

PÉCSI TUDOMÁNYEGYETEM  
TERMÉSZETTUDOMÁNYI KAR  
KÉMIAI INTÉZET

**Ce(III)/(IV) által katalizált fotokémiai vízbontás**



Témavezetők: Dr. Ósz Katalin  
egyetemi docens  
Rapp-Kindner Ildikó  
tudományos segédmunkatárs

Készítette: Horváth Petra V95RJA  
Kémia BSc

PÉCS, 2023

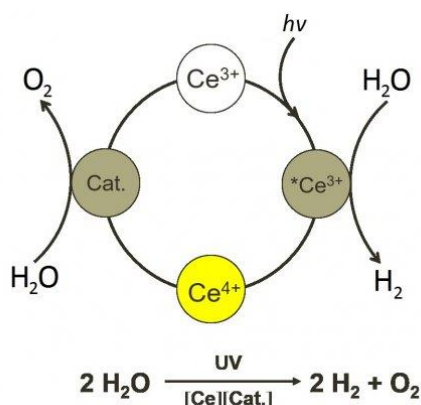
# Tartalomjegyzék

1. Absztrakt .....	3
2. Bevezetés és célkitűzés .....	4
2.1. Irodalmi előzmények.....	4
2.1.1. A fotokémia törvényei.....	6
2.1.2. Fotokémiai vízbontás lehetőségei .....	7
2.1.3. A Ce(III/IV)-ionok fotokémiai viselkedése .....	8
2.1.4. Ce(III)/Ce(IV)-ionok előfordulása és koordinációs kémiája .....	9
2.1.5. A halogenid-ionok fotokémiai reakciói.....	9
2.1.6. Cérium- és halogenid-ionok közötti redoxireakció .....	11
2.2. Célkitűzés .....	13
3. Kísérleti körülmények .....	14
3.1. Anyagok .....	14
3.2. Eszközök .....	14
3.2.1. Mérlegek.....	14
3.2.2. PhotoCube fotoreaktor .....	15
3.2.3. Diódasoros spektrofotométer .....	16
4. Eredmények.....	18
4.1. HCl koncentrációjának meghatározása .....	18
4.2. Kísérletek PhotoCube fotoreaktorban .....	19
4.2.1. A víz párolgása a mérési körülmények között .....	19
4.2.2. A sósavoldat tömegcsökkenése megvilágítás hatására .....	24
4.2.3. A sósavas Ce(III)-oldat tömegcsökkenése megvilágítás hatására.....	26
4.3. Kísérletek diódasoros spektrofotométerrel.....	29
4.3.1. A sósav-törzsoldat fotokémiai bomlása .....	29
4.3.2. A CeCl <sub>3</sub> -os sósavoldatban lejátszódó folyamatok .....	30
4.3.3. A Ce(IV) és sósavoldat közötti reakció.....	31
5. Következtetések, összefoglalás .....	33
6. Köszönetnyilvánítás .....	34
7. Hivatkozott irodalmak jegyzéke.....	35

## 1. Absztrakt

Napjainkban egyre nagyobb szerepük van a környezetbarát energiáknak, számos kutatás foglalkozik energiaszükségleteink fedezésének megvalósítási lehetőségeivel. Az egyik ilyen megújuló energia a napenergia, aminek a kémiai energiává való alakítására több módszer is létezik. A fotokémiai vízbontás például megvalósítható homogén vizes közegben, különféle fotokatalizátorok és fotoérzékeny molekulák (például cérium(III)-sók) alkalmazásával.

A cérium(III)-sók által katalizált fotokémiai vízbontásban a bruttó folyamat a víz disszociációja oxigéngázra és hidrogéngázra, amelyhez az energiát a fény biztosítja. A reakcióban a cérium(III) maga a katalizátorként működő fémion. A folyamat során ez a fémion fotokémiai folyamatban gerjesztődik, elektronátvitellel redukálja a vizet, miközben maga cérium(IV)-ionná oxidálódik. Ezután a cérium(IV)-ionok a víz oxidációja mellett visszaredukálódnak cérium(III)-ionokká, körfolyamattá zárva a reakciót, ennek mechanizmusát az alábbi katalitikus ciklus írja le:



1. ábra: A Ce(III)-ion által katalizált fotokémiai vízbontás katalitikus ciklusa<sup>1</sup>

Ebből a bal oldali a víz oxidációja, amely önmagában lassan lejátszódó folyamat, de fény, vagy akár pl.  $\text{RuO}_2$  képes katalizálni. A másik fél-reakcióhoz a fény (vagy más energiaforrás) szükséges.

A reakció vizsgálatához egyrészt diódasoros spektrofotométert használtam, mely nem csak iniciálja, hanem követi is a reakciót. Emellett a kutatócsoportban nemrég került beszerzésre egy PhotoCube fotoreaktor, ami jóval nagyobb fényintenzitással rendelkezik. Célom ennek a reaktornak a használata, illetve a különböző közegekben végbemenő fotokémiai bomlások sebességének az összehasonlítása volt.

## 2. Bevezetés és célkitűzés

### 2.1. Irodalmi előzmények

A XXI. századi fejlettség fenntartásához és a növekvő népesség miatt elengedhetetlen az energia, melyből egyre többre van szükségünk napjainkban.<sup>2,3</sup> Az energia termelése igencsak költséges folyamat, a termelés során pedig káros anyagok jutnak a környezetbe. Ahhoz, hogy növekvő energiaigényeinkkel lépést tartsunk új technikák és új energiahordozók bevezetésére van szükségünk. A fosszilis energiahordozók felhasználásából adódó környezetszennyezés miatt napjainkban számos kutatás folyik alternatív vagy kiegészítő energiaforrások feltárásáról. Leginkább a megújuló energiaforrások kerülnek előtérbe, ilyenek például a biomassa, nap-, szél-, víz- és geotermikus energia. Energiaszükségleteink enyhítésére szolgálnak a meglévő és a közeljövőben épülő atomerőművek, bár elterjedésük akadályokba ütközik.<sup>4</sup> A megújuló energiaforrások természeti folyamatokon keresztül folyamatosan rendelkezésünkre állnak, illetve újratermelődnek. Egyik ilyen megújuló energiaforrásunk a napenergia, melynek az emberiség energiagondjainak enyhítésében sokkal nagyobb szerepe lesz a jövőben, mint napjainkban van. A földfelszínre érkező napsugárzás a kisugárzott energia kb. 45%-át éri el.<sup>5</sup> Ennek az energiamennyiségnek egyelőre csak kis hányadát hasznosítjuk pl. sókitermelésben, vízdesztillációban, vízmelegítésben, melegtárolásban és szárításban. A napenergia hasznosításával kapcsolatos fejlesztések irányai a következőket foglalják magukba:

- hő formájában történő hasznosítása alacsony hőmérsékleten (fűtés, vízmelegítés),
- mechanikai energia formájában történő hasznosítása magas hőmérsékleten (naperőművek),
- átalakítása elektromos energiává (napelemek, fotogalván-cellák),
- átalakítása kémiai energiává (hajtóanyag előállítás).

