

**TiO₂/WO₃ kompozit fotokatalizátorok előállítás – a WO₃
komponens töltéscsapidázó szerepének vizsgálata**

Karácsonyi Éva

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

Témavezető:

Dr. Pap Zsolt

Környezettudományi Doktori Iskola

Környezettudományi és Műszaki Intézet

SZTE TTIK



Szeged

2017

Tartalomjegyzék

Bevezető	2
Célkitűzések	3
TiO₂/WO₃ kompozit fotokatalizátorok előállítása	5
Redukcióval és ultrahangozással előállított TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorok	5
Szeletív fotoredukcióval előállított TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorok	6
Impregnálással előállított TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorok	7
Hidrotermális kristályosítással előállított WO ₃ -ból készített TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorok	8
Anyagvizsgálati módszerek	8
Fotokatalitikus aktivitás mérése	9
Eredmények és kiértékelésük. Tézispontok	10
Redukcióval és ultrahangozással előállított TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorokkal elért eredmények	10
Szeletív fotoredukcióval előállított TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorokkal elért eredmények	11
Impregnálással előállított TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorokkal elért eredmények	13
Hidrotermális kristályosítással előállított WO ₃ -ból készített TiO ₂ /WO ₃ kompozit fotokatalizátorokkal elért eredmények	15
Véggövetkeztetések	17
Irodalomjegyzék	20
Tudományos tevékenység	21

Bevezető

Napjainkban mindinkább előtérbe kerülnek a környezetvédelemmel kapcsolatos problémák. Számos publikáció, fórum, konferencia foglalkozik a kérdéssel, legyen szó akár a pedoszféra, az atmoszféra, akár a hidroszférában lezajló káros, sok esetben visszafordíthatatlan következményekkel járó folyamatokról. Hogy megpróbáljuk elejét venni vagy végső esetben lassítani e folyamatokat, olyan zárt anyagkörforgalmú kémiai-technológiai eljárások kialakítására van szükség, melyek tehermentesítik, és ez által megőrzik a természeti környezetet, visszanyerik a befektetett értékes nyersanyagokat és eltávolítják a szennyezőanyagokat. Sokat emlegetett problémák közül egy, a folyamatosan csökkenő mennyiségű és romló minőségbeli tendenciát mutató ivóvíz.

A Szegedi Tudományegyetem Környezetkémiai Kutatócsoportja, olyan innovatív víztisztítási technológiák kidolgozásán munkálkodik, amelyet nagyhatékonyságú oxidációs folyamatok segítségével valósítanak meg. Ilyen oxidációs eljárás a fotokatalizátorokkal megvalósított heterogén fotokatalízis is, melynek során a fotokatalizátort fénnel gerjesztve elektron-lyuk (e^- és h^+) párokat hozunk létre a katalizátor felületén.

A titán-dioxid (TiO_2) az egyik legszélesebb körben elterjedt fotokatalizátor, amely az UV tartományban nyel el, valamint a vegyérték és vezetési sávok energiaszintjei kedvezőek akár a fotokatalitikus vízbontás folyamatához is.

A WO_3 n-típusú fotokatalizátor. Népszerűségét a fotokatalízis terén, magas strukturális stabilitásának (vizes és savas közegben), valamint alacsony tiltottsáv-szélességének ($<3,0$ eV) köszönheti. A sárgától a világoszöldön keresztül, a sötétkékgig változik a színe, oxidáltsági fokától függően. Kőbös, monoklin, triklin, ortorombos, tetragonális és hexagonális kristályfázisú lehet [1]. A természetben leginkább hidrátok formájában fordul elő: tungstit (monohidrát, $WO_3 \cdot H_2O$) és meymacit (dihidrát, $WO_3 \cdot 2H_2O$) ásványok néven. Talán éppen ezért a volfrám-trioxid fotokatalizátorok előállítása során is leginkább hidrátok képződnek [2-6], majd a hőkezelés során

kristályfázis és szerkezet átalakulás után állítható elő vízmentes WO_3 rácsszerkezet. Ha a volfrám-trioxidot, mint fotokatalizátort vizsgáljuk, előnyei közé sorolható a nagy stabilitás, valamint, hogy igen alacsony tiltottsáv-szélesség jellemzi [7-8]. Ez utóbbi tulajdonsága alkalmassá teszi arra, hogy a napfényből érkező sugárzást igen széles sávban nyelje el (látható fény hullámhossz tartománytól az UV hullámhossz tartományig). Továbbá rendkívül hatékony elektron akceptorként a WO_3 jó hatékonysággal alkalmazható, mint fotoelektrokatalizátor [9-10]. A TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorok kialakításakor hatékony töltésszétválasztásra és a töltések rekombinációjának késleltetésére törekszünk. Ahol a töltésszétválasztást a TiO_2 , míg a töltéscsapdázást a WO_3 végzi.

Célkitűzések

1.) Redukciós és ultrahangozásos módszerrel előállított kompozitok célul tűztem ki, annak megállapítását,

- hogy vajon a szén nanocső mint *további komponens* fokozhatja-e a rendszer töltéscsapdázó kapacitását,
- s ha igen, akkor a *szén nanocső koncentrációja* ezt milyen irányba befolyásolja.

2.) Szelektív fotoredukciós módszerrel előállított, nemesfém tartalmú TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorok tanulmányozásával arra próbálok meg fényt deríteni, hogy

- a *nemesfémek lokációja* az egyes oxidokon, továbbá
- a WO_3 komponens *koncentrációja* a kompozitban,

milyen hatással van a kompozitok fotokatalitikus aktivitására.

3.) Az TiO_2 , WO_3 -dal történő impregnálásával előállított TiO_2/WO_3 kompozitok esetében a következő problémákra keresem a választ:

