, elsődleges részecskemérete és fajlagos felülete a 400, 550 és 600°C-on hőkezelt mintáknak

Minta	Anatáz (m/m%)	Rutil (m/m%)	Brookite (m/m%)	D <sub>A</sub> (nm)	D <sub>R</sub> (nm)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
RHSE-400-05	100	-	nagyon kevés	10.6	-	63.6
RHSE-400-10	100	-		12.6	-	
RHSE-400-15	100	-		12.4	-	
RHME-400-60	100	-		12.9	-	
RHLE-400-120	100	-		14.5	-	
RHSE-550-05	88.2	11.8	nagyon kevés	26.6	~85	36.0
RHSE-550-10	86.5	13.5		22.4	~86	
RHSE-550-15	84.2	15.8		30.2	~89	
RHME-550-60	85.3	14.7		29.8	~90	
RHLE-550-120	85.4	14.6		33.5	~86	
RHSE-600-05	77.8	22.2	-	38.8	~95	16.1
RHSE-600-10	82.4	17.6		41.4	~95	
RHSE-600-15	81.5	18.5		41.8	~95	
RHME-600-60	79.6	20.4		41.2	~99	
RHME-600-120	80.0	20.0		40.4	~100	
P25 B	89.0	11.0	-	26.0	~85	50.0
wSHLE-450-180	100	-	-	16.7	-	60.0

A fent említett megfigyelés kulcsfontosságú az ipari előállítás szempontjából, hiszen egy adott kristályfázis összetételt és részecskeméretet el lehet érni, akár 5 perc kalcinálással is. Ily

módon jelentős mennyiségű energiát és időt lehetne megtakarítani titán-dioxid fotokatalizátorok előállításánál

T2. A gyorskalcinált minták aktivitása mindegyik hőmérsékletsorozaton belül másképp változott. 600 °C-on 10 és 60 perc. 550 °C-on 5 perc, illetve 400 °C 120 perc elegendő volt nagy aktivitású minták előállítására.



**2. Ábra** – A kezdeti bomlásebesség ábrázolása a hőkezelési időtartam és hőmérséklet függvényében. A 600 °C-on készült mintasorozatban 10 percig kalcinált minta is nagyon aktív volt, mint, ahogy a vetített ábrarészlet is mutatja

Mint, ahogy a fenti ábra mutatja, mindegyik hőmérsékletsorozaton belül egy vagy akár két maximum is észlelhető (például a 600 °C-on készült minták esetében, ahol 10 és 60 percnél találunk aktivitás maximumokat). Ezek az eredmények, hangsúlyozzák a T2 tézispont jelentőségét, mégpedig azt, hogy a katalizátor aktivitása szempontjából, nem mindegy, hogy

mennyi ideig hőkezeltük a mintáinkat (annak ellenére, hogy a kristályfázis szerinti összetétel és a részecskeméret alig változik egy adott hőmérsékletsorozaton belül).

A klasszikus, lassú hőkezelésnek alapelve az, hogy minél hosszabb ideig tartjuk a mintát a kívánt hőmérsékleten, annál valószínűbb, hogy a kapott katalizátor felülete tisztább lesz, illetve kristályossági foka eléri a 100%-ot. Ennek jegyében, az a feltételezés élt, hogy hosszú kalcinálási idő nagy aktivitást biztosít. Azonban az általunk észlelt jelenségek, részben megcáfolják ezt az állítást.

*T3. A gyorskalcinálású fotokatalizátorok esetében a katalizátorok hidrofilitása megőrződött. A felületi OH csoportok szinte mindegyik gyorskalcinált minta felületén megtalálhatóak*

A legaktívabb mintákon nagyobb mennyiségű felületi OH csoportot sikerült kimutatnunk infravörös spektroszkópia segítségével 1635-1640  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál. Hasonlóan a gyorskalcinálású anyagokhoz, az Evonik Aeroxide P25 kereskedelmi katalizátor felületén is ugyanolyan erősségű OH jelet tapasztaltunk. A hagyományos kalcinálásban részesített anyagról, viszont teljes mértékben hiányzott a felületi OH jel. Ehhez az észleléshez társult az alacsony fenolbontóképesség és gyors kiülepedés a szuszpenzióból.

