

Lángszintetikus úton előállított titán-dioxid katalizátorok szerkezete és fotokatalitikus aktivitása

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Balázs Nándor

Témavezetők:

Dr. Sipos Pál, Dr. Mogyorósi Károly



Szegedi Tudományegyetem | Természettudományi és
Informatikai Kar
Környezettudományi Doktori Iskola
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Szeged
2020

I. Bevezetés

Az utóbbi néhány évtized során indult robbanásszerű fejlődésnek az a tudományterület és iparág, amely a titán-dioxidot (TiO_2) mint fotokatalizátort hasznosítja. A TiO_2 -on alapuló heterogén fotokatalitikus reakciók szerves és szervetlen vegyületek folyadék-, vagy gázfázisú átalakítására egyaránt használhatóak. Ilyen irányú alkalmazásuk egyik fő célja a környezetre és egészségre ártalmas anyagok lebontása/semlegesítése. Ennek megfelelően a TiO_2 a korszerű légtisztító berendezések aktív komponensévé vált, valamint egyre több épület bel- és kültéri burkolóelemeinek öntisztuló bevonatát képezi. Várhatóan a vízkezelési technológiákban is nagyobb szerephez jut majd a közeljövőben, kiegészítve, vagy felváltva a jelenlegi oxidációs eljárásokat. Érdemes még kiemelni a fotokatalízis csíraölő hatását, amit a mikroorganizmusok sejtmembránjának oxidatív roncsolása eredményez.

A TiO_2 előállításának korszerű módszere az általunk is használt lángszintézis. Ennek lényege, hogy valamilyen folyadékfázisú, titán tartalmú anyagot (prekurzor) porlasztással vagy párologtatással bejuttatva egy kellően magas hőmérsékletű lángba, az oxidképződés és az azt követő kristályosodási folyamatok pillanatszerűen lejátsszódnak. A lángszintézis a TiO_2 ipari mennyiségű gyártására szintén alkalmas szol-gél technikához képest számos előnnyel rendelkezik. Gyors, olcsó, könnyen szabályozható, valamint a képződő TiO_2 kristályosági foka elegendően nagy, így nem igényel poszt szintetikus hőkezelést.

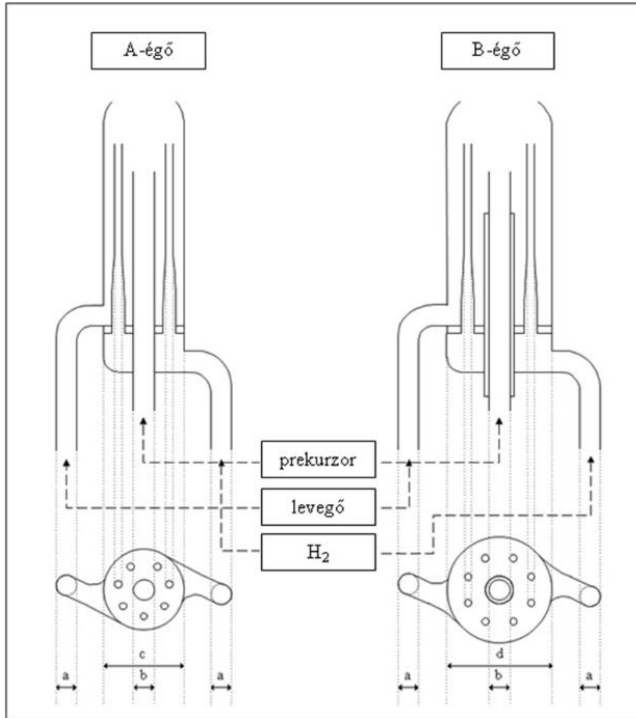
II. Célkitűzés

Jelen munka célja volt egy TiO_2 fotokatalizátorok előállítására alkalmas lángszintetikus eljárás kidolgozása, továbbá az ehhez szükséges reaktorok és azok működését segítő perifériális elemek megtervezése. Következő lépésként különböző mintasorozatokat állítottunk elő a szintézisparaméterek szisztematikus változtatásával, melyeket azután részletes anyagszerkezeti vizsgálatoknak vetettünk alá. Célunk volt ugyanis annak feltérképezése, hogy a keletkezett titán-dioxid részecskék tulajdonságai miként függenek az előállítás körülményeitől. A minták fotokatalitikus aktivitását folyadék- és gázfázisú modellreakciók

