

*Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei*

# **Hidrogénfejlesztés nemesfémekkel módosított felületű TiO<sub>2</sub> fotokatalizátorok alkalmazásával**

**Kmetykó Ákos**

Témavezetők: **Dr. Dombi András** (egyetemi tanár)  
SZTE Környeztkémiai Kutatócsoport

**Dr. Mogyorósi Károly** (tudományos munkatárs)  
SZTE Környeztkémiai Kutatócsoport

**Környezettudományi Doktori Iskola**



**Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi és Informatikai Kar  
Környeztkémiai Kutatócsoport**

**Szeged**

**2014**

# 1. Bevezetés és célkitűzések

A szennyvizekben előforduló számos szerves vegyület részleges vagy teljes lebontására megoldást jelenthetnek a  $\text{TiO}_2$  félvezető fotokatalizátorokkal végzett nagyhatékonyságú oxidációs folyamatok. Környezetvédelmi és gazdasági szempontból is előnyös lehet, ha a szennyvizek fotokatalitikus ártalmatlanítását összekapcsoljuk egyidejű  $\text{H}_2$  fejlesztéssel. További előnyt jelent, ha mindezt a természetes napsugárzás (4-5% UV és ~40% VIS komponens) segítségével lehet megvalósítani. A gerjesztéshez és a fotokatalitikus folyamatok lejátszódásához a  $\text{TiO}_2$  tiltott sáv energiájával megegyező vagy nagyobb energiájú fotonokra van szükség. Ezen fotonok hullámhossza a közeli UV-tartományba esik, ezért fontos az olyan katalizátorok felkutatása, amelyek képesek a látható fény tartományába eső fotonok hasznosítására is. A  $\text{TiO}_2$  kristályszerkezetének módosításával, illetve a katalizátor felületére leválasztott nemesfém (pl. Pt, Au, Ru vagy Rh) nanorészecskékkel a besugárzott fény hasznosítása hatékonyabbá tehető, valamint a hidrogénleválás túlfeszültsége is alacsonyabb, így a folyamat lejátszódása elősegíthető.

A  $\text{TiO}_2$ -dal történő fotokatalitikus  $\text{H}_2$  fejlődést számos tényező befolyásolhatja: a katalizátor felületére leválasztott nemesfémek anyagi minősége, a nanorészecskék mérete, a  $\text{TiO}_2$  alapkatalizátor részecskemérete, kristálmódosulata, a lebontandó szerves vegyület anyagi minősége, a hőmérséklet, és az alkalmazott fényforrás spektrális összetétele a fontosabbak. Igen sok paraméter optimalizálására van szükség ahhoz, hogy hatékony legyen a folyamat, ezentúl tanulmányozni szükséges a befolyásoló paraméterek egymásra hatását is.

Kutatásaim során megvizsgáltam az *Aeroxide P25* és a *Kronos vlp7000*  $\text{TiO}_2$  fotokatalizátorok alkalmazhatóságát  $\text{H}_2$  fejlesztésre. A katalizátorok felületére Au, illetve Pt nanorészecskéket választottam le és UV megvilágítás mellett feltérképeztem a nemesfémek hatását a fotokatalitikus folyamatokra vonatkozóan. Célom volt olyan kémiai redukciós, illetve fotoredukciós módszerek kidolgozása, amelyekkel effektíven, kis költséggel és egyszerű módon szabályozható a leválasztott nemesfém nanorészecskék mérete és eloszlása a katalizátor felületén. A kísérleti eredmények összevetésével meghatároztam a folyamat során optimális nemesfém-részecskeméretet, valamint tanulmányoztam a hidrogénfejlődés sebességének időbeli változását.

Célom volt továbbá, hogy számos, a kereskedelmi forgalomban is kapható  $\text{TiO}_2$  katalizátor összehasonlításával felkutassam a 400 nm hullámhosszúság feletti fotonokkal is effektíven gerjeszthető, valamint látható (VIS) megvilágítás mellett  $\text{H}_2$  előállításra is jó hatékonysággal alkalmazható katalizátorokat. Ezen fotokatalizátor felületére nemesfém nanorészecskék önmagukban történő, illetve kombinált leválasztásával felderítettem a legnagyobb  $\text{H}_2$  fejlődési értékeket biztosító katalizátort. A reakciókörülmények közül a szerves segédreagens anyagi minőségének és a reakció hőmérsékletének hatását jártam körbe.

## 2. Módszerek

### 2.1. A fotokatalitikus aktivitások jellemzéséhez használt reaktor

A fotokatalizátorok aktivitásának jellemzésére az 1 g/l töménységű katalizátor-szuszpenziót Pyrex üvegből készült saját tervezésű reaktorba töltöttem. Az állandó 25 °C-os hőmérsékletet UV megvilágítás esetén desztillált víz, látható fényű megvilágítás esetén pedig az UV sugárzást kiszűrő 1 M töménységű NaNO<sub>2</sub> oldat keringetése biztosította. A kísérletek során képződő gázelegyet a többnyire 50 ml/perc sebességgel a reaktor aljára bevezetett N<sub>2</sub> gáz átbuborékolásával, tefloncsövön keresztül vezettem *Hewlett Packard 5890 Type II* típusú gázkromatográfba, amely 5 Å átmérőjű molekulaszita oszloppal, 2 ml-es mintaadagoló hurokkal és hővezetőképességi (TCD) detektorral volt felszerelve. A kísérletek alatt a megvilágításhoz 10 db, egyenként 15 W elektromos teljesítményű fénycsövet (*LightTech*) használtam, amelyek kívülről vették körbe a reaktort. UV besugárzás esetén a lámpák által emittált fény maximuma  $\lambda_{\max} = 365$  nm, míg VIS lámpák esetén  $\lambda_{\max} = 425$  nm hullámhosszúságnál volt.