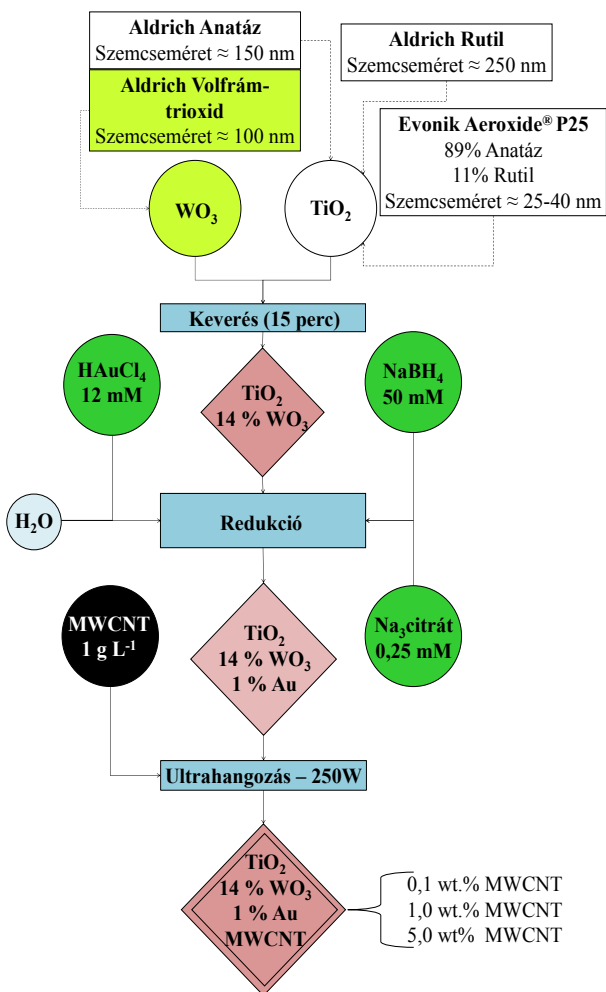
- vajon a kompozitban változik-e a WO_3 anyagszerkezeti tulajdonsága a felhasznált *WO_3 koncentrációjának* függvényében,

- különbözik-e a nemesfém *látható illetve UV fény*el történő fotodepozíciója,
- illetve mindez hatással van-e az előállított *kompozit fotokatalitikus aktivitására*?

4.) A hidrotermális kristályosítással előállított WO_3 -ból és P25-ből egyszerű mechanikai keveréssel előállított TiO_2/WO_3 kompozitok esetében célom az előállított WO_3 kristályosítási körülményektől függő *szerkezeti sajátosságainak tanulmányozása*, valamint e *sajátságok* a TiO_2/WO_3 kompozitok fotokatalitikus aktivitására gyakorolt esetleges *hatásának* vizsgálata.

TiO₂/WO₃ kompozitok előállítása

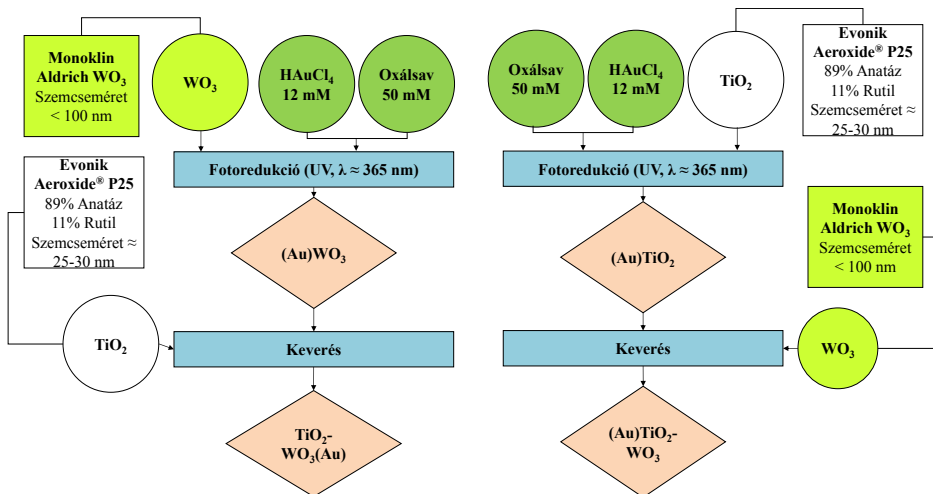
Redukcióval és ultrahangozással homogénezálással előállított TiO₂/WO₃ kompozit fotokatalizátorok



1. ábra: TiO₂/WO₃/Au/MWCNT kompozit előállításának sematikus ábrázolása

A felhasznált titán-dioxid és volfrám-trioxid fotokatalizátorok mind kereskedelmi forgalomban kapható termékek voltak (1. ábra). Az arany prekursor 12 mM koncentrációjú HAuCl_4 vizes oldata volt, a szén nanocső (MWCNT = Multi Walled Carbon Nanotube) pedig egy rotációs kemencében lett előállítva 720°C hőmérsékleten, Fe, Co/ CaCO_3 katalizátor jelenlétében [11].

Szelektív fotoredukcióval előállított TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorok



2. ábra: Szelektív fotoredukciós eljárással lépései

(megjegyzés: abban az esetben, amikor a fotokatalizátor kompozitok felületére Pt-t fotoredukáltunk, a Pt prekursor H_2PtCl_6 volt)

A szelektív fotoredukciós módszer lényege, hogy az adott nemesfém nanorészecskét csak az egyik fotokatalizátor felületére redukáljuk, majd ez után a másik fotokatalizátort egyszerűen mechanikusan vegyítjük a módosított fotokatalizátorral (2. ábra). Az előállított kompozitok elnevezése a következőképpen alakult: (Nemesfém) Egyik oxid (%) – Másik oxid (%). Mint például: $(\text{Au})\text{TiO}_2(75\%)\text{-WO}_3(24\%)$, ahol 1 g kompozit 760 mg arannyal (a +10 mg az arany mennyiségéből

származik) módosított titán-dioxidot és 240 mg volfrám - trioxidot tartalmazott. A kompozitok teljes tömegére nézve 1 % nemesfémeket tartalmaztak, mind az arany, mind a platina esetében.

Impregnálással előállított TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorok

Az impregnálással előállított kompozit fotokatalizátorok 4 m/m% illetve 24 m/m% WO_3 -ot tartalmaznak. Előállításuk során volfrám-trioxid prekursoraként 0,1 g (4%) illetve 0,78 g (24%) H_2WO_4 -at használtunk, amelyet 150 mL 6,6 %-os NH_3 vizes oldatához adtunk és szobahőmérsékleten kevertettem. Az így előállított oldathoz 2,27 g TiO_2 -ot (Evonik Aeroxide P25) adagoltunk és 60 °C-on 30 percig kevertettük. Az előállított kompozitokat szárítószekrénybe helyeztük és 24 órán keresztül 80 °C-on szárítottuk. Ezek után 2 órán keresztül 700 °C-on hőkezeltük. A kalcinálás során a felfűtési sebesség 4 °C/perc volt.