Az első három felsorolt hasznosítást jelenleg is széleskörűen alkalmazzák, ugyanakkor felhasználása számos nehézségbe ütközik, ilyenek például, hogy az energiaáram időben nem állandó, a Napból a Földre érkező energiaáram gyenge, összegyűjtésük nagy felületű, drága kollektorok telepítését kívánja meg, emellett a földrajzilag kedvezőtlen fekvésű területeket éri sok napsugárzás. Ezek a tények csökkentik a napenergia által kínált előnyöket. Ez a fajta energiaforrás ugyanakkor kimeríthetetlen, nem környezetszennyező, a Föld felületén

viszonylag egyenletes eloszlású, tehát a napenergia kémiai energiává való alakítása és a kémiai energia formájában való energiatárolás megfelelő megoldásnak tűnik.<sup>6</sup>

Ennek a megvalósításához az alábbi területeken végeznek kutatásokat:<sup>7</sup>

- kis molekulák, mint például víz, ammónia, kén-trioxid magas hőmérsékletű termokémiai bomlásfolyamatainak vizsgálata,
- félvezető elektródokon kémiai és/vagy elektromos energia előállítása,
- fotokémiai redoxirendszerek,
- fotogalván-cellák vizsgálata,
- energiatárolás energiában gazdagabb szerves vagy szervesetlen molekulák képződésekor.

Az energia tárolására jelenleg a hidrogén az egyik széles körben vizsgált lehetőség.<sup>8</sup> A napenergia hasznosítására pedig a fény-, hő- és elektromos energiával történő vízbontás az egyik lehetséges módszer. A hidrogén előállítására alkalmazott vízbontáshoz nagy energiára, tőkére és elektromos áramra van szükségünk. Ha a napenergia felelne a folyamat energiaigényéért, akkor a technológiák közül a termokémiai, fotobiológiai és fotokatalitikus vízbontásokat alkalmazhatnánk.<sup>9</sup>

A napenergia kémiai energiává való átalakítása fotokémiai reakciókkal valósítható meg. Az így használható reakció elengedhetetlen jellemzői a következők:

- a fotokémiai reakció legyen endoterm,
- a reakció visszaalakulása, mely exoterm, a folyamat körülményei között lassan játszódjon le, de ellenőrzött körülmények között (pl. katalizátor jelenlétében vagy magas hőmérsékleten) kellő gyorsasággal menjen végbe, miközben hőenergiát biztosít,
- a kiindulási anyagok abszorpciója UV és Vis tartományban nagy legyen, a termékek szintelenek legyenek,
- a termék képződésének kvantumhasznosítási tényezője nagy legyen, ne járjon hőfejlődéssel, és mellékreakció se játszódjon le,
- gazdaságos legyen.

A fotokémiai folyamatok három lehetséges csoportja:

- Valódi fotokémiai folyamatok, endoterm, vagyis energia befektetést igénylő folyamatok, melyek energiáját a fényenergia adja.

- Fotokémiai katalitikus folyamatok, melyek önmaguktól is végbemennek. Ez esetben a fény csak az aktiválási energiát szolgáltatja.
- A fotokémiai szenzibilizációs folyamatok csoportjába tartoznak azok a folyamatok, melyek során a fényelnyelés hatására gerjesztett molekulák átalakulás nélkül, közvetve hozzák létre a változást.<sup>10</sup>

### 2.1.1. A fotokémia törvényei

Abban az esetben, ha egy reakciónak a kinetikai vizsgálatát tervezzük, ismerni kell a fotokémia alaptörvényeit. Ezek a következők:

A fényelnyelés mértékét a **Lambert-Beer-törvény** fogalmazza meg,<sup>11</sup> mely leírja, hogy az elnyelt sugárzás mennyisége, azaz az abszorbancia mértéke nem függ a fény intenzitásától, csak az úthosszról, vagyis az abszorbancia arányos a sugárzást elnyelő részecskék koncentrációjával:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1)$$

ahol  $A$ : abszorbancia,  $I_0$ : beeső fény intenzitása [cd],  $I$ : az anyagon áthaladt fény intenzitása [cd],  $\varepsilon$ : a moláris fényelnyelési együttható (moláris abszorbancia) [ $M^{-1}cm^{-1}$ ],  $c$ : a koncentráció [M],  $l$ : a fénysugár által az oldatban megtett úthossz [cm].

**Grotthus–Draper-törvény**: azt mondja ki, hogy csak az elnyelt fény okoz (kémiai) változást. Ha a fény teljesen visszaverődik, vagy a közeg transzparens az adott hullámhosszúságú elektromágneses rezgésre, akkor nincs (kémiai) változás.<sup>12</sup>

**Bunsen–Roscoe-törvény**, viszonyossági törvény: A fotokémiai hatás ( $H$ ) a besugárzási intenzitás és a besugárzási idő szorzatával arányos:<sup>13</sup>

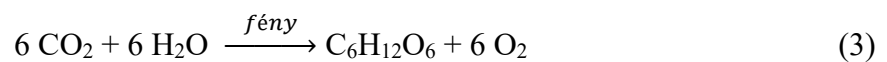
$$H = I \cdot t \quad (2)$$

**Stark–Einstein-törvény**, ekvivalencia törvény: Egy foton elnyelése csak 1 primer történést (azaz 1 primer kémiai változást) okoz – amit sok szekunder követhet.<sup>14</sup>

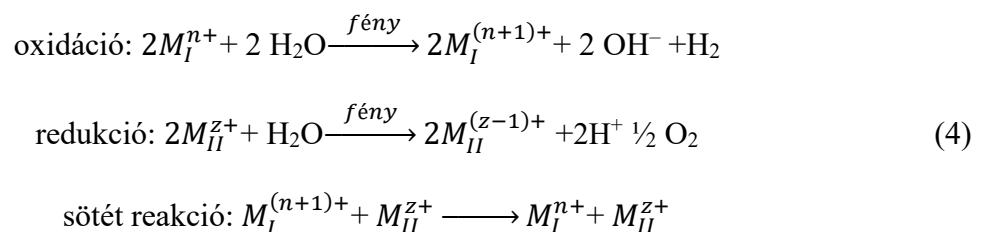
### 2.1.2. Fotokémiai vízbontás lehetőségei

A fotokémiai alaptörvényei szerint vízbontásra vagy abban az esetben van lehetőség, ha távoli UV-fényt alkalmazunk, vagy meg inkább olyan katalizátorokra van szükségünk, melyek képesek a Nap UV, vagy akár Vis tartományba eső emissziós spektrumát elnyelni.