*T4. Egyes minták esetében a felületen lévő szerves vegyületek érzékenyítik a titán-dioxid felületét, melynek hatására az adott minta fényelnyelési küszöbe 5-10 nm-el eltolódik a látható tartomány felé, ami vélhetően hozzájárul a tapasztalt nagyobb aktivitáshoz.*

A felületi OH csoportok mellett, C-H kötések jelenlétét észleltük infravörös spektroszkópiával a gyorskalcinált katalizátorok mindegyikén (2854 és 2924,  $\text{cm}^{-1}$ -nél, illetve néha 2962 és 2978  $\text{cm}^{-1}$ -nél). A legintenzívebb jelet az RHSE-600-10 jelű mintánál tapasztaltuk, amely az egyike volt a legaktívabb mintáknak (Aeroxide P25 aktivitását 90%-ban közelítette meg) a 600°C-on hőkezelt sorozatból. Ennek a mintának a DRS spektrumában jól látható az említett elnyelési küszöb eltolódása. Ilyen jellegű érzékenyítést és hatékonyságnövelést tapasztaltak *Lettman* és munkatársai [8] más kísérleti körülmények között. Ahogy ez az érzékenyítő vegyület eltűnik a felszínről a kalcinálás előrehaladásával, úgy csökken az aktivitása az előállított katalizátoroknak is.

*T5. A titán-dioxid kristályrácsban található felületi oxigénatomok környezete szoros összefüggésben van a kalcinálás kivitelezésével.*

A fotokatalizátorok felületi minősége nem csak a felületen található csoportoktól/vegyületektől függ, hanem maga a titán-dioxid kristály felületi atomjainak az állapotától, kémiai környezetétől. XPS segítségével kimutattuk az infravörös spektroszkópiával is észlelt adszorbeált vizet és felületi OH csoportokat, azonban ezek mellett a rácsoxigént illetve , egy alacsonyabb kötésienergiájú oxigénformák is találtunk. Az utóbbi jelenléte csak a nagy aktivitású mintákban található meg (azaz a klasszikus módon hőkezelt katalizátorban nem találtunk ilyen jellegű oxigénformát). Ez arra utalhat, hogy szerkezeti változások következhetnek be a titán-dioxid kristályrácsában lévő felületi atomok esetében. Ilyen jellegű lehet a  $Ti^{3+}$  centrumok/ oxigén hibahelyek kialakulása.

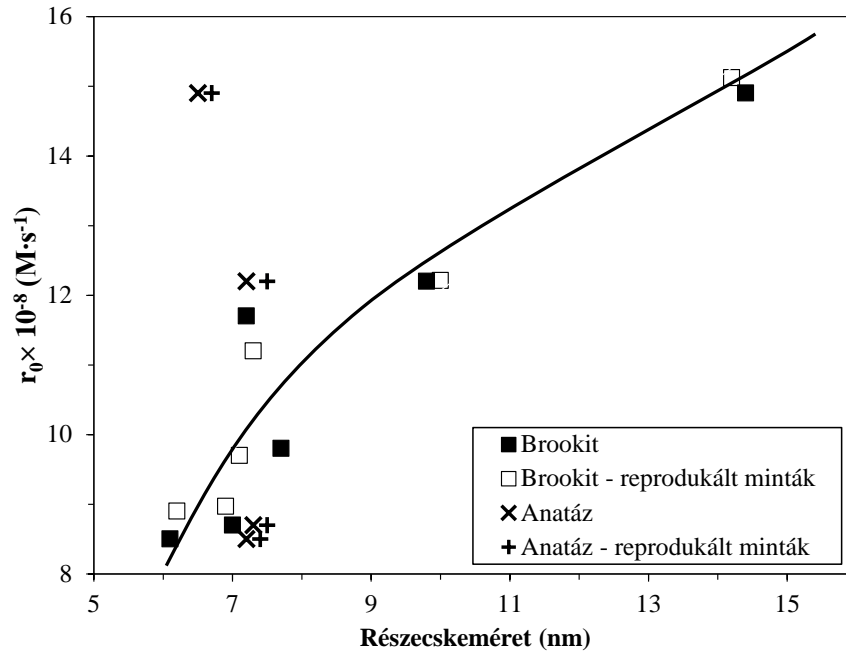
*T6. Az alacsony energiájú oxigénforma jelenléte szorosan kötődik a  $Ti^{3+}$  jelenlétéhez.*