Az arany fotoredukciója: 175 mL 50 mM oxálsav oldatot egy 200 mL térfogatú Pyrex üvegből készült reaktorba helyeztem és hozzáadtam 12 mM-os $HAuCl_4$ oldatot, valamint az előállított $P25/WO_3$ kompozitot, majd 4 órán keresztül UV (6×6 W Black Light lámpa, $\lambda_{max} = 365$ nm), illetve látható fény (6 ×6 W Philips fluoreszcens lámpa) alá helyeztem. A szuszpenzió töménysége minden esetben 1 g ($P25/WO_3$)·L⁻¹ volt az arany prekursor mennyiségét pedig úgy határoztuk meg, hogy az 1 %-os Au tartalmat eredményezzen a kompozit végső tömegében. A fotoredukciót követően a kompozitok mosását ultraszűrt/ desztillált vízzel végeztük el, majd szárítószekrényben 24 órán keresztül 80 °C-on szárítottuk.

Hidrotermális kristályosítással előállított WO₃-ból készített TiO₂/WO₃ kompozitok

WO₃ kristályok előállítása AMT-ből: 5M-os koncentrációjú HCl oldathoz 0,644 g ammónium-metavolframátot adtam és 25 percig folyamatosan kevertetem. A HCl oldat mennyisége mindig annyi volt, hogy a HF oldat hozzáadása után az oldat összterfogata 90 mL legyen. Majd hozzáadtam 10 mg szén nanocsövet, az adott térfogatú HF oldatot és még 5 percig kevertetem. Ezek után a szuszpenziót egy teflon béléssel ellátott autoklávba öntöttem, lezártam és 180 °C-ra, az adott időtartamig a kemencébe helyeztem. A mintát ultraszűrt desztillált vízzel, több alkalommal átmostam, majd Petri-csészébe öntöttem és 40 °C-on 24 óráig szárítottam.

WO₃ kristályok előállítása STD-ből: A nátrium-volframátból előállított kristályok előállítási folyamata megegyezik az AMT-ből előállított WO₃ előállítási folyamatával, azzal a különbséggel, hogy a WO₃ prekursor 0,858 g nátrium-volframát dihidrát volt.

Anyagvizsgálati módszerek

A porröntgendiffrakció (XRD) leginkább csak egyszerűbb kristályok vizsgálatára alkalmas, előnye viszont, hogy többféle információt szolgáltat, mint például a kristályfázisok százalékos megoszlása, valamint az adott kristályfázis elemi részecskemérete (*Sherrer-egyenlet*) segítségével határozható meg. A méréseket egy *Philips PW 1820/1830* típusú röntgendiffraktométerrel készítettem (sugárforrás: Cu, $K\alpha \lambda = 0,15406$ nm, 40 kV és 30 mA; a mért szög tartomány $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$).

A fotokatalizátorok diffúz reflexiós spektrumai (DRS): a fotokatalizátorok optikai tulajdonságainak meghatározására egy *ILV-724* integrációs egységgel felszerelt *JASCO-V650* spektrofotométert alkalmaztam.

A dolgozatban látható SEM felvételek elkészítését egy *Hitachi S-4700 Type II* típusú elektronmikroszkóppal végeztünk. A TEM felvételeket 100 kV-os gyorsítófeszültség mellett végeztük egy *Philips CM10* mikroszkópon.

Az röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS) vizsgálatokat egy *SPECS PHOIBOS 150 MCD* típusú műszerrel végeztük el. A röntgen fotoelektron forrás egy Al anód K_{α} sugárzása volt ($h\nu = 1486,69$ eV). Az adatok kiértékelésére pedig *CasaXPS* szoftvert alkalmaztunk.

Az FT-Raman spektrum egy *Bruke Equinox 55* típusú spektrométerrel készítettük el, beépített *FRA 106* modul segítségével (alkalmazott lézer típusa: *Nd-YAG*, 1064 nm), 1 cm^{-1} spektrális felbontással.

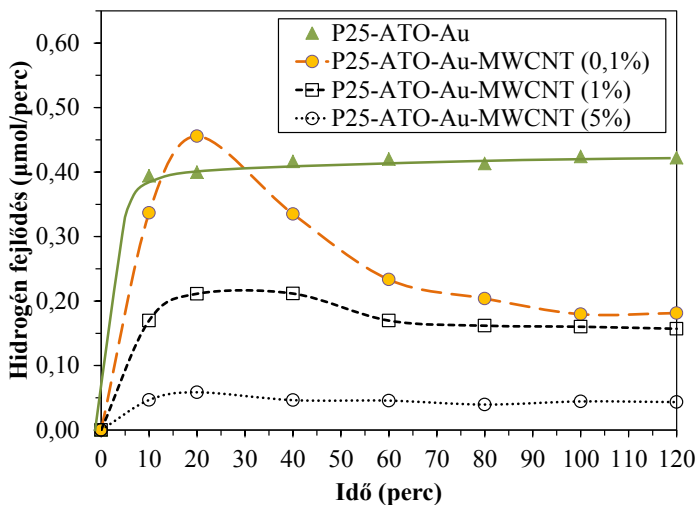
Fotokatalitikus aktivitás mérése

A katalizátortól elválasztott folyadékminták szerves modellvegyületek koncentrációjának meghatározásához egy *Merck-Hitachi L-4250* UV-Vis detektorral felszerelt nagyhatékonyságú folyadékkromatográfot (HPLC) használtam. Az injektált minta térfogata $20\ \mu\text{L}$ volt minden esetben, az eluens áramlási sebessége pedig $0,8\ \text{mL}\cdot\text{perc}^{-1}$. A detektálás a fenol esetében $\lambda = 210\ \text{nm}$ -es, míg az oxálsav esetében $\lambda = 206\ \text{nm}$ -es hullámhosszon történt. Az oxálsavat és bomlástermékeit egy *GROM Resin ZH* típusú, $8\ \mu\text{m}$ -es szemcseátmérőjű töltetet tartalmazó kromatográfias oszlopon választottam el, $19,3\ \text{mM}$ koncentrációjú kénsav eluens segítségével. A fenolt és bomlástermékeit pedig egy *LiChrospher RP-18* oszlopon választottam el, ahol az eluens metanol $8,8\ \text{mM}$ koncentrációjú vizes oldata volt.

Eredmények és kiértékelésük. Tézispontok

Rredukcióval és ultrahangozásos homogenizálással előállított TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorokkal elért eredmények

T1: A megfelelő koncentrációban hozzáadott szén nanocső, pozitív hatással lehet a nemesfém és szén nanocsövet is tartalmazó TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalitikus aktivitására.