A fotokémia a földi élet számára is nélkülözhetetlen, a fotoszintézis az alapja minden életfolyamatnak, mely során napfény hatására a víz és szén-dioxid oxigénné és szénhidrátokká redukálódik. A biológiai rendszerek ezt összetett módon oldották meg. A fotoszintézis lebontó és felépítő folyamatokból áll, a fényenergia a lebontó folyamatban kémiai energiává alakul, a felépítő folyamatban (a sötét szakaszban) a szén-dioxid megkötése történik. A bruttó reakció az alábbi egyenlettel írható le:

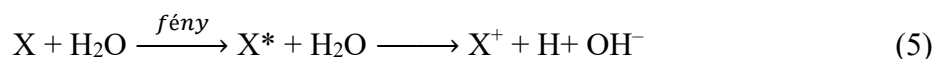


A napenergia ipari méretű átalakítására a víz bontása fotoredoxi-katalizátorokkal a legalkalmasabb. A fotokatalizátorként használt fémionok a folyamat során redoxireakcióban vesznek részt. A reakció első lépése, hogy napfény hatására ezek a fémionok oxidálódnak, majd a vizet redukálják. A második lépés (a sötét reakció) általában termikusan játszódik le, itt a katalizátor regenerálódik. Ha első lépésben a fémion redukálódik, akkor a vízbontás során oxigén fejlődik:



A folyamatok nehézségeit a hidrogénion redukciója okozza, ugyanis egy elektron felvételével reakcióképes hidrogénatom keletkezik. Ebből kifolyólag vagy kételektronos redukciót alkalmazunk, vagy olyan fotokatalizátort használunk, ami nem lép reakcióba a hidrogénatommal, ezért kézenfekvő választás fémsót választani katalizátornak.

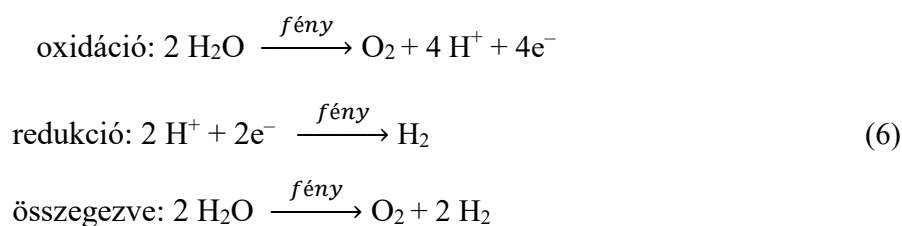
A víz fotolízisét nézve olyan redoxipárt célszerű alkalmazni, ahol X a katalizátorként működő fémion, miközben ő gerjesztődik, elektronátvitellel a víz redukálódik, eközben maga X<sup>+</sup> ionná oxidálódik.



Már az 1950-es években vizsgálták a Ce(III)-ion által katalizált fotokémiai vízbontást.<sup>15</sup> A CeO<sub>2</sub> vizes oldatát nagy intenzitású lámpával világították meg, ezáltal szabad szemmel is látható volt a gázfejlődés, a képződött gáz pedig durranógáz volt. A fotokatalitikus vízbontáshoz szükséges, fényelnyelésre képes molekula ebben az esetben a Ce(III)-ion volt. Ez elnyeli a fényt és ezáltal gerjesztett állapotba kerül.

### 2.1.3. A Ce(III/IV)-ionok fotokémiai viselkedése

A Ce(III)-ion által katalizált fotokémiai vízbontásban a víz fotokémiai bontása játszódik le, amely során oxigén- és hidrogéngáz képződik.



A vízbontás végbemeneteléhez külső energiára van szükség, a fotokémiai reakció esetében a reakció energiaszükségletét a fényenergia biztosítja, a reakció katalizátora (mely gyorsítja a reakciót) pedig a savas oldatban található Ce(III)- és/vagy Ce(IV)-só. A Ce(III)-ion a fotokémiai folyamat során gerjesztődik, a vizet redukálja, önmaga pedig Ce(IV)-ionná oxidálódik, de kis mennyisége miatt nem detektálható, csak erős oxidálószer jelenlétében. Következő lépésként a Ce(IV)-ion a vizet oxidálja, önmaga pedig redukálódik, körfolyamattá zárulva.<sup>16</sup> A Ce(III)/Ce(IV) katalitikus vízbontási reakcióját az 1. ábra (3. oldal) szemlélteti. Az



1. ábrán  $Ce^{3+}$ : a kiindulási vegyület,  $*Ce^{3+}$ : a kiindulási vegyület gerjesztett állapotban,  $Ce^{4+}$ : a fotokémiai termék alapállapotban.

#### 2.1.4. Ce(III)/Ce(IV)-ionok előfordulása és koordinációs kémiája

A cérium a földkéregben leggyakrabban előforduló, legnagyobb reakcióképességű elem a lantanoidák közül. Vegyjele: Ce, rendszáma 58-as, ezüstfehér színű, a nehézfémek közé tartozik. Alacsony/közepes szintű a mérgező hatása: füstje a tüdő szövetére mérgező hatással van.<sup>17</sup> Oxidjai gázizzótestek, öntisztító olajok alkotórészei. Katalizátor szerepét tölti be több reakciókban, adalékanyaga számos vas-alumínium-ötvözetnek, továbbá atomreaktorok szerkezeti anyaga.<sup>18</sup>

A Ce(IV)-ion erős oxidáló sajátossága miatt a vizes oldatát széles körben használják mennyiségi analízisben oxidálószerként (cerimetria). Tömény perklórsavban akvakomplekként van jelen, pH növekedéssel  $Ce(OH)^{3+}$ -ionok képződnek, melyek ezt követően polimerizálódnak, végeredményben pedig Ce(IV)-oxid-hidroxid, egy sárga, gélyszerű anyagként marad vissza.

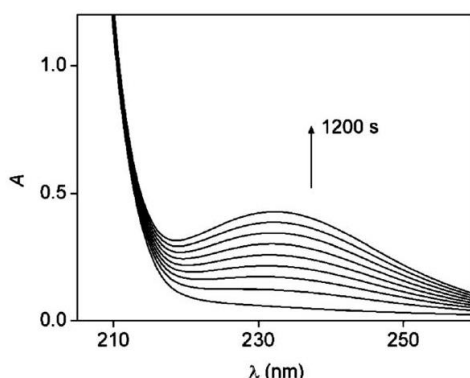
A Ce(III)-ionok koordinációs kémiája oldatban elég bonyolult, sztereokémiájuk és koordinációs számuk bizonytalan. A koordinálódó donoratombok fajtája szerint leggyakoribbak az oxigéndonor ligandumokkal alkotott komplexei. Az oxigéndonorok gyakran rendelkeznek negatív töltéssel, ellenben a nitrogéndonorokkal, így a komplexeinek ezen fajtája kevésbé gyakori. Ugyanakkor EDTA-komplexben<sup>19</sup> a szerkezet stabilitásáért a két nitrogén koordinációja felelős, így az vizes oldatban is előfordulhat, valamint többfajú ligandumként számos fémionnal képes nagy stabilitású komplexeket képezni.<sup>20</sup>

#### 2.1.5. A halogenid-ionok fotokémiai reakciói

Az általam vizsgált rendszerben a Ce(III)- és Ce(IV)-ionok mellett a sósavoldatban levő kloridionok is fotokémiaiilag aktívak. A halogénvegyületek fotometriás vizsgálata<sup>21</sup> és a halogenidek ( $Cl^-$ ,  $Br^-$  és  $I^-$ ) vizes oldatainak fotolízise jól ismert.<sup>22,23</sup> A halogenid-ionok fotokémiáját már az 1960-as években leírták.<sup>24,25,26,27,28,29,30,31</sup>