### 2.2. Teljes szerves széntartalom (TOC) meghatározása

A reakcióközeggől vett szuszpenziótartalmú mintákat centrifugálás és szűrés nélkül injektáltam az *Analytik Jena multi N/C 3100* típusú készülék mintaadagolójába. A mérések során az oldatfázisban és a TiO<sub>2</sub> felületén megkötődött szerves széntartalmat így együttesen határoztam meg.

### 2.3. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

A fotokatalitikus kísérletek során az elbomlatlan szerves segédanyag analitikai elemzésére egy *Merck Hitachi L-4250 UV-VIS* detektorral felszerelt nagyhatékonyságú folyadékkromatográfot használtam. A lebegő részecskéktől megtisztított mintákat manuális adagolással juttattam a *GROM Resin ZH* típusú kromatográfias oszlopra, amely 8 µm-es szemcseátmérőjű töltetet tartalmazott. A detektálás 210 nm-es hullámhosszon történt. Az elválasztáshoz eluensként 19,3 mM koncentrációjú kénsavoldatot használtam.

### 2.4. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (ICP)

A katalizátorok felületéről a fotokatalitikus reakciók során esetlegesen leváló nemesfémrészecskék, illetve a kioldódó platina együttes koncentrációjának meghatározását ICP-MS módszerrel végeztem (*Agilent Model 7700x*). A kalibrálás <sup>195</sup>Pt ICP-standard oldat (*Certipur, Merck*) különböző hígításaival történt.

## 2.5. Fajlagos felület meghatározása a Brunauer-Emmett-Teller-elmélet szerint (BET)

A katalizátorok fajlagos felületének meghatározását BET módszerrel, nitrogénadszorpció alapján vizsgáltam 77 K hőmérsékleten *Micromeritics Gemini Type 2375* mérőberendezéssel.

## 2.6. Spektrofotometria

Az előállított nemesfém-szolok UV-VIS abszorpciós spektrumának felvételéhez egy *Agilent 8453* típusú diódasoros spektrofotométert használtam. A mérések 1 cm-es kvarc küvettában történtek, a háttérrel pedig *Millipore MilliQ* ultratiszta víz szolgáltatotta.

## 2.7. Diffúziós reflexiós spektroszkópia (DRS)

A katalizátor porok UV-VIS ( $\lambda = 300-800$  nm) reflexiós spektrumainak vizsgálatához egy *ILV-724* integrációs egységgel felszerelt *JASCO-V650* spektrofotométert alkalmaztam. A lehetséges elektronátmenetek megállapításához a  $dR/d\lambda$  változást ábrázoltam a  $\lambda$  függvényében, ahol R a reflektancia és  $\lambda$  a hullámhosszúság.

## 2.8. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A  $\text{TiO}_2$  katalizátorszemcsék, illetve a nemesfém nanorészecskék méretének és felületi eloszlásának tanulmányozásához egy 200 kV gyorsítófeszültséggel rendelkező *Fei Tecnai G2 20 Xtwin* típusú elektronmikroszkóppal készítettem TEM felvételeket.

## 2.9. Röntgendiffrakció (XRD)

Az Au nanorészecskék átlagos méretének megállapítását az aranyra jellemző  $2\theta = 38,2^\circ$  visszaverődési szögnél mérhető röntgendiffrakciós csúcs adatai alapján számoltam. A porminták XRD vizsgálataihoz egy *Rigaku* diffraktométert használtam. A sugárforrásra jellemző adatok a következők:  $\text{CuK}_\alpha = 0,15406$  nm, feszültség: 30 kV, áramerősség: 15 mA.

## 2.10. Energia diszperzív spektrometria (EDX)

A  $\text{TiO}_2$  felületére leválasztott nemesfém részecskék mennyiségének meghatározásához egy *Hitachi S-4700 Type II* pásztázó elektronmikroszkóphoz csatlakoztatott *Röntec QX2-EDS* típusú spektrométert alkalmaztam.

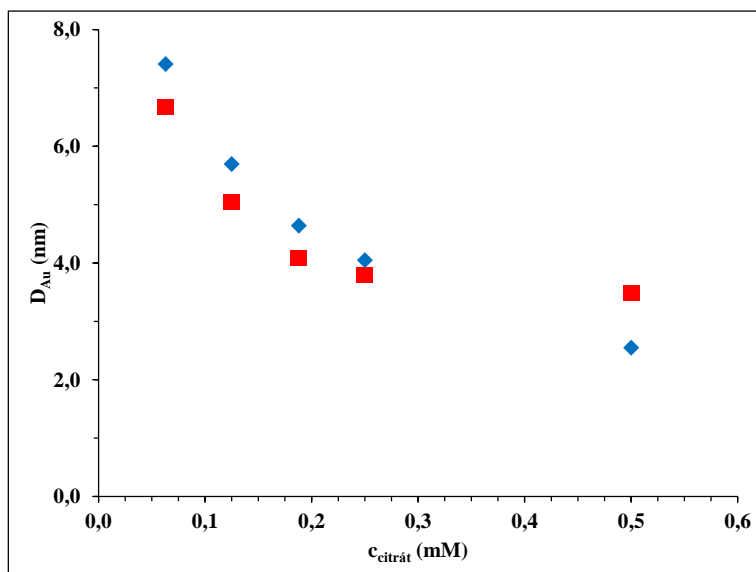
## 2.11. Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

Annak tisztázásához, hogy a  $\text{TiO}_2$  felületén a leválasztott nemesfémek elemi állapotban vannak-e röntgen fotoelektron spektroszkópiás módszert alkalmaztam. A *Specs Phoibos 150 MCD* típusú műszer monokromatizált Al  $\text{K}\alpha$  sugárforrást tartalmazott (1486,69 eV; 14 kV; 20 mA).