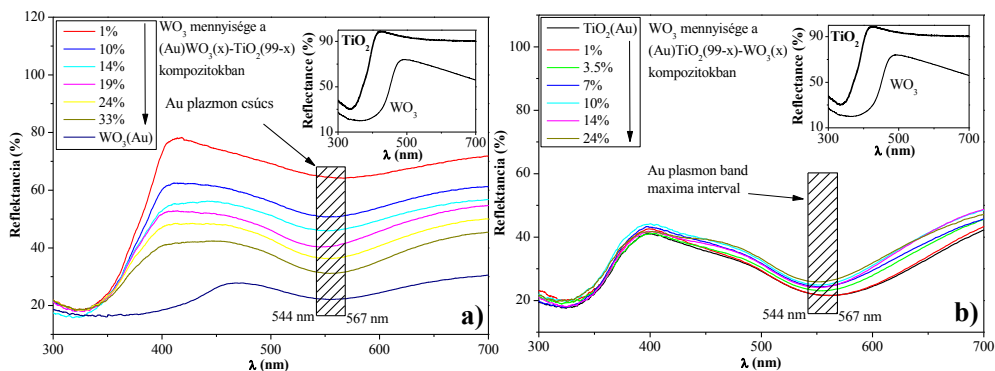
3. *ábra: A P25-t, WO_3 -ot, arany nanorészecskét illetve különböző mennyiségű szén nanocsövet tartalmazó kompozitok hidrogénfejlesztő képessége*

A 0,1, 1,0 és 5,0 m/m% koncentrációk közül a legkisebb szén nanocső koncentráció esetében tapasztaltunk legjobb hidrogénfejlesztő képességet (6. *ábra*). A szén nanocső és a fotokatalizátorok kombinálása tehát késleltetheti a szabad töltések rekombinációs folyamatait az által, hogy elvezeti őket a félvezető oxidok felületéről. A nemesfém részecskék szintén magukhoz vonzzák a szabad elektronokat, hogy

későbbi redukációs folyamatokban „használgják” őket, továbbá a WO_3 részecskék is rendelkeznek bizonyos „elektron-elszívó” képességgel, amely elektronok a volfrám atomok redukálására fordíthatódnak. Így összességében az kompetitív helyzet alakul ki a kompozit elektron akceptor jelleggel bíró komponensei között.

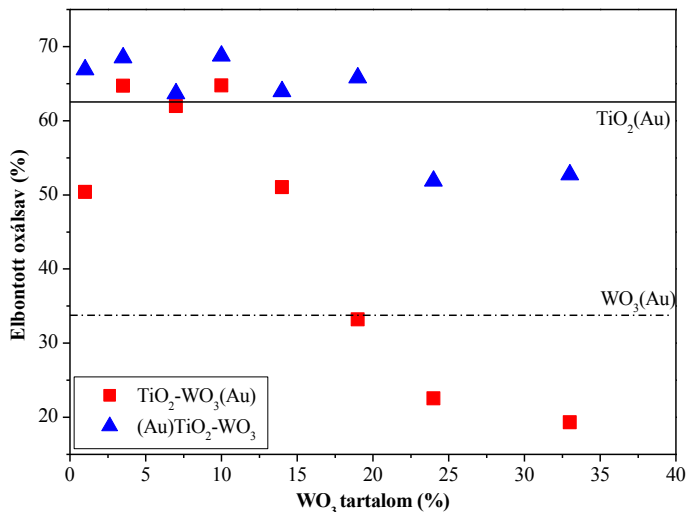
Szelektív fotoredukcióval előállított TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorokkal elért eredmények

T2: A TiO_2-WO_3 kompoziton belül a nemesfém nanorészecske lokalizációja kulcsfontosságú.



4. ábra: A $TiO_2-WO_3(Au)$ kompozitok (a) és az $(Au)TiO_2-WO_3$ kompozitok diffúz reflexiós spektruma (b)

Abban az esetben ugyanis, amikor a nemesfém nanorészecske a TiO_2 komponens felületére lett redukálva a kompozit fényelnyelése nem változik jelentős mértékben a WO_3 koncentrációjának függvényében (4. ábra (b)). Amikor a WO_3 felületén helyezkedik el az adott nemesfém részecske, a kompozit fényelnyelése jelentős mértékben változik és ugyanakkor a kompozit fotokatalitikus aktivitása jelentős mértékben romlik a WO_3 koncentrációjának növelésével (4. ábra (a), 5. ábra).



5. ábra: 180 perc UV megvilágítás után mért oxálsav konverzió a $TiO_2-WO_3(Au)$ és a $(Au)TiO_2-WO_3$ kompozitok esetében (d)

Kijelenthető tehát, hogy a nemesfém tartalmú kompozit fotokatalizátorok fényelnyelő képessége nagymértékben függ attól, hogy a kompoziton belül melyik oxid komponens felületén helyezkednek el a nemesfém részecskék. Továbbá ez azt is jelenti, hogy a kompozit fotokatalizátor optikai tulajdonságainak finomhangolásával lehetőség nyílik kívánt tiltotsáv-szélesség értékkel rendelkező kompozit katalizátort előállítására.

T3: A legnagyobb fotokatalitikus hatékonyságot a 10% WO_3 koncentráció a TiO_2-WO_3 -nemesfém kompoziton belül 10% körüli értékre tehető

Abban az esetben, amikor az adott nemesfémeket a WO_3 -ra választottuk le, az volt tapasztalható, hogy a WO_3 kompoziton belüli tartalmának növekedése egy adott

WO₃ tartalomig javít a fotokatalitikus aktivitáson, majd a 24 m/m%-os WO₃ tartalomtól aktivitáscsökkenés figyelhető meg. A későbbiekben ezért a TiO₂/WO₃ kompozitokban sosem növeltük a WO₃ koncentrációját 24 m/m% fölé. Az aranyhoz hasonlóan, a WO₃ platínával való módosítása esetén is az tapasztalható, hogy 10 m/m%-os volfrám-trioxid tartalom az optimális a kompozitok fotokatalitikus aktivitásának szempontjából (5. ábra). A szelektív fotoredukcióval előállított TiO₂/WO₃ kompozitok vizsgálata során viszont megerősítést nyert az a tény, miszerint nem a legjobb szervesanyag bontó kompozit rendelkezik a legjobb fotokatalitikus hidrogénfejlesztő tulajdonsággal, amely feltehetően többek között a WO₃ komponens elektrontároló tulajdonságának tudható be.

Impregnálással előállított TiO₂/WO₃ kompozit fotokatalizátorokkal elért eredmények

T4: Az impregnálással előállított TiO₂-WO₃ kompozit fotokatalizátorokban a WO₃ három különböző formában van jelen (amorf, kristályos valamint dópoló entitásként), amely hatással van a kompozit fotokatalizátorok fotokatalitikus aktivitására.