Jortner, Ottolenghi és Stein a folyamatot vizes fázisban, valamint egyéb oldószerek jelenlétében is vizsgálták.<sup>31</sup>

Bármely hidrogén-halogenid vizes oldatát diódasoros spektrofotométerben vizsgálva, halogén vagy trihalogenid-ion képződését detektáljuk. Pl. HCl-oldatot UV-fénnyel megvilágítva, az oldat spektrális változást mutat, melyet az alábbi ábra szemléltet:

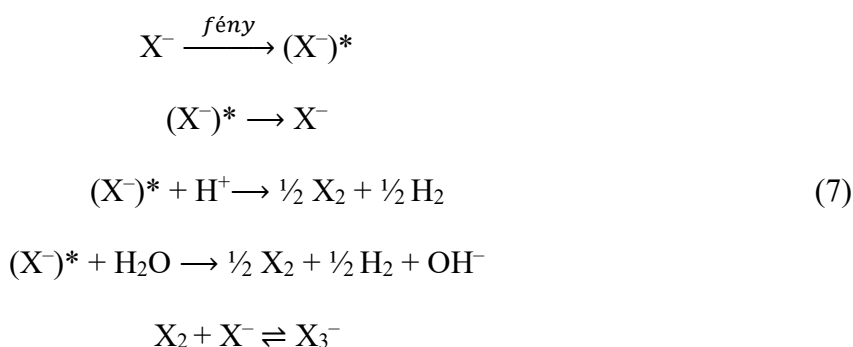


2. ábra: Folytonos UV-megvilágítás hatására bekövetkező spektrális változás sósavban. A méréshez HP-8543 diódasoros spektrofotométert használtak.<sup>12</sup>

$$[\text{HCl}] = 5,056 \text{ mol/dm}^3, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ mérési idő} = 1200 \text{ s}$$

A halogenid-ionok vizes oldatában savas kémhatás mellett lejátszódó fotolízisét polikromatikus fénysugárral vizsgálva megállapították, hogy rövid időintervallumnál a kinetikai görbéket egy egyenessel lehet illeszteni, ezek a reakciók nem láncreakciók.<sup>22</sup>

A fény hatására savas oldatban a halogenid-ionból halogén keletkezik, halogenid-ion felesleg esetén pedig az egyensúlyi reakcióban trihalogenid-ion képződik. A rendszerben lejátszódó folyamatokat az alábbi reakcióegyenletek szemléltetik:



### 2.1.6. Cérium- és halogenid-ionok közötti redoxireakció

A cérium(IV)-ion erős oxidálószer, a vizet is képes oxidálni, ( $E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus} = 1,61 \text{ V}$ ), könnyen reakcióba lép a kloridionnal is ( $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^{\ominus} = 1,36 \text{ V}$ ).<sup>32</sup> A reakció lassú lefolyása miatt több olyan vizsgálat történt, melyben szerves vagy szervetlen vegyületek oxidációjakor a Ce(IV)-ion töltötte be a katalizátor szerepét a folyamatban,<sup>33,34,35,36,37</sup> a reakcióközeg pedig valamilyen kloridion tartalmú só vizes oldata volt.<sup>38</sup>

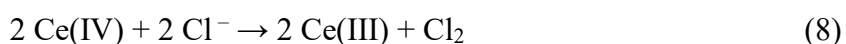
Ugyanakkor a Ce(IV)/Ce(III) redoxipotenciált erősen befolyásolja az anionok mennyisége és minősége, melyek az oldatban vannak, ezek ugyanis komplexeket képeznek a Ce(III)-és a Ce(IV)-ionokkal egyaránt.

El-Tantawy és munkatársai például a  $2 \text{ Ce(IV)} + \text{Sn(II)} = 2 \text{ Ce(III)} + \text{Sn(IV)}$  redoxireakciót tanulmányozták különböző kloridion-, bromidion- és jodidion-koncentrációk mellett. A tapasztalatuk az volt, hogy a halogenidek koncentrációjának a növelésével a reakció sebessége egy polinom szerint növekszik, vagyis kis halogenid-ion koncentrációknál nincs jelentős hatása a halogenid-ion koncentrációjának a sebességre, nagyobb koncentrációknál viszont erős (másod- és harmadrendű) reakciósebesség-növelő hatást mutattak ki.<sup>39</sup>

Thabaj kollegáival az antimon(III) és cérium(IV) között végbemenő reakciót vizsgálták, ahol szintén azt állapították meg, hogy a kloridion és a jodidion katalizálja a redoxireakciót. Méréseik során kénsavas közeggel dolgoztak, vagyis a Ce(IV)-ion túlnyomóan szulfátokomplexek formájában volt jelen, melyek stabilitása nagyobb más szervetlen anionok Ce(IV)-komplexéhez képest.<sup>40,41</sup> Kloridion-katalizált esetben a reakció elsőrendű volt Ce(IV)-és klorid koncentrációra nézve, az antimon(III) rendősége pedig 1-nél kisebb volt. A katalízishez  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  kloridion-koncentrációt használtak.<sup>42</sup>

Az Eu(II) Ce(IV) általi oxidációjánál megfigyelték, hogy nátrium-kloridot és sósavat tartalmazó közegben,  $1,00 \text{ mol/dm}^3$  ionerősség és  $\text{pH} = 1,0$  esetén a reakció másodrendű sebességi együtthatóját leginkább a közegtől függő Ce(IV)/Ce(III) redoxipotenciál határozza meg.<sup>42</sup>

A Ce(IV)-ion és a kloridion közötti redoxireakció katalizátor távollétében lassan megy végbe. Például  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú kénsavas közegben nem is mérhető a sebessége, bár a reakció termodinamikailag kedvezményezett.<sup>43</sup> Azonban nagy kloridion koncentráció alkalmazásakor ( $2 \text{ mol/dm}^3$ ) az alábbi egyenletben leírt redoxireakció játszódik le:



Cook és Mills a reakció kinetikáját vizsgálták, a reakció katalizátoraként pedig RuO<sub>2</sub>-t alkalmazták. Mérési eredményeik azt mutatták, hogy a reakció sebessége elsőrendű Ce(IV)-re és RuO<sub>2</sub>-ra nézve, nulladrendű Cl<sup>-</sup>-ra és Ce(III)-ra nézve. A kloridion koncentrációt kb. tizedére csökkentve (0,2 mol/dm<sup>3</sup>) tapasztalható volt, hogy nem klórgáz, hanem túlnyomó részt (95%-ban) oxigéngáz képződött a folyamatban, a Ce(IV)-ion fogyásának a sebessége lényegében nem változott 2 mol/dm<sup>3</sup> kloridion koncentrációnál tapasztalható képest. További kloridion koncentráció csökkentéssel (0,01 mol/dm<sup>3</sup>), csupán az oxigéngáz fejlődése volt kimutatható.<sup>44</sup>