### 3. Tézisek

**I. Au nanorészecskék TiO<sub>2</sub> fotokatalizátorok felületére kémiai redukcióval történő leválasztásakor a képződő nemesfémrészecskék mérete finoman szabályozható a szintézis során a trinátrium-citrát koncentrációjának változtatásával, azonos aranytartalom mellett. Fotokatalitikus hidrogénfejlődés szempontjából a ~6 nm átlagos átmérővel rendelkező Au részecskék jelenléte az optimális [1].**

Az Au nanorészecskék TiO<sub>2</sub> felületére történő leválasztásakor kétféle szintézismódszert alkalmaztam: az arany redukciója a TiO<sub>2</sub> szuszpenziójában *in situ* ment végbe (KRIS), vagy a kiredukált arany szollal impregnáltam a TiO<sub>2</sub>-ot (KRSIM). Mindkét módszer esetén a redukációs eljárás során jelen lévő trinátrium-citrát stabilizálószer koncentrációja határozta meg a képződő Au részecskék átlagos méretét. A stabilizálószer koncentrációt  $5,00 \times 10^{-4}$  M és  $0,63 \times 10^{-4}$  M között öt lépcsőben változtatva 2-8 nm-es átmérőjű részecskék képződését tapasztaltam (**1. ábra**). A citrát koncentráció növekedésével az átlagos Au részecskeméret csökkent, méretük pedig egy szűk intervallumon belül változott.



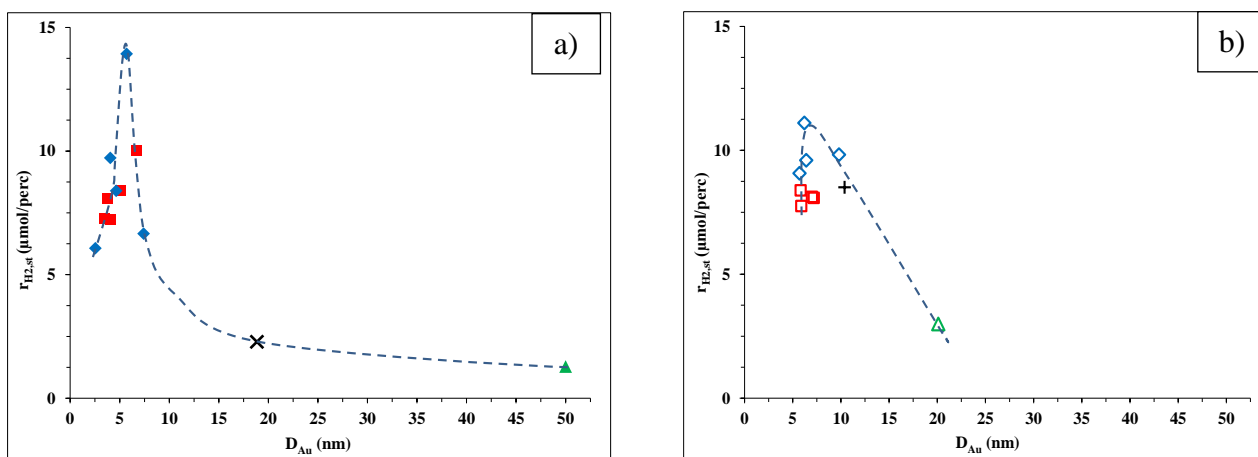
**1. ábra**

A képződött nanorészecskék átlagos mérete az arany nanorészecskék redukciója során alkalmazott citrát koncentráció függvényében

(◆ Au-TiO<sub>2</sub>(P25)-KRIS, ■ Au-TiO<sub>2</sub>(P25)-KRSIM)

Az Au-TiO<sub>2</sub> katalizátorok aranytartalma EDX mérések alapján jól egyezett az elméleti 1 m/m%-os értékkel, ezáltal egy fotokatalitikus kísérletsorozaton belül a képződött hidrogén mennyiségére vonatkozó különbségek a katalizátorok felületén lévő Au nanorészecskék méretére vezethetők vissza. Mind az *Aeroxide P25*, mind pedig a *Kronos vlp7000* alapkatalizátor esetén a

felületre leválasztott  $D_{Au} \approx 6$  nm átmérőjű arany nanorészecskékkel érhető el a legnagyobb fotokatalitikus hidrogénfejlődés oxálsav segédvegyület 50 mM kiindulási koncentrációjú oldatából, UV megvilágítás hatására (2. ábra). Az ennél kisebb Au nanoszigetek fémes karakterének csökkenése miatt a töltésátmenet hatékonysága lecsökkenhet, és ezzel együtt a redox folyamatok is kisebb valószínűséggel játszódnak le [2-3]. A túl nagy részecskék jelenléte pedig azonos aranytartalom mellett a potenciálisan aktív helyek számának csökkenése révén okoz jelentősen kisebb hidrogénfejlesztő képességet.