$Ti^{3+}$  sikerült kimutatni egyetlen esetben a nagy aktivitású minták közül (RHSE-550-05). Ez a kimutatás azért vált lehetővé, mert ebben a mintában találtuk a legnagyobb mennyiségű alacsony kötésienergiájú oxigént. Amennyiben az adott oxigénforma koncentrációja csökken, a  $Ti^{3+}$  - ra vonatkozó jel eltűnik. Ez arra enged következtetni, hogy az alacsony energiájú oxigénforma és a  $Ti^{3+}$  jelenléte egy és ugyanazt a folyamatot jelzi.

### **Látható fényel gerjeszthető, gyorskalcinálással előállított, nitrogénnel módosított titán-dioxid fotokatalizátorok aktivitása**

*T7. A brookit részecskeméret egyike a legfontosabb paramétereknek a nagy, látható fényben észlelt fotokatalitikus aktivitásnak.*

Nagy aktivitású nitrogénnel módosított, gyors kalcinált mintákat állítottunk elő szol-gél módszerrel ecetsav és salétromsav különböző arányú keverékében. Ezekben a mintákban adott hőmérsékleten a brookit és anatóz tartalom/részecskeméret szinte állandó volt. A brookit kristálmérete azonban szisztematikus változott, és szoros összefüggésben van (lenti ábra) a mért látható fényben végzett fenolbontási kísérletek kezdeti reakciósebességével. A brookit részecskeméret növekedésével nagyobb bontáshatékonyságot észleltünk.



3. Ábra – A brookit elsődleges részecskemérete és a kezdeti bomlásebesség közötti összefüggés.

T8. Nitrit hidakat észleltünk mindegyik gyorskalcinált mintában. Ezen spécieszek felületi koncentrációjának csökkenésével együtt csökken a mért látható fénybeli aktivitás.

A minták nitrogéntartalma megegyezett az adott hőmérsékleten kalcinált mintáknál. Nem észleltünk különbséget a nitrogénatom beépülésének módjában sem (intersticiális nitrogén). Ez a tény arra enged következtetni, hogy a látható fénybeli aktivitásért más nitrogéntartalmú felületen lévő csoport a felelős. Infravörös spektroszkópiával azonosítottunk nitrit hidakat, melyek csak a nagy aktivitású minták felületén találhatóak meg. Ha hagyományos módon végezzük a kalcinálást akkor az említett csoportra jellemző jel eltűnik.

## **Összefoglaló. Végkövetkeztetések.**

A szakirodalomban fellelhető szol-gél módszerrel előállított fotokatalizátorok szinte mindegyikénél a kalcinálás volt az a művelet mely során az amorf titán-oxid-hidroxidot kristályos titán-dioxiddá alakították. Ennek ellenére több tudományos közleményben a hőkezelési paraméterek valamelyike hiányzik a kísérleti leírásból. A hőkezelés hőmérsékletének hatását már jó pár szakközleményben is vizsgálták, azonban a hőkezelési idő vizsgálatára nagyon kevés szakirodalom áll rendelkezésre.