Későbbi munkájuk során Mills és Worsley a Ru(IV), Ir(IV) és a klórgáz katalitikus szerepét vizsgálta a kloridion és Ce(IV)-ion közötti redoxireakcióban. Kimutatták, hogy a reakcióban a Cl<sub>2</sub> promotorként működik.<sup>45</sup> A mechanizmus szerint a katalizátor szerepe ezekben a reakciókban, hogy az elektron átkerülését segítse az egyik redoxpárról a másik redoxpárra.<sup>46</sup>

## 2.2.Célkitűzés

Ahogy az előző fejezetekben láttuk, a napenergia hasznosításának egyik lehetősége a Ce(III)-ion által katalizált fotokémiai vízbontás vizsgálata, melyben a vízből oxigén- és hidrogéngáz keletkezik. A reakció nagy előnye az, hogy vizes közegben, valamint oldatfázisban játszódik le, a termékek viszont gázok, így a tömegcsökkenéssel a folyamat könnyen nyomon követhető. Céлом a mérések során az volt, hogy a Ce(III)/Ce(IV) katalitikus ciklust, a víz és Ce(III)-ionok, illetve a víz és Ce(IV)-ionok közötti fotoreakciókat sósavas közegben vizsgáljam. A vizsgált reakcióban nem csak a Ce(IV)-ion, hanem a sósav is fotoérzékeny. Illetve a két reaktáns nem csak foto-, hanem redoxireakcióban is részt vehetnek egymással, mégpedig úgy, hogy a Ce(IV)-ion a sósavat klórgázzá oxidálja. Kísérleteim során a Ce(III)/Ce(IV)-ionok által katalizált fotokémiai vízbontást kloridionok jelenlétében vizsgáltam fotoreaktorban és diódasoros spektrofotométerben.

## 3. Kísérleti körülmények

### 3.1. Anyagok

Méréseimhez közel  $1,0 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú sósav törzsoldatot készítettem tömény sósavoldatból (37 m/m%) történő hígítással. Az esetleges balesetek elkerülése érdekében fülke alatt, megfelelő védőfelszerelésben: védőszemüvegben, gumikesztyűben és védőköpenyben végeztem a munkát. Az oldatkészítéshez kétszer ioncserélt vizet használtam, analitikai tisztaságú vegyszerekkel dolgoztam. A sósav törzsoldatot faktoroztam, melynek tényleges koncentrációja  $0,8493 \text{ mol/dm}^3$  lett. A Ce(III)- illetve Ce(IV)-ionokat tartalmazó oldatokat a kereskedelemben kapható  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  vegyszerekből készítettem úgy, hogy a szükséges sómennyiség bemérését követően ezeket az általam készített sósav törzsoldatban oldottam fel.

A  $\text{CeCl}_3$ -os sósavoldat Ce(III)-ion koncentrációja  $0,0302 \text{ mol/dm}^3$  lett. Ezt az oldatot vizsgáltam később a PhotoCube reaktorban megvilágítva, valamint diódasoros spektrofotométerben megvilágítva is.

A  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -os sósavoldat Ce(IV)-ion koncentrációja  $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  volt. Ezt az oldatot vizsgáltam diódasoros spektrofotométerben megvilágítva.

### 3.2. Eszközök

#### 3.2.1. Mérlegek

Az oldatok elkészítéséhez, valamint a megvilágítás hatására bekövetkező tömegsökkenés mérésére két analitikai mérleget használtam. Ezek típusa a következő volt:

- OHAUS EX125M
- KERN PLS720-3A

Fotokémiai reakcióknál fontos a minták teljes térfogatát is ismerni. A térfogat értékeket szintén az analitikai mérleg segítségével állapítottam meg, azt feltételezve, hogy az általam használt híg vizes oldatok sűrűsége  $1,0 \text{ g/cm}^3$ .

### 3.2.2. PhotoCube fotoreaktor

A ThalesNano által gyártott PhotoCube fotoreaktor rendkívül hatékony és sokoldalú eszköz, amely lehetővé teszi a reakcióparaméterek szabályozását, beleértve a hőmérsékletet, a kevertetési sebességet és a fényintenzitást. Több hullámhosszú LED konfigurációja 7 különböző hullámhosszú (365 nm, 395 nm, 457 nm, 500 nm, 523 nm, 595 nm, 623 nm és fehér) fényt biztosít, így ideális a fotokémiai reakciók széles skálájához. A reaktor négy panellel rendelkezik, és kompatibilis mint a szakaszos, mint az áramlási reakció-berendezésekkel. A reakcióedényei boroszilikát üvegből készültek. A PhotoCube fotoreaktor alkalmazható többek között szerves vegyületek szintézisére, környezeti szennyező anyagok lebontására és fotovoltaikus eszközök vizsgálatára.

Kísérleteim során 4 cm<sup>3</sup>-es üvegfiolákat használtam, mivel kis mennyiségű reagenssel végeztem a méréseket. A cérium(III)-klorid-só jól oldódik számos oldószerben, így vízben és sósavoldatban is rendkívül jól oldódik, mindkét esetben színtelen oldatot kaptam.

A méréssorozatok végrehajtása során a párolgásból adódó tömegcsökkenéseket is figyelemmel követtem. A mérés során képződött gázok eltávolításának érdekében a fiola kupakjait kilyukasztottuk.<sup>47</sup>, Korábbi kutatása során Simona Jankova rájött, hogy a párolgás egy idő után már nem követhető figyelemmel, mivel az oldat feletti térrész telítődik a keletkező vízgőzzel. Ezt a problémát orvosolta a kupakok kilyukasztásával, így a keletkező gázok szabadon távozhattak a reakcióedényből.

A méréssorozatok alatt 10%-os UV fényt, 720 fordulat/perc keverést biztosítottam és mind a négy LED-panelt üzemeltettem a kísérletek során. A hőmérséklet a fotoreaktor mintartó részében elkezdett fokozatos emelkedni a mérés megkezdésekor, ezért a termosztát hőmérsékletét úgy állítottam be a mérés folyamán, hogy a mintartó részben mindig 25 °C volt. Erre azért volt szükség, mert a korábbi mérések alapján a fotoreaktor lámpája túl intenzív, így a termosztát hűtése nem képes a lámpa miatti melegedést teljesen kompenzálni. Egy-egy minta teljes megvilágítási ideje a PhotoCube fotoreaktorral két óra volt. A kísérletek során megmértem a fiolák és a keverőrudak tömegét; majd megmértem a hozzáadott oldat tömegét a megvilágítás előtt és után is.

### 3.2.3. Diódasoros spektrofotométer

A fotoreakció vizsgálatához a PhotoCube fotoreaktor mellett egy Analytik Jena Specord S600 diódasoros spektrofotométert is használtam. A diódasoros spektrofotométer abban különbözik a kétsugaras pásztázó spektrofotométertől, hogy a diódasorok segítségével a készülék egy spektrum felvételét minden hullámhosszon egy időben képes elvégezni, és a különböző időpontokhoz tartozó abszorbanciák detektálása egyazon időpontban történhet. A mintát itt a pásztázó spektrofotométernél megszokott monokromatikus fény helyett egy polikromatikus fénynyalábbal világítjuk meg 190-1100 nm-es hullámhossz tartományban, a fényfelbontás a detektor előtt történik meg. A mintatérnek a nagyobb intenzitású fénysugár miatt nem kell elsötétítve lennie, a környezetből érkező fény nem zavarja a méréseket.