2. ábra

Az átlagos hidrogénfejlődési értékek és a  $\text{TiO}_2$ -ra leválasztott arany nanorészecskék átlagos átmérője közötti összefüggés a) *Aeroxide P25* alapkatalizátoron (◆ KRIS; ■ KRSIM; × FRTC; ▲ FROS), valamint b) *Kronos vlp7000* alapkatalizátoron (◇ KRIS; □ KRSIM; + FRTC; △ FROS)

**II. Az általam alkalmazott szintézismódszerek közül a  $\text{TiO}_2$  jelenlétében *in situ* végbemenő kémia redukció eredményezett ideális Au részecskeeloszlást a katalizátorokon. Arany szol  $\text{TiO}_2$ -hoz való hozzákeverése során kevésbé egyenletes az Au nanorészecskék felületi jelenléte, ami alacsonyabb fotokatalitikus hidrogénfejlesztő hatékonysághoz vezet [1].**

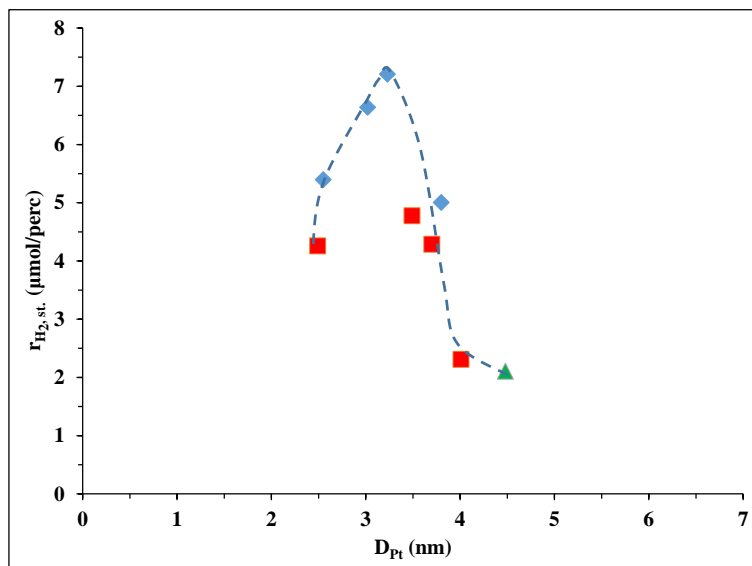
A TEM felvételek elemzése alapján az *Aeroxide P25*-re leválasztott Au nanorészecskék a  $\text{TiO}_2$  szemcséken eltérő eloszlást mutattak attól függően, hogy az adott katalizátor KRIS vagy KRSIM módszerrel készült. A  $\text{TiO}_2$  jelenlétében végbemenő redukció azt eredményezte, hogy az Au részecskék közel egyenletes eloszlásban váltak le a  $\text{TiO}_2$  felületére. Ezzel szemben, ha a redukciós folyamat után kialakult arany szolt kevertem a  $\text{TiO}_2$  szuszpenzióhoz, a katalizátor felszínén nagyobb csoportokban kötődtek meg a nemesfém részecskék, valamint számos  $\text{TiO}_2$  szemcsén egyáltalán nem volt jelen arany. Mindez befolyásolta a fotokatalitikusan képződött  $\text{H}_2$  mennyiségét. A KRIS módszerrel készült minták alkalmazásával az optimális mérettartományban nagyobb hidrogénfejlődési sebességek érhetőek el.

**III. Arannyal módosított felületű *Aeroxide P25* és *Kronos vlp7000* típusú  $\text{TiO}_2$  alapkatalizátorok alkalmazásakor a fotokatalitikus hidrogénfejlesztés szempontjából a nagymértékben eltérő fajlagos felület nincs hatással a képződő  $\text{H}_2$  mennyiségére. A fotokatalitikus reakció sebességét elsősorban a felületen megkötődött oxálsav mennyisége, illetve a leválasztott Au nanorészecskék mérete határozza meg [1].**

A fotokatalitikus  $\text{H}_2$  fejlődés tanulmányozása során csupán kis aktivitásbeli különbség mutatkozott a közel azonos méretű Au nanorészecskéket tartalmazó *Aeroxide P25* és a *Kronos vlp7000* alapkatalizátorokkal készült minták között. Ezzel szemben a kétfajta  $\text{TiO}_2$  katalizátor fajlagos felülete nagyban eltér egymástól:  $50,0 \text{ m}^2/\text{g}$  *Aeroxide P25* és  $296,5 \text{ m}^2/\text{g}$  *Kronos vlp7000* esetén. A BET fajlagos felületre vonatkozó mérések igazolták, hogy a titán-dioxidra leválasztott  $1 \text{ m/m}\%$  arany nem befolyásolja számottevően a katalizátorok ezen tulajdonságát (Au- $\text{TiO}_2(\text{P25})$ :  $48,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Au- $\text{TiO}_2(\text{VLP7000})$ :  $266,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Az oxálsav adszorpciójára vonatkozó mérések kimutatták, hogy a *Kronos vlp7000* alapú katalizátor alkalmazása a közel hatszoros fajlagos felület ellenére is mindössze csekély mértékű adszorpciós többletet eredményezett az *Aeroxide P25*-höz képest, ami magyarázatul szolgálhat a fotokatalitikus hidrogénfejlődés mértékében tapasztalt kis különbségekre. Az oxálsav disszociatív adszorpcióval kötődik a  $\text{TiO}_2$  felületéhez [4] és elsősorban az elektronhiányos „lyukakkal” való reakcióban oxidálódik [5], ezáltal az oxálsav megkötődött mennyisége sebesség meghatározó tényező a fotokatalitikus redox folyamatokban. Ugyanakkor a nagy fajlagos felület ellenére a *Kronos vlp7000* közel azonos mértékben tartalmaz az *Aeroxide P25*-höz képest olyan adszorpciós felületi helyeket, amelyek képesek oxálsav molekulákat megkötöni.