Az előállított kompozitokat több anyagszerkezeti vizsgálatnak vetettük alá. A DRS spektrumok elsőrendű deriváltjainak tanulmányozásakor arra a feltevésre jutottunk, hogy a 4% volfrám tartalommal rendelkező TiO₂/WO₃ kompozitban, a W mint dópoló elem van jelen.

1. táblázat: A P25 és kompozit fotokatalizátorok bontási sebességei, illetve legfontosabb anyagszerkezeti jellemzői

Minta	r_{fenol} ($\mu\text{M min}^{-1}$)	$r_{\text{fenol,S}}$ ($\text{mM h}^{-1} \text{m}^{-2}$)	d (nm)	
			TiO ₂	WO ₃
			Anatáz/ Rutil	Monoklin
P25/WO ₃ (4%)	2,98	5,29	32/48	-
P25/WO ₃ (4%)-Au-VIS	3,04	4,61	30/46	-
P25/WO ₃ (4%)-Au-UV	3,92	5,95	30/46	-
P25	4,12	4,94	25/40	-
P25/WO ₃ (24%)	1,10	0,83	31/43	22
P25/WO ₃ (24%)-Au-VIS	0,78	0,67	32/44	24
P25/WO ₃ (24%)-Au-UV	2,18	3,54	34/50	25

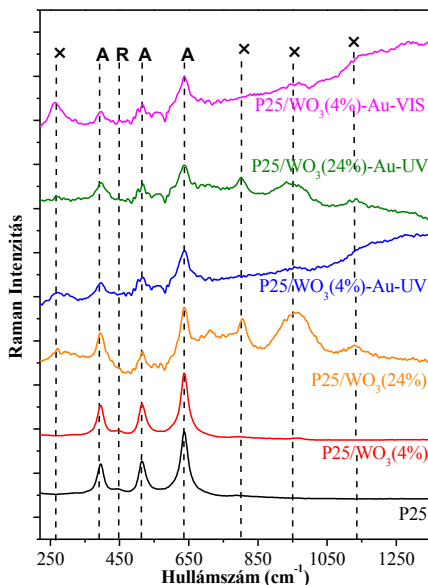
r_{fenol} – A fenol bontás reakciósebessége

$r_{\text{fenol,S}}$ – A felületre normalizált fenol bomlás reakciósebessége

d – Részecskeátmérő

A Raman vizsgálatok alátámasztották a feltevést, valamint a spektrumban megjelenő csúcsok (710 és 800 cm^{-1} -nél monoklin WO₃-ra jellemző, míg a 260 cm^{-1} (O-W-O), 950-960 cm^{-1} (W=O) és 1126 cm^{-1} környékén az amorf WO₃-ra jellemző (6. ábra)) bizonyítják, hogy az összes olyan kompozit felületén, amely 4%-ban tartalmazott WO₃-ot, a WO₃ amorf és kristályos formában is jelen van.

A 4%-ban volfrámot tartalmazó TiO₂/WO₃ fotokatalizátor kompozitok fotokatalitikus fenolbontó képessége, jobb, mint a 24%-ban volfrámot tartalmazó TiO₂/WO₃ fotokatalizátor kompozitoké, valamint a felületre normalizált fenolbomlási sebesség értékei megközelítik, illetve meghaladják a P25 felületre normalizált fenolbomlási sebesség értékét (1. táblázat).

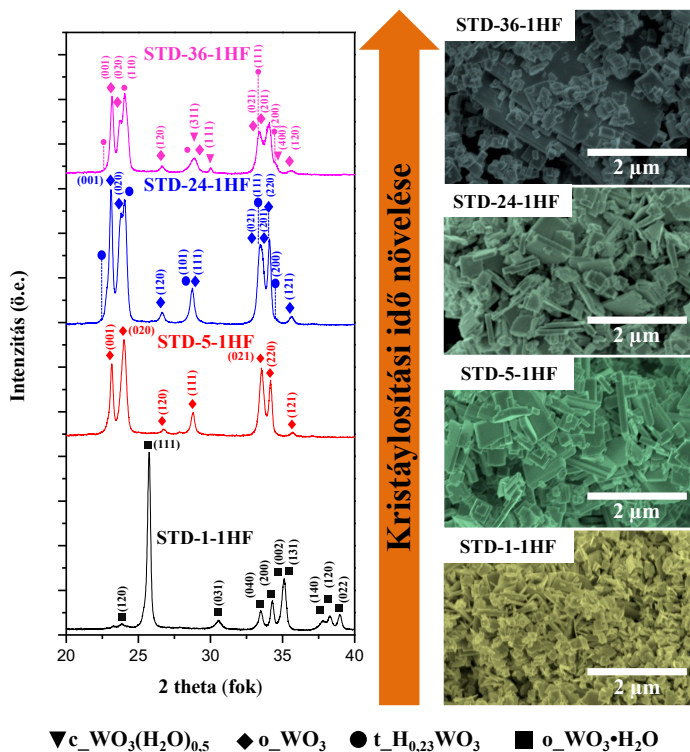


6. ábra: A vizsgált kompozit fotokatalizátorok Raman spektrumai

Hidrotermális kristályosítással előállított WO_3 -ból készített TiO_2/WO_3 kompozitok

T5: A kristályosítási idő a WO_3 kristályok méretére, az előállított kristályok kristályfázis szerinti összetételére és a kristály geometriájára jelentős hatással van.

A kristályméret a kristályosítási idővel nőtt. A kristályszerkezetet valamint a kristályfázis tekintve pedig a rövid idejű (1 óra) és a közepes idejű (5 óra) hidrotermális kezelés között átkristályosodás volt tapasztalható (ortorombos $WO_3 \cdot H_2O \rightarrow$ ortorombos WO_3), majd a hosszú idejű (24 illetve 36 óra) kristályosítás kevert kristályfázisú (ortorombos és tetragonális) parciális volfrám-hidrátok kialakulását eredményezte (7. ábra). Ezzel bebizonyítottuk, hogy állandó hőmérsékleten, csupán a kristályosítási idő változtatásával is lehetséges eltérő szerkezetű volfrám-oxidokat előállítani.