végrehajtásával határoztuk meg. Az így nyert adatok összevetése értékes információt szolgáltatott a katalizátorok közeg- és szubsztrátfüggő viselkedését illetően. Fontosnak tartottuk még mintáink működési mechanizmusának részletesebb megismerését is. Ennek érdekében vizsgáltuk a fenol vizes közegű bomlásának elsődleges termékeloszlását, valamint oxigénfogyás- és teljes szerves széntartalom-méréseket végeztünk ugyanezen reakciórendszerben. Végül mindezen eredmények birtokában megkíséreltünk összefüggést találni a katalizátorok anyagszerkezeti/kémiai sajátosságai és aktivitásai között, ezzel is hozzájárulva a TiO_2 -dal kapcsolatos katalitikus folyamatok jobb megértéséhez.

III. Alkalmazott kísérleti módszerek

A **szintézisek**hez két darab, egymástól kissé eltérő geometriájú égőfejet használtunk (ábra). A reakciótér magas hőmérsékletét biztosító lángot mindkét égőnél H_2 és levegő meghatározott összetételű elegye táplálta. A folyékony halmazállapotú prekursor (TiCl_4) gőzét levegő átbuborékoltatásával nyertük. A terméként képződő erősen savas TiO_2 szuszpenziókat desztillált vízzel szemben dializáltuk. A kísérleti elrendezés alapvetően három paraméter szabályzását tette lehetővé: a lánghőmérséklet, a prekursor tömegárama és tartózkodási ideje a lángban.



A szintézisekhez használt égőfejek metszetei és néhány geometriai adata:
 $a = 5 \text{ mm}$; $b = 3 \text{ mm}$; $c = 27 \text{ mm}$; $d = 35 \text{ mm}$

A katalizátorok fázisösszetételét és átlagos részecskeméretét **por-röntgendiffrakcióval (XRD)**, **fajlagos felületüket (SSA)** pedig **N₂-adszorpciós méréssel** határoztuk meg.

Nagy pontosságú részecskemorfológiai és méretanalízist hajtottunk végre **transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)** alkalmazásával. A megfelelő reprezentativitás érdekében mintánként 8-10 különböző területről készítettünk felvételeket, többnyire 92000-szeres nagyítással. Ez összességében több mint 800-1000 darab részecske vizsgálatát jelentette minden esetben.

A rendelkezésünkre álló képalkotó technikák közül a TEM mellett még **páztázó elektronmikroszkópiás (SEM)** és **nagyfelbontású**

transzmissziós elektronmikroszkópiás (HRTEM) elemzéseket is végeztünk. Utóbbi előnye a másik két módszerhez képest, hogy a képeken azonosíthatóvá válnak a különböző kristályfázisokra jellemző rácsperiodicitások, így meghatározható az egyes részecskék anyagi minősége.

A katalizátorszuszpenziók hidrodinamikai jellemzéséhez **dinamikus fényszórásmérést (DLS)** alkalmaztunk, mellyel lehetőség nyílt az adott rendszer izoelektromos pontjának (pH_{IEP}) és az aggregátumok hidrodinamikai átmérőinek (d_{DLS}) egyidejű meghatározására.

A TiO_2 nanorészecskék felületének kémiai minőségét **röntgen fotoelektron-spektroszkópia (XPS)** segítségével vizsgáltuk. A Ti 2p és az O 1s kötési energiákhoz rendelhető csúcsok száma és pozíciója, valamint egymáshoz viszonyított nagyságuk alapján következtettünk a TiO_2 oxidációs állapotára és a felületen lévő hidroxil(OH)-csoportok sűrűségére.

Az előállított TiO_2 minták **fotokatalitikus aktivitását** gáz- és folyadékfázisban is teszteltük. Modellvegyületként az előbbinél acetaldehidet és metanolt, utóbbinál pedig fenolt használtunk. Ezen kiindulási anyagok és köztitermékek koncentrációváltozását kromatográfiával követtük. A vizes közegű fenolbontás hatékonyságát az **oldott oxigén** és a reakcióelegyben lévő **teljes szerves széntartalom (TOC)** csökkenésének mértékével is jellemeztük.

IV. Az értekezés tézisei

VI.1. A szintézismódszerrel kapcsolatos eredmények

- A diffúziós lángreaktorok (A- és B-égő) és az ezek működését segítő perifériális eszközök stabil és jól kontrollálható szintéziskörülményeket biztosítottak, ami megmutatkozott a termékek anyagjellemezőinek és fotokatalitikus aktivitásainak megfelelő reprodukálhatóságában.
- A kísérleti adatok közvetett bizonyítékot szolgáltatottak arra vonatkozóan, hogy rutil részecskék kizárólag a már korábban létrejött anatóz klaszterekből alakulhatnak ki. Oxigén-szegény környezetben a TiO_2 kristályrácsában megjelenő oxigén-hibahelyek hatására a rutil részecskék kisebb méretű klaszterekből kezdenek el kifejlődni.