**IV. Pt nanorészecskékkel felületmódosított  $\text{TiO}_2$  fotokatalizátorok hidrogénfejlesztő képességét jelentősen befolyásolja a katalizátor felületén lévő Pt részecskék átlagos mérete. Az optimális katalitikus aktivitás az *in situ* kémiai redukcióval előállított  $\sim 3,2 \text{ nm}$  átlagméretű Pt jelenléte mellett érhető el *Aeroxide P25* titán-dioxidon. [6]**

$1 \text{ m/m}\%$  platinával módosított felületű *Aeroxide P25* alapú  $\text{TiO}_2$  katalizátorokat állítottam elő. A platina részecskék mérete finoman szabályozható volt a redukció során jelen lévő trinátrium-citrát koncentrációjának megválasztásával. A legnagyobb mértékű hidrogénfejlődés oxálsav segédkomponens oldatában, UV megvilágítás mellett  $\sim 3,2 \text{ nm}$  átlagos átmérőjű platina részecskék felületi jelenléte esetén érhető el. Az ettől kisebb, illetve nagyobb Pt nanoszigetek jelenléte a katalizátoron kedvezőtlen és jelentős aktivitásbeli csökkenést eredményez (3. ábra).



**3. ábra**

50 mM kiindulási koncentrációjú oxálsav modellvegyület jelenlétében mért stacionárius ( $t_{\text{megvilágítás}} > 50$  perc) hidrogénfejlődési értékek a Pt nanorészecskék átlagos méretének függvényében

◆ KRIS; ■ KRSIM és ▲ FROS szintézissel előállított Pt-TiO<sub>2</sub>(P25) katalizátorok alkalmazásával

**V. Pt-TiO<sub>2</sub> jelenlétében oxálsavoldatból történő fotokatalitikus hidrogénfejlesztés során a kezdeti és a megvilágítás későbbi szakaszában tapasztalt H<sub>2</sub> képződési sebességek közti igen jelentős eltérést az okozza, hogy a kísérlet korai szakaszában a Pt nanorészecskékben folyamatosan megkötődő (beoldódó) hidrogén által létrehozott hidrogén-elektródnak változik a redoxpotenciálja. Nagyobb vivőgáz áramlási sebesség mellett a hidrogén oldódása a Pt nanorészecskékben korlátozottabb, így a hidrogénleválás túlfeszültsége hosszabb ideig maradhat az optimális tartományban [6].**

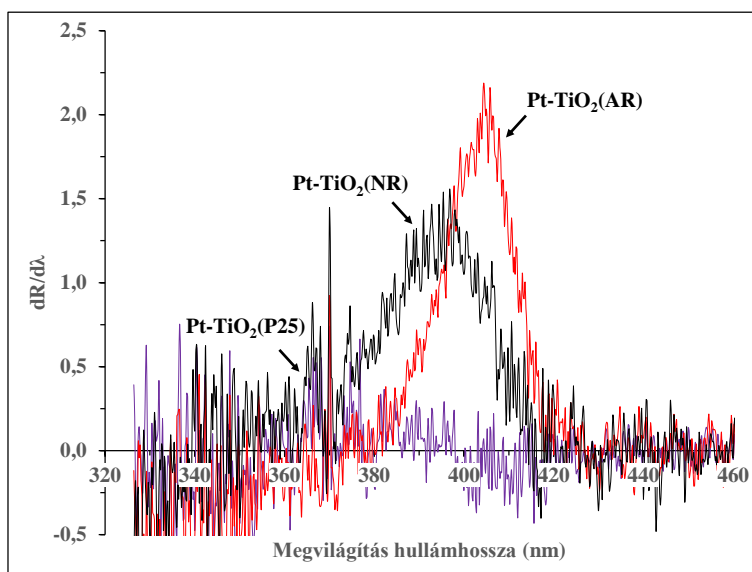
A Pt-TiO<sub>2</sub> katalizátorok alkalmazása során a megvilágítás kezdeti 50 perces szakaszán nagymértékű csökkenés következik be a hidrogénfejlődés sebességében. A jelenség okainak tanulmányozása során megállapítottam, hogy UV megvilágítás hatására nem változik meg számottevően a platinarészecskék átlagos mérete és méreteloszlása, valamint ICP mérésekkel bizonyítottam, hogy a platina TiO<sub>2</sub> felületéről történő leválása és kioldódása együttesen is elhanyagolható mértékű. Megnövelt öblítőgáz áramlási sebesség (138 ml/perc) mellett viszont a hidrogénfejlődési görbén elnyújtott maximumot tapasztaltam, míg a kis sebességű (25 ml/perc) N<sub>2</sub> áramoltatás a kezdeti hidrogénfejlődési maximum teljes eltűnését eredményezte a vizsgált időintervallumban. A kísérlet későbbi szakaszaiban ( $t > 50$  perc) mért stacionárius hidrogénfejlődési értékek viszont azonosnak adódtak. A jelenség magyarázatául szolgálhat, hogy a megvilágítás korai



szakaszában a hidrogénképződési reakciót a hidrogén platinában történő oldódása által létrehozott hidrogén-elektrod redoxpotenciálja szabályozza elektrokémiailag [7]. Magasabb vivőgáz áramlási sebesség mellett a hidrogén oldódása a Pt nanorészecskékben korlátozottabb, így a hidrogénleválás túlfeszültsége hosszabb ideig maradhat optimális, míg alacsony N<sub>2</sub> áram esetén a rendszerben az egyensúlyi redoxpotenciál jóval hamarabb kialakulhat.

