

ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, Környezeti és Szervetlen Fotokémia Kutatócsoport

Ferencz Orsolya, Dr. Fodor Lajos

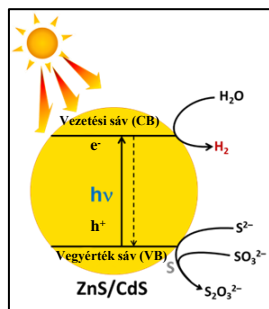
Bevezetés

Napjaink súlyos problémája a környezetszennyezés, különösen a természetben előforduló szennyezőanyagok mennyisége, illetve a temérdek ipari hulladék felhalmozódása. Egy ilyen ipari melléktermék a H₂S is, amelyből heterogén fotokatalitikus bontás során energiatermelésre felhasználható H₂ képződik. A heterogén fotokatalízis ezen felül megoldást nyújthat a különböző szennyezőanyagok napfény segítségével történő oxidálására, és ennek során történő lebontására. Éppen ezért munkám fő célja egy minél hatékonyabb, láthatófény tartományában is aktív, fém-szulfidokkal módosított g-C₃N₄ katalizátorok előállítása volt, amelyeket egyrészt fotokatalitikus hidrogénfejlesztésre használtam fel, másrészt pedig szennyezőanyagok lebontására.

A heterogén fotokatalízis

A fotokatalizátort a tiltottsáv-szélességénél nagyobb energiájú fotonokkal gerjesztve egy elektron-lyuk pár képződik (1). Miközben a CB-re került elektronok a vizet redukálják (2), a VB-beli lyukak a szulfidionokat oxidálják, ami kénkiváláshoz vezethet (3). Ennek megelőzése érdekében a mérések során Na₂SO₃ segédanyagot alkalmaztam (4).

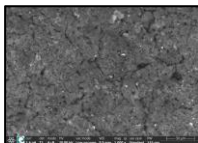
- (1) Katalizátor + hv → e⁻_{CB} + h⁺_{VB}
- (2) 2e⁻_{CB} + 2H₂O → H₂ + 2OH⁻
- (3) 2h⁺_{VB} + S²⁻ → S
- (4) S + SO₃²⁻ → S₂O₃²⁻



1. Ábra – A fotokatalizátorban lejátszódó folyamatok

A vizsgált katalizátorok

- | | | | | | |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---------------|---|------------|
| (A) | Melamin | → | 550°C, 4 óra | → | gCN |
| (B) | gCN + Cd(CH ₃ COO) ₂
Zn(CH ₃ COO) ₂
tioacetamid | → | 80°C, 30 perc | → | gCN-CZT |
| (C) | gCN-CZT + Ni(NO ₃) ₂ + NH ₄ OH | → | 24 óra | → | gCN-CZT-Ni |



A gCN-CZT SEM felvételén látható, hogy a CdS és ZnS egyenletesen oszlik el a katalizátor felületén, amiből arra következtethetünk, hogy szoros kötődés alakult ki a részecskék között, vagyis a katalizátor előállítása sikeresnek bizonyult.

2. Ábra – A gCN-CZT minta SEM felvétele

Összefoglalás

A gCN-CZT minta javulást mutatott a módosítatlan gCN-hez képest mind a hidrogénfejlesztés, mind a lebontási folyamatok során mutatott aktivitás terén. Ehhez képest a Ni(II)-vel történt módosítás a H₂-fejlesztő hatékonyságot javította, míg a fenilalanin degradációját hátráltatta. Ebből arra következtethetünk, hogy a lyukak sebességmeghatározó szerepet játszanak az utóbbi folyamatban.

H₂-fejlesztési vizsgálatok

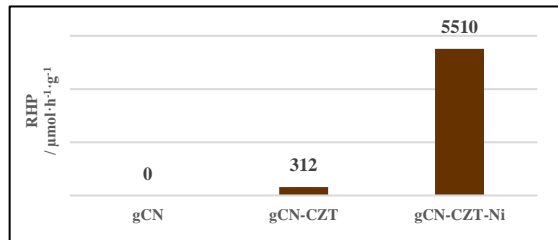
Ahogy az alábbi fényképen is látható, a katalizátor szuszpenzióját tartalmazó reaktort egy pufferedényhez csatlakoztattam, amelyből a fejlődő hidrogén által kiszorított folyadék a vizsgálatok során egy mérlegre helyezett szedőedénybe csöpögött. Az edénybe érkező folyadék tömegét egy számítógépes program segítségével mértem. Fényforrásként 2 db 7 W-os, látható fényű 6000 K Optonica SP1275 LED-et használtam.