- A reakcióterén keresztülhaladó gázáramok (H_2 , levegő, $TiCl_4$ -betáplálás) kölcsönhatása miatt a keletkező anyagok sajátosságai esetenként szignifikáns eltérést mutattak a minták elméleti alapon várható tulajdonságaihoz képest. Ebben olyan tényezők szerepét sikerült azonosítanunk, mint például az égők geometriája, valamint az egyes gázáramok értéke és azok aránya.
- A $TiCl_4$ kémiai átalakulása során felszabaduló hőenergia bizonyos esetekben összemérhető a lángot létrehozó reakciók teljes entalpiájával, így az nagymértékben befolyásolhatja a reakcióter hőmérsékletének térbeli eloszlását. Következésképpen a gázfázisbeli prekuzorkoncentráció alkalmas megválasztásával jelentősen javítható a szintézisfolyamat kontrollálhatósága.
- Kimutattuk, hogy a poliéderez részecskék kialakulásának az alacsonyabb lánghőmérséklet és a kisebb reakcióterbeli tartózkodási idő kedvez.

IV.2. A részecskemorfológia hatása a fotokatalitikus aktivitásra

A gyengén adszorbeálódó modellvegyületek lebontásánál a több poliéderez részecskét tartalmazó A-égővel előállított minták (A-minták) nagyobb aktivitással rendelkeztek, mint a jellemzően gömb alakú kristallitokból álló katalizátorok. Ez az összefüggés a poliéderez részecskék nagyobb gyökgenerálási hatékonyságát valószínűsíti. A közvetlen elektronátmenettel járó oxidációs folyamatok esetén a fenti korreláció nem figyelhető meg, ezen reakciók vonatkozásában a fajlagos felület mértéke válik dominánssá.

IV.3. A TiO_2 minták felületének kémiai minősége

- A Ti^{3+} oxidációs állapot egyik vizsgált mintában sem volt kimutatható.
- Habár a kétféle felületi OH-csoport (terminális és híd/"bridging"-típusú) összesített oxigénatom-aránya nem korrelált egyik anyagtulajdonsággal sem (fázisarány, részecskeméret, részecskemorfológia), a terminális hidroxilcsoportok (O_{7H}) kizárólag a vizsgált mintabázison belül

kiemelkedő aktivitással bíró B-minták esetén voltak jelen. Az O_{T-H} csoportok nagyobb sűrűsége a $\{001\}$ orientációjú kristálylapok nagyobb felületi arányával magyarázható, amelyek az $\{101\}$ -es lapokkal kialakuló szinergikus kölcsönhatás révén hatékonyabb töltésszeparációt tesznek lehetővé.

- Összhangban az irodalomban fellelhető kutatási eredményekkel, az O_{T-H} csoportok mennyiségéből származtatható $\{001\}/\{101\}$ felületarány az aktivitás tekintetében optimummal rendelkezik.

IV.4. A TiO_2 minták hidrodinamikai viselkedése

- A vizsgált B-minták lényegesen kisebb pH_{IEP} értékeket produkáltak (2.2-4.0), mint a P25-B referenciakatalizátor (5.8). Ez az alkalmazott vizes közegű fenolbontás körülményeit figyelembe véve jelentős mértékben hozzájárulhatott mintáink nagyobb aktivitásához.
- A pH_{IEP} és d_{DLS} adatokkal összhangban a B-minták szuszpenzióinak többsége még 72 óra elteltével is kiemelkedő stabilitással bírt természetes pH-n (4.8-6.6).

IV.5. Az oldott oxigénkoncentráció mérése

Az oldott oxigén koncentrációcsökkenésének (r_{0,O_2}) fajlagos felülettel (SSA) és katalizátortartalommal normált alakja ($(r_{0,O_2}/(SSA \times c_{TiO_2}))$) megközelítőleg lineáris kapcsolatot mutatott a fenolbomlás kezdeti sebességével ($r_{0,phenol}$). Ez igazolja azon feltételezésünket, miszerint a bontási folyamat korai szakaszában a különböző köztitermékek koncentrációja jó eséllyel kellően alacsony ahhoz, hogy túlnyomórészt még a fenol-gyök kölcsönhatások domináljanak.