**VI. Látható tartományú (VIS) megvilágítás mellett kiemelkedő fotokatalitikus aktivitást az 1 m/m% nemesfémfelületmódosított Aldrich rutil titán-dioxiddal sikerült elérni (az általam használt hat kereskedelmi forgalomban is kapható TiO<sub>2</sub> fotokatalizátor közül). A leválasztott nemesfémek anyagi minőségére vonatkozóan a fotokatalitikus hidrogénfejlődés sebessége ezen az alapkatalizátoron a Pt > Rh > Ru > Au sorrend szerint változik. A reakcióhőmérséklet 80 °C-ig történő emelésével nagymértékben megnő a képződő H<sub>2</sub> mennyisége [8].**

Látható fényű ( $\lambda > 400$  nm;  $\lambda_{\max} = 425$  nm) megvilágítást alkalmazva az 1 m/m % platinával módosított TiO<sub>2</sub> katalizátorok közül csak azok alkalmazhatók jó eredménnyel fotokatalitikus hidrogénfejlesztésre, amelyek anatóz mellett, illetve helyett rutil kristályfázist is tartalmaznak. Emellett a 400 nm hullámhosszú feletti fotonokkal történő gerjeszthetőség szempontjából fontos szerepe van a TiO<sub>2</sub> szemcseméretének. A DRS spektrumok elemzése alapján a *Nanomaterials* cég által gyártott 100%-ban rutil TiO<sub>2</sub> katalizátorral jelentősen kisebb fényelnyelés mutatkozott a látható fény hullámhossztartományában, mint *Aldrich* rutil esetén (**4. ábra**). Mindez a katalizátorok hidrogénfejlesztő képességében több, mint 2,5-szeres eltérést eredményezett oxálsav segédvegyület jelenlétében.



**4. ábra**

A platinával felületmódosított rutil tartalmú TiO<sub>2</sub> fotokatalizátorok gerjeszthetősége a besugárzott fotonok hullámhossza szerint, DRS mérés alapján

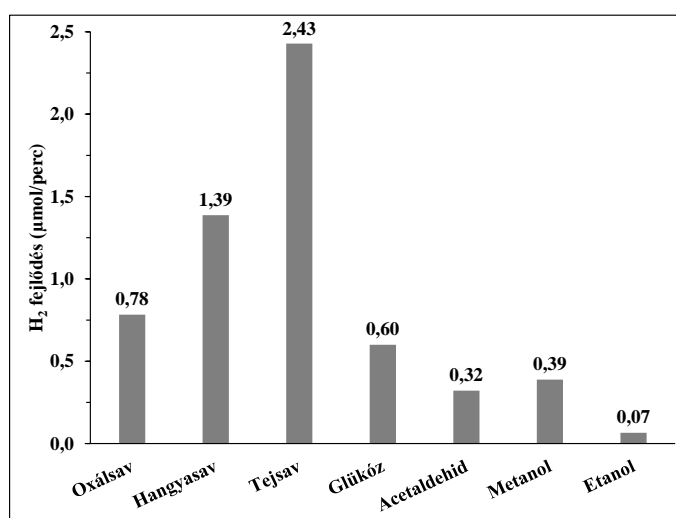
A jelenség magyarázatául szolgálhat, hogy az *Aldrich rutil* 315 nm-es átlagos részecskeméretével szemben a mindössze 30 nm-es szemcsemérettel rendelkező *Nanomaterials rutil* mint félvezető gerjeszthetőségének küszöbértéke a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el [9].

Az *Aldrich rutil* titán-dioxiddal arany, platina, ródium, illetve ruténium 1 m/m%-os felületi jelenléte esetén a Pt módosított katalizátor alkalmazásával érhető el a legnagyobb hidrogénképződés, az Au-TiO<sub>2</sub>(AR) katalizátorhoz képest az aktivitáskülönbség több, mint háromszoros.

A Pt-TiO<sub>2</sub>(AR) katalizátort oxálsav jelenlétében és megnövelt reakcióhőmérsékleten megvilágítva jelentős mértékben emelkedik a képződő hidrogén mennyisége. A gyakorlatban akár a napfény energiájának kis felületegységre történő fókuszálásával, környezetbarát módon is elérhető lehet a katalizátor-szuszpenzió hőmérsékletének növelése.

## VII. A platínával módosított *Aldrich rutil* TiO<sub>2</sub> alkalmazása során a savas karakterű szerves segédvegyületek jelenléte eredményezi a legnagyobb fotokatalitikus hidrogénfejlődési értékeket [8].

A platínával módosított *Aldrich rutil* katalizátor megvilágítása során felszabaduló hidrogén gáz mennyiségét a reakcióközegben jelenlévő segédvegyület anyagi minősége is befolyásolja. Különböző egyszerű szerves vegyületek (oxálsav, tejsav, hangyasav, metanol, etanol, glükóz és acetaldehid) oldataiban jelentős mértékű fotokatalitikus H<sub>2</sub> felszabadulás elsősorban karbonsavak jelenlétében tapasztalható (5. ábra).



5. ábra

Különböző szerves modellvegyületek jelenlétében tapasztalt átlagos hidrogénfejlődési sebességek Pt-TiO<sub>2</sub>(AR) fotokatalizátorral VIS megvilágítás mellett

A karbonsavak disszociációjuk révén jobban kötődnek a TiO<sub>2</sub> felületi –OH csoportjaihoz, ezáltal a TiO<sub>2</sub> felszínén kötött szabadgyökökkel és az elektronhiányos „lyukakkal” történő reakciók valószínűsége is megnő.