A diódasoros spektrofotométer használható fotometriás követésre és fotokémiai reakciók kiváltására is.

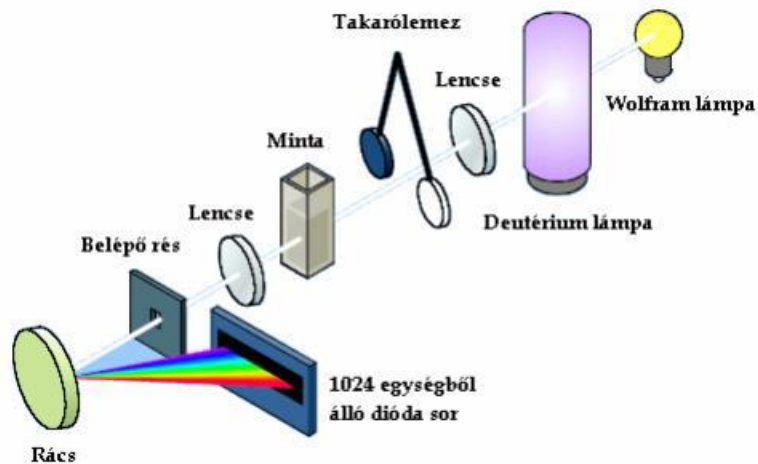
A diódasoros spektrofotométer főbb részei:

- fényforrások (halogénlámpa és deutériumlámpa),
- a mintatér,
- a monokromátor,
- a detektor,
- a kijelző rendszer.<sup>48</sup>

A fényforrások egymástól függetlenül ki-be kapcsolható, a minta megvilágításának időtartamát és automatikusan működő fényzár szabályozza, mely következtében nem jut fény a mintára, ha ez zárva van. A fényzár azonban ki lehet kapcsolni (shutter always open) – a méréseim során én ezt a beállítást alkalmaztam.

A mintán a lámpák fénye közvetlenül halad át, majd a lencse monokromatikus nyalábokra bontja, ezek a nyalábok a detektorra érkeznek, amely egy 512 diódából álló diódasor. A diódasoros spektrofotométer vázlatos rajzát a következő ábrán láthatjuk:





3. ábra: Diódasoros spektrofotométer felépítésének vázlatos rajza

A mérések megkezdése előtt körülbelül 30 perccel szükséges volt bekapcsolni a készüléket, hogy a lámpák bemelegedjenek, azaz stabil legyen a fényintenzitásuk.

Mintáimat standard kvarcküvetta segítségével mértem meg, melynek optikai úthossza 1,000 cm volt. A mérések előtt desztillált vizet tartalmazó küvettaal történt az alapvonal felvétele. A vizsgált minták térfogata kb. 3 cm<sup>3</sup> volt. A küvettaiban levő mintákat a mérések teljes ideje alatt kevertettem, ezzel homogenitást biztosítva az oldatban. A fotométert a WinASPECT szoftver segítségével vezéltem, a kapott spektrumokat Microsoft Excel 2016 szoftverben értékeltem ki. A mérés során a fotométer 1 óra alatt 120 spektrumot vett fel 30 másodpercenként.

A spektrofotometriának számos előnyét említhetjük meg. Ilyen például a nagy érzékenysége, a pontossága, a gyorsasága, vagy a kis anyagigénye. Gyakran sorozatmérések esetében alkalmazhatjuk. Fontos azonban, hogy ismernünk kell a meghatározandó komponensek spektrumát a kiértékeléshez.<sup>48</sup>

## 4. Eredmények

### 4.1. HCl koncentrációjának meghatározása

Az általam használt HCl-törzsoldatot tömény sósavoldatból készítettem. Ehhez  $83 \text{ cm}^3$  37%-os tömény sósavoldatot desztillált vízzel hígítottam,  $1,000 \text{ dm}^3$  törzsoldatot készítettem, a továbbiakban ezzel az oldattal végeztem a méréseket.

A törzsoldat pontos koncentrációjának a meghatározásához első lépésként kimértem rendre  $0,500 \text{ g}$ ,  $0,506 \text{ g}$  és  $0,499 \text{ g}$  szilárd  $\text{KHCO}_3$ -ot, 3 különböző Erlenmeyer-lombikba, hogy 3 párhuzamos mérést tudjak végezni. Mindegyik lombik tartalmához hozzáadtam annyi desztillált vizet, hogy a szilárd anyagok feloldódjanak, és 1 csepp metilnarancs indikátort. A HCl-törzsoldatot bürettába töltöttem, lassan elkezdtem a  $\text{KHCO}_3$ -oldathoz adagolni cseppenként. Mikor a narancssárga színű oldatok átváltottak hagymahéj színűre, elkezdtem forralni őket. Forralás után +1 csepp HCl-törzsoldat hatására vörös színű lett mindhárom oldat, a törzsoldat fogyása pedig mindhárom esetben  $5,90 \text{ cm}^3$  volt. Ezek alapján a mérések alapján a HCl-törzsoldat koncentrációja  $0,8493 \text{ mol/dm}^3$  volt.

## 4.2. Kísérletek PhotoCube fotoreaktorban

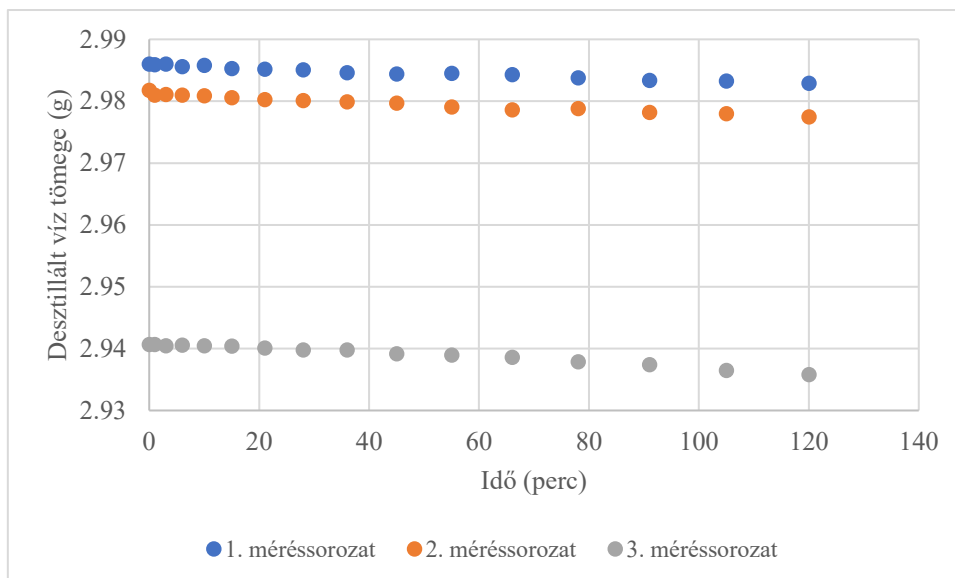
A kísérletek során fotoreaktorban megvilágítva vizsgáltam desztillált vizet, az általam készített HCl-törzsoldat, valamint az ezzel készült Ce(III)-iont tartalmazó HCl-törzsoldat párolgásból adódó tömegcsökkenést. A mérésekhez analitikai mérleget használtam. A cérium(III) törzsoldatok készítésénél fontos volt a savas közeg alkalmazása. A mérések folyamán a vizsgált minta térfogata minden esetben  $3 \text{ cm}^3$  volt. Mindegyik esetben 1-15 percig terjedő megvilágításokat végeztem, a mérési időt mindig egy-egy perccel hosszabbítottam, így egy méréssorozat ideje összesen 120 perc volt. A fotoreaktor a mérések alatt alacsony intenzitással működött, mind a négy panel be volt kapcsolva, 10%-os UV fényel dolgoztam (365 nm), 25 °C-os hőmérsékleten.