IV.6. Mineralizációs hatásfokvizsgálatok

A katalizátorok mineralizációs hatékonyságát illetően a kis fajlagos felület jelentős korlátozó tényező lehet, mivel meghatározza a tipikusan jól adszorbeálódó köztitermékek időegység alatt átalakuló mennyiségét. Ezt a legnagyobb aktivitással, viszont aránylag kis SSA-val rendelkező mintánk TOC adatai is alátámasztják. Ez a katalizátor azonban a vélhetően nagyobb felületi borítottság ellenére is megőrizte nagyobb fenolbontási, így módon tehát gyökgenerálási hatékonyságát a fotokatalitikus reakciók teljes időtartamában.

V. Tudományos közlemények és konferenciák

V.1. Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1. **N. Balázs**, K. Mogyorósi, D.F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos

The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition

Applied Catalysis B: Environmental 84, **2008**, 356-362.

IF: 4.853 Cit.: 79

2. **N. Balázs**, D.F. Srankó, A. Dombi, P. Sipos, K. Mogyorósi
The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 2: The key synthesis parameters influencing the particle shape and activity

Applied Catalysis B: Environmental 96, **2010**, 569-576.

IF: 4.749 Cit.: 25

3. K. Mogyorósi, **N. Balázs**, D.F. Srankó, E. Tombácz, I. Dékány, A. Oszkó, P. Sipos, A. Dombi

The effect of particle shape on the activity of nanocrystalline TiO₂ photocatalysts in phenol decomposition. Part 3: The importance of surface quality

Applied Catalysis B: Environmental 96, **2010**, 577-585.

IF: 4.749 Cit.: 39

4. **N. Balázs**, A. Gácsi, A. Pallagi, K. Mogyorósi, T. Alapi, P. Sipos, A. Dombi

Comparison of the liquid and gas phase photocatalytic activity of flame-synthesized TiO₂ catalysts: the role of surface quality

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 102, **2011**, 283-294.

IF: 0.829 Cit.: 8

V.2. Az értekezés témájához kapcsolódó előadások (E) és posztterek (P)

1.P. **N. Balázs**, P. Sipos, A. Dombi

Synthesis and characterization of various TiO₂ samples made by flame hydrolysis

EC-DNAPL-1 ECOR-3, 2006.09.11-13, Göttingen, Germany

2.P. **N. Balázs**, A. Pallagi, K. Mogyorósi, T. Alapi, A. Dombi, P. Sipos

Comparison of the liquid and gas phase photocatalytic activity of flame-synthesized TiO₂ catalysts
13th International Conference on Chemistry, 2007.11.8-10, Cluj, Romania

V.3. Az értekezés témájához nem kapcsolódó közlemények

1. N. Balázs, P. Sipos

Limitations of pH-potentiometric titration for the determination of the degree of deacetylation of chitosan

Carbohydrate Research 342, **2007**, 124-130.

IF: 1.720 Cit.: 60

2. Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, G. Wittmann, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi

Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃ in phenol decomposition

Applied Catalysis B: Environmental 81, **2008**, 27-37.

IF: 4.853 Cit.: 110

3. L. Óvári, A. Berkó, N. Balázs, Zs. Majzik, J. Kiss

Formation of Rh-Au core-shell nanoparticles on TiO₂(110) surface studied by STM and LEIS

Langmuir 26, **2010**, 2167-2175.

IF: 4.268 Cit.: 19

4. Z. Pászti, O. Hakkel, T. Keszthelyi, A. Berkó, N. Balázs, I. Bakó, L. Guzzi
Interaction of carbon monoxide with Au(111) modified by ion bombardment: a surface spectroscopy study under elevated pressure

Langmuir 26, **2010**, 16312-16324.

IF: 4.268 Cit.: 26

5. É.G. Bajnóczi, N. Balázs, K. Mogyorósi, D.F. Srankó, Z. Pap, Z. Ambrus, S.E. Canton, K. Norén, E. Kuzmann, A. Vértes, Z. Homonnay, A. Oszkó, I. Pálinkó, P. Sipos

The influence of the local structure of Fe(III) on the photocatalytic activity of doped TiO₂ photocatalysts-An EXAFS, XPS and Mössbauer spectroscopic study

Applied Catalysis B: Environmental 103, **2011**, 232-239.

IF: 5.625 Cit.: 52

6. Z. Majzik, N. Balázs, A. Berkó

Ordered SMSI decoration layer on Rh nanoparticles grown on TiO₂(110) surface

Journal of Physical Chemistry C 115, **2011**, 9535-9544.