Sikeresen kimutattuk, hogy egy adott hőmérsékletsorozaton belül a kalcinálási idő változásával a felület minősége is folyamatosan változik. A hőkezelés során olyan spécieszek jelennek meg, mint az  $\text{NH}_2$  csoport vagy felületi szerves vegyületek. Egyúttal érzékelhető volt a hosszú idejű kalcinálás esetén a dehidroxilálódás jelensége is.

Bebizonyítottuk, hogy 5, vagy éppen 10 perc kalcinálás elegendő ahhoz, hogy nagy aktivitású mintákat állítsunk elő. Egyes esetekben mérsékelt kalcinálási idő (60 perc) hatására részleges felületi tisztítódás játszódik le, amely szintén nagyobb katalitikus aktivitásban nyilvánulhat meg. Az alacsony hőmérsékletű hőkezelésben részesített minták alacsony UV aktivitással rendelkeztek a nagymennyiségű felületen található szerves vegyületek miatt.

Szinte mindegyik  $500^\circ\text{C}$  felett gyors hőkezelt katalizátor aktívabb volt, mint a hagyományos kalcinálással készült minta. Sajnálatos módon azonban, csak két anyag aktivitása haladta meg az Evonik Aeroxide P25 aktivitását.

Látható fényben aktív fotokatalizátorokat is sikeresen előállítottunk, melyeknél két szintézis paraméter hatását követtük. Elsősorban a hidrolízis körülményeit vizsgáltuk úgy, hogy a titán prekursorzt változó salétromsav-ecetsav tartalmú elegyben hidrolizáltattuk. A salétromsav jelenléte kulcsfontosságú volt a brookit kristályfázis és a felületi nitrit hidak szempontjából, valamint az ecetsav fontos szerepet játszott a különböző méretű brookit részecskék megjelenésében. Úgy a brookit részecskék mérete (miközben az anatóz tartalom és részecskeméret állandó volt egy adott hőmérsékleten) és a nitrit hidak is egyformán fontosnak bizonyultak egy jó látható aktivitású katalizátor előállításában.

A gyorskalcinálás előnyei ezeknél a mintáknál is egyértelműen látszanak. A hagyományosan kalcinált mintából teljes mértékben hiányoztak a nitrit hidak, ami egy drasztikus 50%-os aktivitáscsökkenést okozott.

## Irodalomjegyzék

- [1] Q. Zhang, W. Fan, L. Gao, *Appl. Catal.*, B 76 (2007) 168-173.
- [2] M. Qamar, M. A. Gondal, Z. H. Yamani, *Catal. Commun.* 10 (2009) 1980-1984.
- [3] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [4] S. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Appl. Catal.*, A 312 (2006) 20-26.
- [5] S.-K. Joung, T. Amemiya, M. Murabayashi, K. Itoh, *Chemistry - A European Journal* 12 (2006) 5526-5534.
- [6] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley & Sons: New York, 1996.
- [7] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 3481-3487.
- [8] C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W. F. Maier, *Appl. Catal.*, B 32 (2001) 215-227.

## **Tudományos tevékenység**

### **Konferenciákon való részvétel**

#### **A PhD értekezéshez kötött részvételek**

**1.) Zsolt Pap**, Virginia Danciu, András Dombi, Károly Mogyorósi

*"Activity enhancement of titania based photocatalysts by special heat treatment and nonmetal doping"*

Tudomány Hete a Dunaújvárosi Főiskolán, 9-14 November 2009, Dunaújváros, Hungary

**2.) Zsolt Pap**, Zsuzsanna Cegléd, Virginia Danciu, András Dombi, Károly Mogyorósi

*"Nitrogénnel módosított titán-dioxid előállítása, gyors kalcinálással"*

IX. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, 7-9 October 2009, Sopron, Hungary

**3.) Zsolt Pap**, Virginia Danciu, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Károly Mogyorósi

*"Activity enhancement of titania-based photocatalysts by special heat treatment"*