### 4.2.1. A víz párolgása a mérési körülmények között

A víz párolgását figyelembe kell venni a későbbi, vízbontási kísérleteimnél is, így szükséges volt ezt független mérésből meghatározni. A meghatározáshoz 3 párhuzamos mérést végeztem. A minták tömegét különböző megvilágítási idők esetén az 1. táblázat, illetve a 4. ábra tartalmazza.

*1. táblázat: Desztillált víz tömegének változása PhotoCube fotoreaktorral történő mérés esetén*

	1. méréssorozat	2. méréssorozat	3. méréssorozat
idő (perc)	$m_{\text{víz}}$ (g)		
0	2,9860	2,9818	2,9407
1	2,9859	2,9810	2,9407
3	2,9860	2,9811	2,9405
6	2,9856	2,9810	2,9406
10	2,9858	2,9809	2,9405
15	2,9853	2,9806	2,9404
21	2,9852	2,9803	2,9401
28	2,9851	2,9801	2,9398
36	2,9846	2,9799	2,9398
45	2,9844	2,9797	2,9392
55	2,9845	2,9791	2,9390
66	2,9843	2,9786	2,9386
78	2,9838	2,9788	2,9379
91	2,9834	2,9782	2,9374
105	2,9833	2,9780	2,9365
120	2,9829	2,9775	2,9358



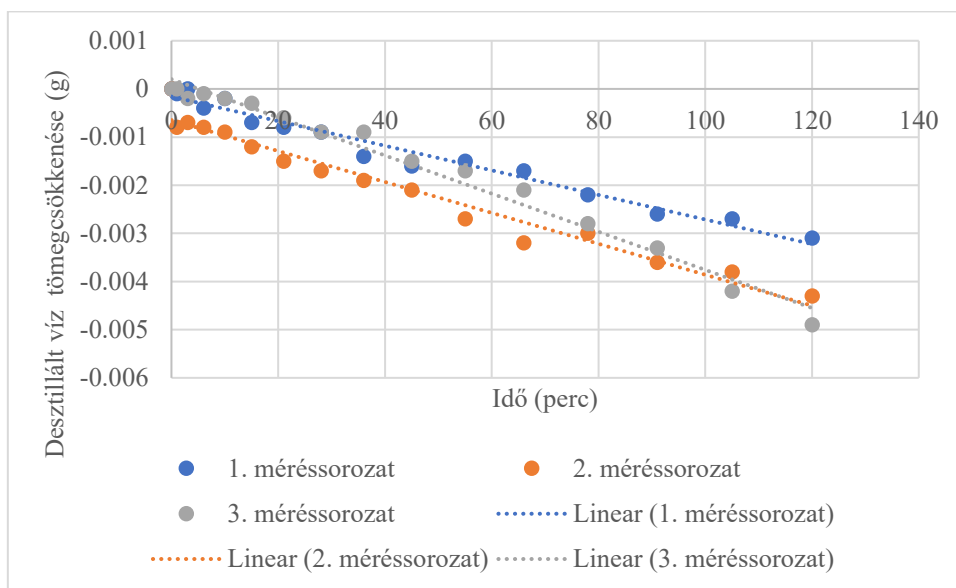
4. ábra: Desztillált víz tömegének változása az idő függvényében

Látható, hogy habár közel azonos volt a három minta kiindulási tömege, a pontos tömegek mérhetően különböztek. A korábbi mérések<sup>47</sup> is azt mutatták, hogy a folyamatok követésére érdemes a tömegváltozást ábrázolni a tömeg helyett, mert az egyes minták kiindulási tömegének a különbsége nagyobb lehet, mint a teljes folyamat során lejátszódó tömegcsökkenés. A tömegcsökkenés – megvilágítási idő adatpárokat mutatja be a 2. táblázat és az 5. ábra. Megfigyelhető, hogy a mérések jól reprodukálhatóak, a három párhuzamos mérés ugyanazt a tömegváltozást mutatta a kétórás mérések során. A tömegcsökkenésekre egyenesek illeszthetőek, azaz a párolgás sebessége nem változik a mérés során.

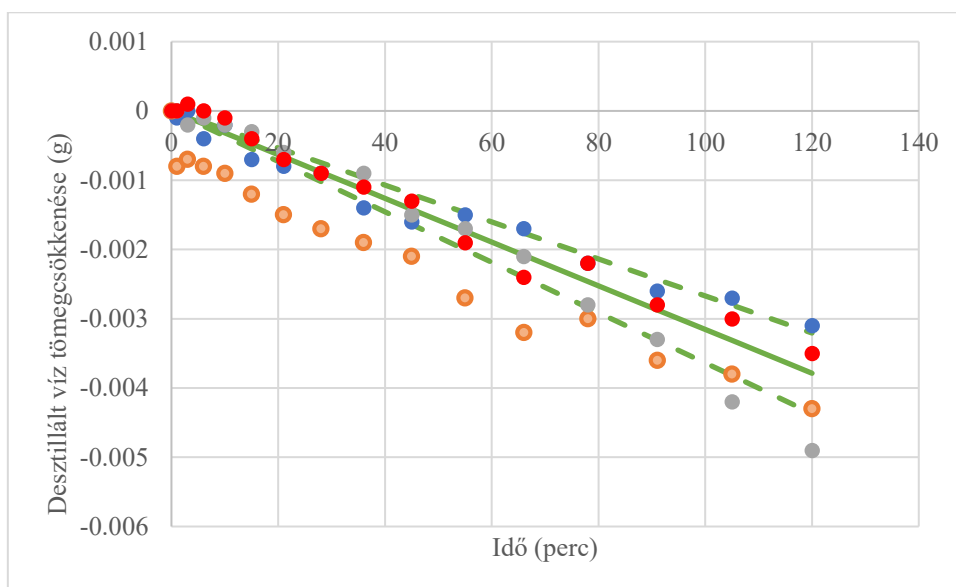
2. táblázat: Desztillált víz tömegcsökkenése