IF: 4.805

Cit.: 9

7. Z. Majzik, **N. Balázs**, L. Robin, M. Petukhov, B. Domenichini, S. Bourgeois, A. Berkó

Tunneling induced decomposition of Mo(CO)₆ onto TiO₂(110) surface
Vacuum 86, **2012**, 623-626.

IF: 1.503

Cit.: 2

8. Z. Majzik, **N. Balázs**, A. Berkó

Thermally activated reconstruction of TiO₂(110)-(1×1) surface in the presence of potassium: An STM study
Catalysis Today 181, **2012**, 89-94.

IF: 2.980

Cit.: 3

9. P. Mutombo, **N. Balázs**, Z. Majzik, A. Berkó, V. Cháb

Theoretical study of the adsorption of rhodium on a TiO₂(110)-(1×1) surface
Applied Surface Science 258, **2012**, 4478-4482.

IF: 2.112

Cit.: 3

10. A. Berkó, **N. Balázs**, G. Kassab, L. Óvári

Segregation of K and its effects on the growth, decoration, and adsorption properties of Rh nanoparticles on TiO₂(110)
Journal of Catalysis 289, **2012**, 179-189.

IF: 5.787

Cit.: 7

V.4. Az értekezés témájához nem kapcsolódó előadások (E) és poszterek (P)

1.E. **N. Balázs**, P. Sipos

Különböző forrásokból származó kitozán minták analitikai kémiai jellemzése
XXVII. Kémiai Előadói Napok, 2004.10.25-27, Szeged

2.E. **N. Balázs**, P. Sipos

Analytical chemical characterization of chitosan samples of various origin
10th. International Conference on Chemistry, 2004.11.12-14, Cluj, Romania

3.E. **N. Balázs**, P. Sipos

Comparison of $^1\text{H-NMR}$, FT-IR spectroscopy and pH-potentiometry in the characterization of chitosan, a natural polysaccharide with wide ranging biomedical and environmental applications

7th Regional Conference on Environment and Health, 2005.06.17, Szeged, Hungary

4.E. **N. Balázs**, K. Demeestere, P. Sipos, A. Dombi, K. Hernádi

Szén nanocsövek felületére felvitt TiO_2 katalizátorok jellemzése

XXVIII. Kémiai Előadói Napok, 2005.10.24-26, Szeged, Magyarország

5.P. **N. Balázs**, K. Demeestere, K. Hernádi, B. Korbély, P. Sipos, A. Dombi

TiO_2 -dal borított szén nanocsövek fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

II. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, 2006.06.01-03, Pécs, Magyarország

6.E. I. Ilisz, T. Alapi, K. Gajdáné Schrantz, Z. Ambrus, **N. Balázs**, P. Sipos, A. Dombi

Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában

II. Kárpát-medencei Környezettudományi Konferencia, 2006.06.01-03, Pécs, Magyarország

7.E. J. Kiss, L. Óvári, **N. Balázs**, Z. Majzik, A. Berkó

Characterization of Rh-Au core-shell nanoparticles on $\text{TiO}_2(110)(1 \times 2)$ surface: LEIS and STM study

26th European Conference on Surface Science (ECOSS-26), 2009.08.30-09.04, Parma, Italy

8.P. Z. Majzik, **N. Balázs**, A. Berkó

Fabrication of Rh nanowire on $\text{TiO}_2(110)$ surface by metal deposition at high temperatures

26th European Conference on Surface Science (ECOSS-26), 2009.08.30-09.04, Parma, Italy

9.P. **N. Balázs**, L. Robin, Z. Majzik, M. Petukhov, S. Bourgeois, B.

Domenichini, A. Berkó

Nanoscale decomposition of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ on $\text{TiO}_2(110)$ surface induced and studied by STM

13th Joint Vacuum Conference (JVC-13), 2010.06.20-24, Štrbské Pleso, Slovakia

10.P. Z. Majzik, **N. Balázs**, A. Berkó

Atomically resolved STM detection of wagon-wheel-like TiO_x layer formed on Rh nanoparticles grown on $\text{TiO}_2(110)$
IVC-18, ICN&T-2010, ICSS-14, VASSCAA-5, 2010.08.23-27, Beijing, China

Publikációk, összesen:	14	a dolgozathoz kapcsolódóan:	4
Impakt faktor, összesen:	53.101	a dolgozathoz kapcsolódóan:	15.180
Hivatkozások, összesen:	442	a dolgozathoz kapcsolódóan:	151