16<sup>th</sup> Symposium on Analytical and Environmental Problems, 28 September 2009, Szeged, Hungary

**4.) Zsolt Pap**, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Pál Sipos, Károly Mogyorósi

*"The effects of the fast heat treatment on the N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts activity and morphology"*

5<sup>th</sup> European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications, 4-8 October 2008, Palermo, Italy

**5.) Zsolt Pap**, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Sipos Pál, Károly Mogyorósi

*"A gyors kalcinálás kedvező hatása a nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok aktivitására"*

XIV Nemzetközi Vegyészkonferencia, 7-9 november, 2008, Cluj-Napoca, Romania

**6.) Zsolt Pap**, Ioana Ladiu, Károly Mogyorósi, András Dombi, Emil Indrea, Virginia Danciu



*"Synthesis of nanosized N-doped TiO<sub>2</sub> in extreme pH conditions"*

Nanotech Insight '09, 29 March - 2 April 2009, Barcelona, Spain

**7.) Zsolt Pap,** András Dombi, Károly Mogyorósi, Virginia Danciu, Lucian Baia

*"The influence of the acetic acid and nitric acid concentration on the morpho-structural properties of N-doped titania"*

SP3 - Third International Conference on Semiconductor Photochemistry, 12-16. April 2010, Glasgow, Scotland

**8.) Zsolt Pap,** Virginia Danciu, András Dombi, Károly Mogyorósi

*"The influence of rapid heat treatment on the photocatalytic activity of titania photocatalysts"*

COST Workshop - Recent Achievements In Photocatalysis: Fundamentals, Applications And Standardized Test Methods, 18-19. January 2010, Grenoble, France

**9.) Zsolt Pap,** Éva Karácsonyi, András Dombi, Károly Mogyorósi

*"Gyors kalcinálású nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata"*

DUF Tudomány Hete, 6-12 november 2010, Dunaújváros, Hungary

**10.) Zsolt Pap,** Éva Karácsonyi, Cegléd Zsuzsanna, András Dombi, Danciu Virginia, Ionel-Cătălin Popescu, Baia Lucian, Oszkó Albert, Károly Mogyorósi,

*"Dynamic changes on the surface during the calcination of rapid heat treated TiO<sub>2</sub> photocatalysts"*

Photocatalytic and Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air, Soil and Surfaces, 4-8 July 2011, Gdansk, Poland

**11.) Zsolt Pap,** Éva Karácsonyi, Ceglédi Zsuzsanna, András Dombi, Virginia Danciu, Károly Mogyorósi

*"Gyors kalcinálású titán-dioxid fotokatalizátorok fenolbontó-képessége és felületének vizsgálata"*

X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, 5-7 October 2011, Sümeg, Hungary

## **Egyéb konferenciákon való részvételek**

1.) Virginia Danciu, Mihaela Popa, **Zsolt Pap**, Lucian Baia, Monica Baia, Veronica Coşoveanu, Florin Vasiliu, Lucian Diamandescu

*“Iron doped and undoped TiO<sub>2</sub> catalysts for advanced water treatment”*

Environmental Applications of Advanced Oxidation Processes 7-9 September 2006, Chania, Greece

2.) Gábor Veréb, László Manczinger, Attila Gácsi, **Zsolt Pap**, Ákos Kmetykó, András Dombi, Károly Mogyorósi

*“Water purification and disinfection on UV and visible light irradiated doped titanium dioxide photocatalysts immobilized on ceramic papers”*

SP3 - Third International Conference on Semiconductor Photochemistry 12-16. April 2010, Glasgow, Scotland

3.) Károly Mogyorósi, Gábor Veréb, Zoltán Ambrus, **Zsolt Pap**, Ákos Kmetykó, András Dombi

*“Comparative study on different synthesis pathways for obtaining UV and visible light active bare and doped titanium dioxide photocatalysts”*