## **IRODALOMJEGYZÉK**

- [1] Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, P. Pusztai, T. Radu, Z. Kónya, A. Dombi, K. Hernádi, *Materials*, in press (2014).
- [2] F.-W. Chang, H.-Y. Yu, L. Selva Roselin, H.-C. Yang, *Appl. Catal.*, A 290 (2005) 138-147.
- [3] L. Fan, N. Ichikuni, S. Shimazu, T. Uematsu, *Appl. Catal.*, A 246 (2003) 87-95.
- [4] F. Roncaroli, M. A. Blesa, *J. Colloid Interface Sci.* 356 (2011) 227-233.
- [5] J.-M. Herrmann, *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.
- [6] Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, V. Gerse, Z. Kónya, P. Pusztai, A. Dombi, K. Hernádi, *Materials*, in press(2014).
- [7] L. De Luca, A. Donato, S. Santangelo, G. Faggio, G. Messina, N. Donato, G. Neri, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 1842-1851.
- [8] Á. Kmetykó, Á. Szániel, A. Dombi, K. Hernádi, Under preparation (2014).
- [9] A. Khare, A. W. Wills, L. M. Ammerman, D. J. Norris, E. S. Aydil, *Chemical Communications* 47 (2011) 11721-11723.

## TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉG (MTMT azonosító: 10038162)

<b>Megjelent / megjelenő publikációk:</b>	4 (Össz. impakt faktor: 9,861)
<b>Hivatkozások száma:</b>	26 (Független: 21)
<b>Konferencia részvételek:</b>	
Előadóként:	8
Társszerzőként:	5
Posztterek száma:	7
<b>Könyvfejezetek száma:</b>	6

### Megjelent / megjelenő közlemények:

**K. Mogyorósi, Á. Kmetykó, N. Czirbus, G. Veréb, P. Sipos, A. Dombi**

*Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts in H<sub>2</sub>-production and in decomposition of various organics*  
Reaction Kinetics and Catalysis Letters (2009) 98:215-225

**Hivatkozások: 16 (12)    Impakt faktor: 0,557**

**Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, P. Pusztai, T. Radu, Z. Kónya, A. Dombi, K. Hernádi**

*Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution using different commercial TiO<sub>2</sub> catalysts deposited with finely size-tailored Au nanoparticles: critical dependence on Au particle size*  
Materials 7/8, (2014) in press

**Impakt faktor: 2,947**

**Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, V. Gerse, Z. Kónya, P. Pusztai, A. Dombi, K. Hernádi**

*Photocatalytic H<sub>2</sub> production using Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of oxalic acid: influence of the noble metal size and the carrier gas flow rate*  
Materials 7/8, (2014) in press

**Impakt faktor: 2,947**

**G. Veréb, Z. Ambrus, Zs. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. 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 (2012) 417-418:26-36

**Hivatkozások: 10 (9)    Impakt faktor: 3,410**

### A doktori disszertáció témájához kapcsolódó, publikálás alatt lévő közlemény:

**Á. Kmetykó, Á. Szániel, A. Dombi, K. Hernádi**

*Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> generation on noble metal modified TiO<sub>2</sub> catalysts excited with visible light irradiation*  
to be submitted to Reaction Kinetics and Catalysis Letters

## **Könyvfejezetek:**

**K. Mogyorósi, Á. Kmetykó, N. Czirbus, P. Sipos, A. Dombi**

*Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts in H<sub>2</sub>-production and in decomposition of various organics*

Dunaújvárosi Főiskola Kiadó (2009) ISSN 1586-8567

**Szabó E., Veréb G., Kmetykó Á., Mogyorósi K., Dombi A.**

*Szerves szennyezők eltávolítása ipari és termálvizekből adszorpciós módszerekkel*

Dunaújvárosi Főiskola Kiadó (2009) ISSN 1586-8567

**Veréb G., Ambrus Z., Pap Zs., Kmetykó Á., Dombi A., Mogyorósi K.**

*Vízkezelés kerámiapapíron rögzített titán-dioxid fotokatalizátorokkal*

Konferencia kiadvány

IX. Környezetvédelmi és Analitikai Technológiai Konferencia, Sopron (2009)

ISBN 978-963-9970-00-7

**Szabó E., Veréb G., Kmetykó Á., Mogyorósi K., Dombi A.**

*Szerves szennyezők eltávolítása ipari és termálvizekből adszorpciós módszerekkel*

*Vizek szerves szennyezőinek eltávolítása nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel*

Könyv, InnoGeo, ISBN 978-963-06-9621-0

**K. Hernádi, A. Dombi, G. Veréb, Zs. Pap, Á. Kmetykó, H. E. Nager, K. Mogyorósi**

*Nanotechnology for water purification - Chapter 7: Photocatalytic water treatment with TiO<sub>2</sub> nanoparticles*

Könyvfejezet, Brown Walker Press, Boca Raton, Florida, USA (2012), edited by Tania Dey

ISBN-10: 1-61233-619-1

**Kmetykó Á., Dombi A., Mogyorósi K.**

*A geotermikus energia fenntartható hasznosítása*

*Comparison of different sized Au nanoparticles deposited TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production*

Könyvfejezet, InnoGeo Kft., Szeged (2012)

ISBN 978-963-89689-0-6

## **Konferencia előadások mint előadó:**

**Kmetykó Á., Mogyorósi K., Sipos P.**

*Hidrogénfejlesztés és szerves vegyületek lebontása nemesfémekkel módosított TiO<sub>2</sub> fotokatalizátorokon*

XXIX. OTDK Kémiai és Vegyipari Szekció, Debrecen, 2009.04.06-08.

**Mogyorósi K., Kmetykó Á., Czirbus N., Veréb G., Sipos P., Dombi A.**

*Hidrogénfejlesztés és szerves vegyületek lebontása nemesfémekkel módosított TiO<sub>2</sub> fotokatalizátorokon*

A Magyar Tudomány Hete konferenciasorozat, Dunaújváros, 2009.11.09-13.