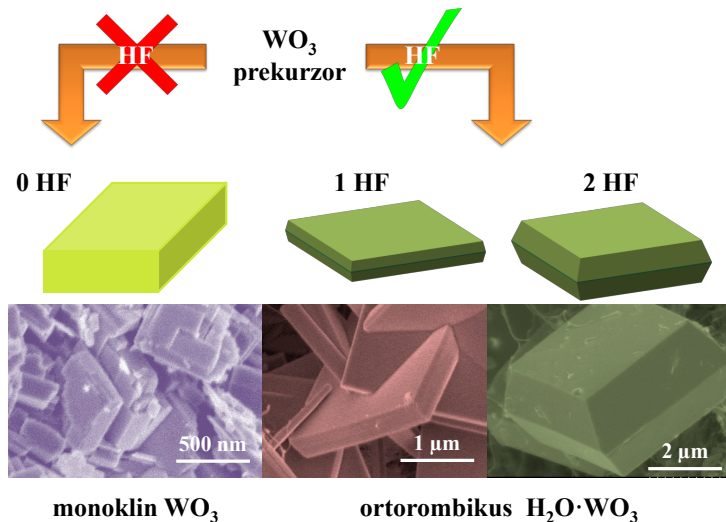


7. ábra: Az STD-ből készült WO_3 kristályok röntgen diffraktogramjai és pásztázó elektronmikroszkóppal készült felvételei

T6: A hidrotermális kristályosítás során alkalmazott HF oldat koncentrációja elősegíti a különböző kristályoldalak stabilizálódását.

Abban az esetben, amikor a kristályosítás során nem volt HF oldat a rendszerben a minták, mind a nano részecsketarományba eső, monoklin kristályfázissal rendelkező WO_3 kristályok lettek (8. ábra). Amint a HF oldat megjelent a rendszerben a kristályosítási időtől függően volfrám-hidrátok keletkeztek, amely kristályok kristályfázis és –szerkezetátalakuláson estek át. Ezen kívül

megfigyelhető volt, hogy a HF koncentrációjának növelése, adott kristályoldalak felületének fejlődését eredményezte, így kijelenthető, hogy a HF oldat hatékony kristályformáló ágensként alkalmazható a WO_3 kristályok előállításánál.



8. ábra: HF oldat hatása a kialakuló WO_3 kristályok kristályfázisára, - szerkezetére és morfológiájára

Véggövetkeztetések

A TiO_2/WO_3 fotokatalizátor kompozitokkal végzett kutatások fő célja a kompozitokban a WO_3 komponens töltéscsapdázó tulajdonságának tanulmányozása. A TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorokat különböző módszerekkel állítottam elő és a vizsgálatok során WO_3 -nak mint vizsgált ágensnek, különböző „segítség” biztosítottunk, amelyek szintén jó elektron akceptor szereppel bírnak a fotokatalitikus rendszerekben, majd a WO_3 komponens kristályszerkezeti és morfológiai tulajdonságainak változtatásával próbáltunk meg választ adni annak kompoziton belül betöltött szerepére.

A $\text{TiO}_2/\text{WO}_3/\text{Au}/\text{MWCNT}$ kompozitok esetében rájöttünk, hogy a kellően kis koncentrációban hozzáadott szén nanocső, pozitív hatással lehet kompozit fotokatalitikus aktivitására. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagynunk a tény, mely szerint mind a nemesfém, mind a szén nanocső, sőt a kompozit WO_3 komponense is elektron akceptorként viselkedhet, így együttesen inkább csökkentették, semmint növelték rendszer fotokatalitikus aktivitását.

A sikeres szelektív fotoredukciót követően, a fotokatalizátor kompozitokon elvégzett vizsgálatok segítségével bizonyítottuk, hogy egyáltalán nem mindegy, hogy a TiO_2/WO_3 kompoziton belül a nemesfém nanorészecske melyik oxidon van lokalizálva. Amikor a TiO_2 felületén helyezkedik el az adott nemesfém részecske, a kompozit fényelnyelése szinte változatlan, míg fordított esetben a kompozit fényelnyelése jelentős mértékben változik, ugyanakkor a kompozit fotokatalitikus aktivitása jelentős mértékben romlik a WO_3 koncentrációjának növelésével. Továbbá a fotokatalitikus aktivitás egy maximum jellegű görbét ír le, vagyis az optimális WO_3 koncentráció a TiO_2/WO_3 kompoziton belül 10% körüli értékre tehető.

Az impregnálással előállított TiO_2/WO_3 kompozitok, alacsony (4 m/m%) volfrámtartalom mellett, a W-ot, mint dópoló elemet, valamint a WO_3 komponenst amorf és kristályos formában is tartalmazza. Ennél a kompozitnál, tehát nem is annyira a nemesfém, mind inkább a WO_3 amorf mivolta volt jó hatással a kompozit fotokatalitikus aktivitására.

A hidrotermális kristályosítással történő WO_3 előállítás során a WO_3 szerkezetbeli, kristályfázisbeli, illetve kristálméretbeli tulajdonságainak hatását vizsgáltuk a WO_3 töltéscsapdázó hatékonyságára. Az elvégzett anyagszerkezeti vizsgálatok és a mért fotokatalitikus aktivitás eredmények fényében kijelenthetjük, hogy mindenképp azok a TiO_2/WO_3 fotokatalizátor kompozitok rendelkeztek igencsak jó fotokatalitikus aktivitással, amelyek WO_3 komponense volfrám-hidrát ($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), illetve parciális volfrám-hidrát ($\text{H}_{0,23}\text{WO}_3$ illetve $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$) volt. Ennek oka abban áll, hogy a hidrogén jelenléte több hibahelyet indukálhat az adott kristályszerkezetben.

Ezen kívül a hidrátok, illetve a parciális hidrátok rendezetlenebb kristálystruktúrát alkotnak, a vízmentes WO_3 kristályrácsához képest. A hibahelyek és a kevésbé strukturált kristályrács együttesen lehetővé teszik, hogy a szabadon mozgó elektronok jobban elvezetődjenek a WO_3 kristályrácsban, késleltetve ezzel az elektronok O_2 molekulákkal végbemenő reakcióját.

Habár a különböző előállítási módszerek mindegyike sikeresnek mondható, mégis a (foto)redukcióval és fizikai keveréssel előállított TiO_2/WO_3 kompozit fotokatalizátorok esetén beszélhetünk arról, hogy a WO_3 komponens igen jó töltéscsapdázóként szerepel. A monoklin kristályfázisú, kereskedelmi forgalomban kapható Aldrich WO_3 a felületére (foto)redukált nemesfémek „segítségével”, valamint a hidrotermális kristályosítással előállított kevert (ortorombos, tetragonális és kőbös) kristályfázissal rendelkező volfrám-hidrátok hatékonyan vezetik el/csapdázzák a fotogenerált elektronokat, amelynek eredményeképpen a szabadon maradt lyuk oldal, jelentős mennyiségű oxálsav oxidálására képes.