SP3 - Third International Conference on Semiconductor Photochemistry, 12-16. April 2010, Glasgow, Scotland

4.) Attila Gácsi, Veréb Gábor, **Zsolt Pap**, András Dombi, Károly Mogyorósi

*”Titán-dioxid alapú fotokatalizátorokkal kezelt kerámiapapír alkalmazása gázfázisú acetaldehid ártalmatlanítására”*

DUF Tudomány Hete, 6-12 november 2010, Dunaújváros, Hungary

5.) András Dombi, Ákos Kmetykó, Károly Mogyorósi, **Zsolt Pap**, Krisztina Vajda, Gábor Veréb

*“Titán-dioxid nanorészecskék fotokatalitikus alkalmazása vízkezelési eljárásokban”*

X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, 5-7 October 2011, Sümeg, Hungary

## Közlemények

### A fokozatszerzéshez felhasználandó közlemények

1.) **Zsolt Pap**, Virginia Danciu, Zsuzsanna Cegléd, Ákos Kukovecz, Albert Oszkó, András Dombi, Károly Mogyorósi,

*“The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation”*,

**Applied Catalysis B: Environmental 101 (2011) 461-470**

**I.F.: 4.749**

*Hivatkozások száma: 0*

2.) **Zsolt Pap**, Lucian Baia, Károly Mogyorósi, András Dombi, Albert Oszkó, Virginia Danciu,  
*“Correlating the visible light photoactivity of N doped TiO<sub>2</sub> with brookite particle size and bridged - nitro surface species”*

**Catalysis Communications Catalysis Communications 17 (2012) 1–7**

**I.F.: 2.827**

*Hivatkozások száma: 0*

3.) **Zsolt Pap**, Éva Karácsonyi, Zsuzsanna Cegléd, András Dombi, Virginia Danciu, Ionel-Cătălin Popescu, Lucian Baia, Albert Oszkó, Károly Mogyorósi,

*“Dynamic changes on the surface during the calcination of rapid heat treated TiO<sub>2</sub> photocatalysts”*

**Applied Catalysis B: Environmental; doi:10.1016/j.apcatb.2011.11.012**

**I.F.: 4.749**

*Hivatkozások száma: 0*

## **Egyéb közlemények**

1.) Éva Bajnóczi, Nándor Balázs, Károly Mogyorósi, Dávid Srankó, **Zsolt Pap**, Zoltán Ambrus, Sophie Canton, Katarina Norén, Ernő Kuzmann, Attila Vértes, Zoltán Homonnay, Oszkó Albert, Pálinkó István, Pál Sipos,

*“The influence of the local structure of Fe(III) on the photocatalytic activity of doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts—An EXAFS, XPS and Mössbauer spectroscopic study”*, **Applied Catalysis B: Environmental** **103 (2011) 232-239**

**I.F.: 4.749**

*Hivatkozások száma: 2*

## **Elfogadott közlemények**

1.) Gábor Veréb, Zoltán Ambrus, **Zsolt Pap**, Ákos Kmetykó, András Dombi, Virginia Danciu, Andrew Cheesman, Károly Mogyorósi

*“Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water”*

**Applied Catalysis A: General (Ms. No.: APCATA-D-11-00920**

**I.F.: 3.383**

## **Előkészületben lévő közlemények**

Chinese Journal of Catalysis: 1 (I.F. 0.566)

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis Letters: 1 (I.F.: 0.62)

Journal of Sol-Gel Science and Technology: 1 (I.F.: 1.393)

Journal of Materials Chemistry 1 (I.F. 5.1)

**Összesített impakt faktor:** 20,457;

**A nyilvános védés időpontjáig valószínűsített összimpakt faktor:** 20,457

**Könyv és könyvfejezetek:** -

**Bírált tudományos közlemény száma:** 9; **Bírálóként:**

Journal of Materials Chemistry (I.F. 5.1) – 9 bíráló