A katalizátorok bevilágítása során a mért adatokból kiszámoltam az idő- és katalizátortömegegységre eső H₂-fejlődés sebességét, majd ezek maximumának környezetében mért 3 órás átlagot ábrázoltam. A gCN minta nem mutatott mérhető aktivitást, ám a gCN-CZT kompozit esetében 312 μmol·h⁻¹·g⁻¹ hidrogénfejlesztési sebességet mértem. Ennek Ni(II)-módosítása jelentősen növelte a hatékonyságot, a gCN-CZT-Ni katalizátor 18-szoros javulást mutatott 5510 μmol·h⁻¹·g⁻¹ értékével.



3. Ábra – A felhasználó berendezés (I)

Azt tapasztaltam, hogy a segédkatalizátorként alkalmazott Ni(II)-vegyület a lyukak csapdázásával, ezáltal a rekombináció mértékének csökkentésével növeli a H₂-fejlesztő hatékonyságot.



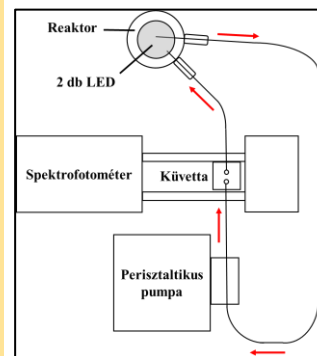
4. Ábra – Az egyes katalizátorok H₂-fejlesztési hatékonysága (RHP)

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a „Peregrinatio I.” és az „Ipar a Veszprémi Mérnökképzésért” Alapítványok, illetve a Nemzeti Felsőoktatási Ösztöndíj pályázat támogatását, amelyek segítségével ez a munka létrejöhett.

Lebontási vizsgálatok

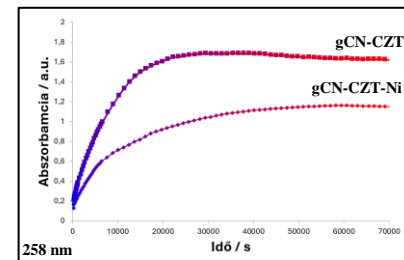
A lebontandó oldat a reaktorból egy teflonsövön át haladt egy átfolyós kvarc küvetta, amelyből azt visszavezetve a reaktorba az oldat keringtetésével folyamatos elemzést tudtam lehetővé tenni, mintavétel nélkül. A folyamatos keringtetéshez egy perisztaltikus pumpát használtam.



5. Ábra – A felhasználó berendezés (II)

A mérések során lebontandó modellvegyületként fenilalanin oldatát alkalmaztam. A gCN katalizátornál nem következett be számottevő változás, ellenben a másik két kompozit esetében már megfigyelhető volt a bomlási folyamat lejtőszódása. Ezek esetében a 6. ábrán tüntettem fel az oldatok abszorbanciaváltozását az idő függvényében egy választott hullámhosszon. Megfigyelhető, hogy a gCN-CZT-Ni jelenlétében az abszorbanciaváltozás kezdeti sebessége közel felére csökkent a gCN-CZT-hez képest.

Ez annak köszönhető, hogy a Ni(OH)₂ a lyukak csapdázása során Ni(III)-vegyületté oxidálódik, ami a nagy oxidációs potenciálú lyukakkal ellentétben már nem elég erős oxidálószer a fenilalanin hatékony bontásához.



6. Ábra – A vizsgált minták abszorbanciaváltozása

Források

- Fujishima, A., & Honda, K. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238(5358), 37-38.
- Szabó-Bárdos, E., Somogyi, K., Törő, N., Kiss, G., & Horváth, A. (2011). Photocatalytic decomposition of l-phenylalanine over TiO₂: Identification of intermediates and the mechanism of photodegradation. Applied Catalysis B: Environmental, 101(3-4), 471-478.