**Kmetykó Á., Mogyorósi K., Sipos P.**

*Hidrogénfejlesztés és szerves vegyületek lebontása nemesfémekkel módosított TiO<sub>2</sub> fotokatalizátorokon*

XII. Országos Felsőoktatási Környezettudományi Diákkonferencia, Sopron, 2010.04.06-07.

**Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, A. Dombi, P. Sipos**

*Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-deposited TiO<sub>2</sub> photocatalysts in H<sub>2</sub>-production and in decomposition of various organics*

3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow, UK, 2010.04.12-16.

**Kmetykó Á., Gerse V., Mogyorósi K., Dombi A.**

*Nemesfémekkel módosított TiO<sub>2</sub> alapú fotokatalizátorok alkalmazása oxálsav mineralizációjára*

Tudomány Hete Konferencia, Dunaújvárosi Főiskola, 2010.11.08-12.

**Kmetykó Á., Mogyorósi K., Dombi A.**

*Különböző méretű arany nanorészecskékkel módosított TiO<sub>2</sub> fotokatalizátorok vizsgálata és alkalmazása hidrogénfejlesztésre*

X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Sümeg, 2011.10.05-07.

**Kmetykó Á., Szániel Á., Mogyorósi K., Dombi A., Hernádi K.**

*Fotokatalitikus H<sub>2</sub> fejlesztés a látható fény hullámhossz-tartományában gerjesztett nemesfémekkel módosított TiO<sub>2</sub> katalizátorok alkalmazásával*

Nemzetközi Vegyészkonferencia, Nagybánya, Románia, 2013.11.21-24.

**Kmetykó Á., Dombi A., Hernádi K.**

*Photocatalytic H<sub>2</sub> production on noble metal-modified TiO<sub>2</sub> catalyts excited with visible light irradiation*

I. Innovation in Science - Doctoral Student Conference, Szeged, 2014.05.02-03.

#### **Egyéb konferencia előadások mint társszerző:**

**K. Mogyorósi, G. Veréb, Z. Ambrus, Zs. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi**

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

3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow, UK, 2010.04.12-16.

**Dombi A., Kmetykó Á., Mogyorósi K., Pap Zs., Vajda K., Veréb G.**

*Titán-dioxid nanorészecskék fotokatalitikus alkalmazása vízkezelési eljárásokban*

X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia, Sümeg, 2011.10.05-07.

**G. Veréb, Zs. Pap, Á. Kmetykó K. Vajda, K. Hernádi, A. Dombi, K. Mogyorósi, M. Ihos, D. Botau, F. Manea**

*Different photocatalytic approaches for water purification with suspended and fixed titanium dioxide particles*

Workshop on "Optimization of Cost Effective and Environmentally Friendly Procedures for Treatment of Regional Water Resources", Szeged, 2011.12.01-02.

**Dombi A., Arany E., Illés E., Farkas J., Karácsonyi É., Kmetykó Á., Pap Zs., Szabó E., Vajda K., Veréb G., Alapi T., Schrantz K., Hernádi K., Takács E., Wojnárovits L.**  
*Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások biológiai és kémiai szennyezők eltávolítására*  
I. Környezetkémiai Szimpózium, Mátraháza, 2012.10.11-12.

**Karácsonyi É., Kmetykó Á., Dombi A., Mogyorósi K., Baia L., Danciu V., Pap Zs.**  
*Nemesfémekkel módosított titan-dioxid és volfrám-trioxid nanokompozitok előállítása és fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képessége*  
I. Környezetkémiai Szimpózium, Mátraháza, 2012.10.11-12.

### **Tudományos poszterek:**

**Á. Kmetykó, P. Sipos, A. Dombi, K. Mogyorósi**  
*Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-deposited TiO<sub>2</sub> photocatalysts in H<sub>2</sub>-production and in decomposition of various organics*  
3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow, UK, 2010.04.12-16.

**G. Veréb, L. Manczinger, A. Gácsi, Zs. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi and K. Mogyorósi**  
*Water purification and disinfection on UV and visible light irradiated doped titanium dioxide photocatalysts immobilized on ceramic papers*  
3rd International Conference on Semiconductor Photochemistry, Glasgow, UK, 2010.04.12-16.

**Á. Kmetykó, A. Dombi and K. Mogyorósi**  
*Comparison of different sized Au nanoparticles deposited TiO<sub>2</sub> photocatalysts for H<sub>2</sub> production*  
12th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 2011.09.08-10.

**K. Mogyorósi, Á. Kmetykó, V. Gerse, K. Hernádi, A. Dombi**  
*Hydrogen production with TiO<sub>2</sub> photocatalysts modified by Pt nanoparticles in different sizes*  
The Energy and Materials Research Conference, Malaga, Spain, 2012.06.20-22.

**Zs. Pap, É. Karácsonyi, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L. C. Pop, V. Cosoveanu, A. Vulpoi, L. Baia, Á. Kmetykó**  
*Noble metal deposited TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite photocatalysts for hydrogen production: the role of the localization of the gold or platinum nanoparticles*  
The Energy and Materials Research Conference, Malaga, Spain, 2012.06.20-22.

**Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, V. Gerse, K. Hernádi, A. Dombi**  
*Hydrogen production with Au or Pt modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts as a function of noble metal nanoparticle size*  
5th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN5), Szeged, 2012. 10.24-27.

**Á. Kmetykó, Á. Szániel, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi**  
*Visible light driven photocatalytic H<sub>2</sub> production using noble metal modified TiO<sub>2</sub>*  
4th International Conference on Semiconductor Photochemistry, Prague, Czech Republic, 2013.06.23-27.