Irodalomjegyzék

- [1] R. Chatten, A. V. Chadwick, A. Rougier, P. J. D. Lindan, *Physical Chemistry B* 109 (2005) 3146-3156.
- [2] S. Salmaoui, F. Sediri, N. Gharbi, C. Perruchot, M. Jouini, *Electrochimica Acta* 108 (2013) 634-643.
- [3] X. Wang, X. Meng, M. Zhong, F. Wu, J. Li, *Applied Surface Science* 282 (2013) 826-831.
- [4] J. Li, J. Huang, J. Wu, L. Cao, Q. Li, K. Yanagisawa, *CrystEngComm* 15 (2013) 7904.
- [5] M. M. Rashad, A. E. Shalan, *Applied Physics A* (2013).
- [6] J. Yang, L. Jiao, Q. Zhao, Q. Wang, H. Gao, Q. Huan, W. Zheng, Y. Wang, H. Yuan, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 3699.
- [7] P. P. Gonzales-Borrero, F. Sato, A. N. Medina, M. L. Baesso, A. C. Bento, G. Baldissera, C. Persson, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist, A. F. d. Silva, *Applied Physics Letters* 96 (2010).
- [8] Y. P. Xie, G. Liu, L. Yin, H.-M. Cheng, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 6746-6751.
- [9] D. E. Macphee, D. Rosenberg, M. G. Skellern, R. P. Wells, J. A. Duffy, K. S. Killham, *Journal of Solid State Electrochemistry* (2011).
- [10] Y. Liu, Y. Li, W. Li, S. Han, C. Liu, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5038-5045.
- [11] E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo, L. Thiên-Nga, C. Mikó, R. Gaál, L. Forró, *Chemical Physics Letters* 378 (2003) 9-17.

TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉG

MTMT azonosító: 10044044

Megjelent / megjelenő közlemények: 8

Konferenciákon való részvétel: 16

Előadóként 3

Társszerzőként 4

Poszterek 9

A fokozatszerzéshez felhasználandó közlemények

Megjelent közlemények

Zs. Pap, É. Karácsonyi, L. Baia, L. C. Pop, V. Danciu, K. Hernádi, K. Mogyorósi, and A. Dombi: *TiO₂/WO₃/Au/MWCNT composite materials for photocatalytic hydrogen production: Advantages and draw-backs*, Physica Status Solidi, B 249, No. 12, 2592-2595 (2012) / DOI 10.1002/pssb.201200095

I.F.: 1,61

Hivatkozások száma: 6

É. Karácsonyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L. C. Pop, G. Kovács, V. Cosoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Zs. Pap: *The photocatalytic activity of TiO₂/WO₃/noble metal (Au or Pt) nanoarchitectures obtained by selective photodeposition*, Catalysis Today (2012), DOI: 10.1016/j.cattod.2012.09.038.

I.F.: 3,31

Hivatkozások száma: 28

G. Kovács, L. Baia, A. Vulpoi, T. Radu, É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, S. Simon, Zs. Pap: *TiO₂/WO₃/Au nanoarchitectures' photocatalytic activity, "from degradation intermediates to catalysts' structural peculiarities", Part I: Aeroxide P25 based composites*, Applied Catalysis B Environmental (01/2014), 147:508-517., DOI:10.1016/j.apcatb.2013.09.019

I.F.: 6,01

Hivatkozások száma: 18

Publikálás alatt lévő közlemény:

É. Karácsonyi, K. Hernádi, E. Girleanu, O. Ersen, L. Baia, G. Kovács, Zs. Pap: *Enhancing the photocatalytic activity of titania using WO₃ with (002) and (020) exposed facets*

Egyéb közlemények

Zs. Pap, É. Karácsonyi, Zs. Cegléd, A. Dombi, V. Danciu, I. C. Popescu, L. Baia, A. Oszkó, K. Mogyorósi: *Dynamic changes on the surface during the calcination of rapid heat treated TiO₂ photocatalysts*, Applied Catalysis B Environmental 111-112 (2012) 595-604.

I.F.: 6,01

Hivatkozások száma: 12

K. Mogyorósi, É. Karácsonyi, Zs. Cegléd, A. Dombi, V. Danciu, L. Baia, Zs. Pap: *New insights regarding the calcination as a critical parameter in the synthesis of sol-*

gel made titania powders, Journal of Sol-Gel Science and Technology (2012), DOI: 10.1007/s10971-012-2897-1.

I.F.: 1,55

Hivatkozások száma: 2

L. Baia, A. Vulpoi, T. Radu, É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, S. Simon, K. Norén, S. E. Canton, G. Kovács, Zs. Pap: *TiO₂/WO₃/Au nanoarchitectures' photocatalytic activity "from degradation intermediates to catalysts' structural peculiarities" Part II: Aerogel based composites – fine details by spectroscopic means*, Applied Catalysis B Environmental (04/214), 148-149:589-600., DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.12.034

I.F.: 6,01

Hivatkozások száma: 12

L. Baia, E. Orbán, Sz. Fodor, B. Hampel, E. Zs. Kedves, K. Saszet, I. Székely, É. Karácsonyi, B. Réti, P. Berki, K. Magyar, A. Csavdári, Cs. Bolla, V. Coşoveanu, K. Hernádi, M. Baia, A. Dombi, V. Danciu, G. Kovács, Zs. Pap: *Preparation of TiO₂/WO₃ composite photocatalysts by the adjustment of the semiconductors' surface charge*, Materials Science in Semiconductor Processing 09/2015; DOI:10.1016/j.mssp.2015.08.042

I.F.: 1,96

Hivatkozások száma: 0

Összesített impakt faktor: 26,46

A nyilvános védés időpontjáig valószínűsített összesített impakt faktor: 26,46

Konferencia részvétel előadóként

2010.11.06.-11.12. DUF Tudomány Hete, Magyarország, Dunaújváros

Zs. Pap, É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Mogyorósi: *Gyors kalcinálású nitrogénnel dópolt titán-dioxid fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata*

2012.11.22.-11.25. Conferința Internațională de Chimie Ediția nr. XVIII, Romania, Băile Felix

É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Mogyorósi, V. Danciu, L. Baia, G. Kovács, L. C. Pop, A. Vulpoi, Zs. Pap: *Nemesfémekkel módosított TiO_2 és WO_3 kompozitok előállítása és fotokatalitikus oxálsavbontó illetve hidrogénfejlesztő képessége*

2014.11.06.-2014.11.09. XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia, Románia, Kolozsvár

É. Karácsonyi, Zs. Pap, G. Kovács, L. Baia, V. Danciu, A. Dombi, K. Hernádi: *Labirintus alakú WO_3 mikrokristályok előállítása, fotokatalitikus és anyagszerkezeti tulajdonságainak vizsgálata*

Konferencia részvétel társszerzőként

2012.05.14.-05.18. EMRS 2012 Spring Meeting, France, Strasbourg

É. Karácsonyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L. C. Pop, V. Coșoveanu, A. Vulpoi, Zs. Pap: *$TiO_2/WO_3/noble\ metal\ (Au\ or\ Pt)$ nanoarchitectures for photocatalytic hydrogen production*

2012.10.11.-10.12. 1. Környezetkémiai Szimpózium, Magyarország, Mátraháza

É. Karácsonyi & Á. Kmetykó, A. Dombi, K. Mogyorósi, L. Baia, V. Danciu, Zs. Pap: *Nemesfémekkel módosított titán-dioxid és volfrám-trioxid nanokompozitok előállítása és fotokatalitikus hidrogénfejlesztő képessége*

2013.05.27.-2013.05.31. E-MRS 2013 Spring Meeting, France, Strasbourg

G. Kovács, É. Karácsonyi, Zs Pap, M. Baia, K. Noren, A. Dombi, L. C. Pop, A. Vulpoi, V. Danciu, L. Baia: *Structural properties of TiO₂/WO₃/noble metal based systems-„From structure to degradation intermediates”*

2015.09.23.-2015.09.27. 21st International Conference on Chemistry (XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia), Șumuleu Ciuc, Romania

Zs. Pap, G. Kovács, Zs. R. Tóth, K. Vajda, É. Karácsonyi, Zs. Kása, Sz. Fodor, E. Zs. Kedves, I. Székely, K. Saszet, B. Hampel, Zs. Czekes, E. Orbán, Z. Kovács, V. Danciu, L. Baia, A. Dombi: *The Functioning Mechanism of Photocatalytic Systems from the Charge Transfer Point of View. “The Adventure of the Electron” (Fotokatalitikus rendszerek működése a töltésátvitel szempontjából. „Az elektronok kalandos útja”)*

Posztterek:

2012.03.03.-03.10. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Austria, Kirchberg

Zs. Pap, É. Karácsonyi, L. Baia, L. C. Pop, V. Danciu, K. Hernádi, K. Mogyorósi, A. Dombi: *TiO₂/WO₃/Au/CNT composite materials for photocatalytic hydrogen production*

2012.10.24.-10.27. 5th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Hungary, Szeged

É. Karácsonyi, A. Dombi, L. C. Pop, V. Danciu, A. Vulpoi, L. Baia, K. Mogyorósi, Zs. Pap: *Nobel metal deposited TiO₂/WO₃ composite photocatalysts for*

oxalic acid degradation and hydrogen production: The role of the localization of the gold or platinum nanoparticle

2013.05.27.-2013.05.31. E-MRS 2013 Spring Meeting, France, Strasbourg

É. Karácsonyi, A. Dombi, G. Kovács, L. Baia, V. Danciu, K. Hernádi, Zs. Pap:
Charge carrier dynamics “at first sight” of titania/tungsten oxide/noble metal composite photocatalysts in the liquid and gas phase

2013.06.23.-2013.06.27. Fourth International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP4), Czech Republic, Prague

É. Karácsonyi, A. Dombi, G. Kovács, L. Baia, V. Danciu, K. Hernadi, Zs. Pap:
The mechanism of charge transfer in titania/tungsten oxide composites in the liquid and gas phase

2013.06.23.-2013.06.27. Fourth International Conference on Semiconductor Photochemistry (SP4), Czech Republic, Prague

G. Kovács, É. Karácsonyi, Zs. Pap, M. Baia, K. Norén, A. Dombi, L. C. Pop, A. Vulpoi, T. Radu, V. Danciu, V. Cosoveanu, L. Baia:
Correlation of the TiO₂/WO₃/Au composites' structure with phenol photodegradation intermediates

2013.11.21.-2013.11.24. 19th International Conference on Chemistry, Baia Mare, Romania

É. Karácsonyi, Zs. Pap, G. Kovács, V. Danciu, A. Dombi, K. Hernádi, L. Baia:
Exploring the Nature of the Activity Shown by the TiO₂/WO₃ Composite Photocatalytic Systems in Liquid and Gas Phase (TiO₂/WO₃ kompozitok működésének felderítése folyadék- és gáz fázisban)

Társszerzői nyilatkozat

Alulírott Dr. Pap Zsolt hozzájárulok, hogy Karácsonyi Éva (PhD fokozatra pályázó) felhasználja a

TiO₂/WO₃/Au/MWCNT composite materials for photocatalytic hydrogen production: Advantages and draw-backs című,

Pap Zsolt, Karácsonyi Éva, Lucian Baia, Lucian C. Pop, Virginia Danciu, Hernádi Klára, Mogyorósi Károly, és Dombi András szerzőtársakkal a

Physica Status Solidi, B 249, No. 12, 2592-2595 (2012) nevű szakfolyóiratban megjelentetett

közleményünkben foglalt eredményeinket a Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskola keretében a PhD fokozat eléréséért benyújtott dolgozatában, és egyúttal kijelentem, hogy ezeket nem használtam fel tudományos fokozat megszerzésekor, s ezt a jövőben sem teszem. A szóban forgó közleményben a jelölt szerepe meghatározó fontosságú.

Szeged, 2017.08.31.



Dr. Pap Zsolt

Társszerzői nyilatkozat

Alulírott Dr. Kovács Gábor és Dr. Lucia Baia hozzájárulunk, hogy Karácsonyi Éva (PhD fokozatra pályázó) felhasználja a

TiO₂/WO₃/Au nanoarchitectures' photocatalytic activity, "from degradation intermediates to catalysts' structural peculiarities", Part I: Aeroxide P25 based composites című,

Kovács Gábor, Lucian Baia, Adriana Vulpoi, Teodora Radu, Karácsonyi Éva, Dombi András, Hernádi Klára, Virginia Danciu, S. Simon, Pap Zsolt szerzőtársakkal a

Applied Catalysis B Environmental (01/2014) nevű szakfolyóiratban megjelentetett

közleményünkben foglalt eredményeinket a Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskola keretében a PhD fokozat eléréséért benyújtott dolgozatában, és egyúttal kijelentjük, hogy ezeket nem használtuk fel tudományos fokozat megszerzésekor, s ezt a jövőben sem tesszük. A szóban forgó közleményben a jelölt szerepe meghatározó fontosságú.

Szeged, 2017.08.31.



Dr. Lucian Baia



Dr. Kovács Gábor