	1. mérésorozat	2. mérésorozat	3. mérésorozat
idő (perc)	$\Delta m_{\text{víz}} \text{ (g)}$		
0	0	0	0
1	0,0001	0,0008	0,0000
3	0,0000	0,0007	0,0002
6	0,0004	0,0008	0,0001
10	0,0002	0,0009	0,0002
15	0,0007	0,0012	0,0003
21	0,0008	0,0015	0,0006
28	0,0009	0,0017	0,0009
36	0,0014	0,0019	0,0009
45	0,0016	0,0021	0,0015
55	0,0015	0,0027	0,0017
66	0,0017	0,0032	0,0021
78	0,0022	0,0030	0,0028
91	0,0026	0,0036	0,0033
105	0,0027	0,0038	0,0042
120	0,0031	0,0043	0,0049

a)



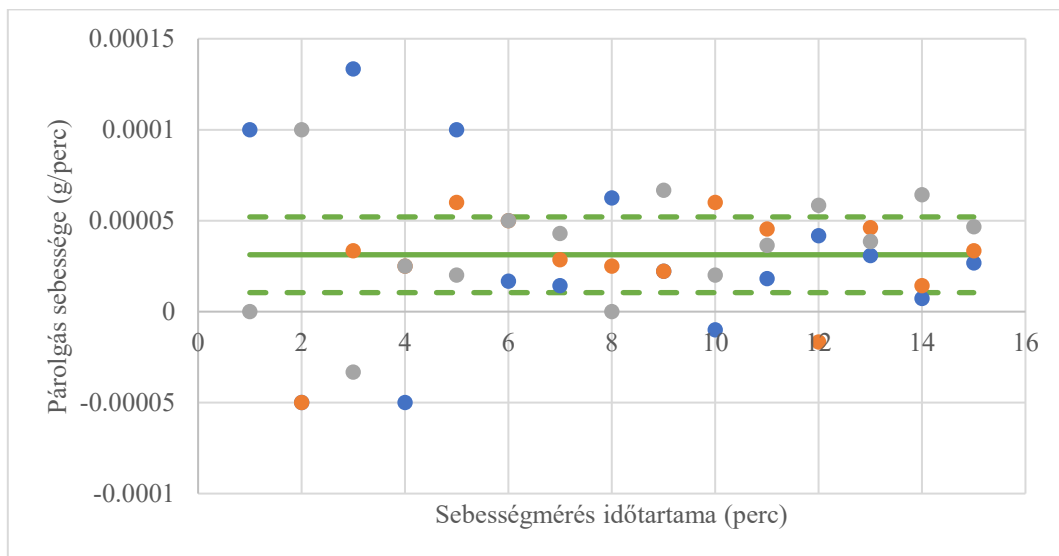
b)



5. ábra: Desztillált víz tömegsökkenése az idő függvényében. a) Mind a három mérésorozatra külön illesztett egyenesekkel. b) Együtt illesztve a három mérésorozat eredményét. A b) ábránál piros jelölővel ugyanazok az adatok szerepelnek, mint a narancssárga jelölővel (2. mérésorozat), csak az értékek el vannak tolvá 0,0008 g-mal.

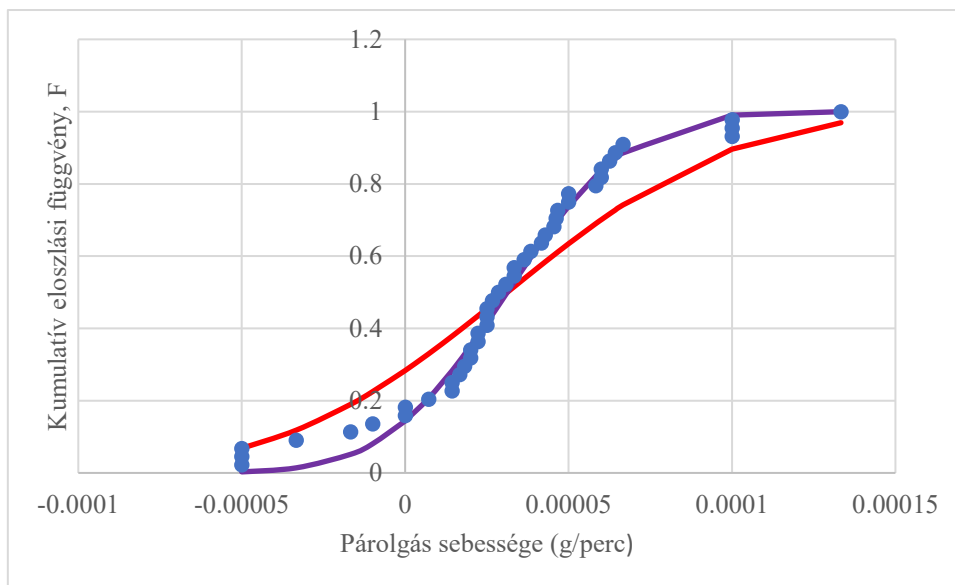
Ugyanakkor az is látható, hogy pl. a 2. mérésorozat tömegsökkenési adataira illesztett egyenes feltűnően nem az origóból indul. Ennek oka lehet a tömegmérés hibája, ami ennél a mérésorozatnál a kiindulási tömeghez rendelhető (idő = 0 perc). Ezért az 5b. ábra piros színű pontsorát úgy hoztuk létre, hogy az első pontot töröltük, és ehelyett a másodikat tekintettük alapnak a tömegváltozás számolásakor. Az így kapott pontokra illesztett egyenes már a

hibahatáron belül áthalad az origón. A kiértékelés következő részében a tömegcsökkenés sebességét becsültük meg úgy, hogy nem pusztán az egyenesillesztés által adott meredekségre hagyatkoztunk. Az 5. ábrán bemutatott pontok időeloszlása nem ekvidisztáns, hanem az egymás követő intervallumok folyamatosan növekednek. Minden szomszédos adatpárból megbecsültük a tömegcsökkenés sebességét úgy, hogy a két szomszédos pontban mért tömegek különbségét osztottuk az eltelt idővel, majd ezt ábrázoltuk az eltelt idő függvényében (6. ábra). Természetesen az 5. ábrán bemutatott linearitás miatt itt az várható, hogy egy ilyen ábra a sebesség függetlenségét mutatja majd a meghatározásánál alkalmazott időintervallumtól. A 6. ábra valóban ezt erősíti meg, de a szórás viszonylag nagy, különösen a rövid időintervallumoknál. Ez érthető is, hiszen minél rövidebb ideig mérünk, annál kisebb a tömegváltozás, így a különbség relatív hibája annál nagyobb.



6. ábra: A két szomszédos pontban mért tömegek különbsége osztva az eltelt idővel ( $y$  tengely), és ez ábrázolva az eltelt idő függvényében ( $x$  tengely)

A 7. ábra azt mutatja be, hogy a 6. ábrában szereplő, összesen 44 pont milyen eloszlásfüggvényt mutat. Ebben az esetben a legkisebbtől a legnagyobbig sorba rendeztük az adatokat, majd a legkisebbhez az  $1/44$ , a második legkisebbhez a  $2/44$ , ... a legnagyobbhoz pedig az  $1 (= 44/44)$  értéket rendeltük hozzá. Így a valószínűségszámításban kumulatív eloszlásfüggvényként ismert mennyiség közelítését hoztuk létre a kísérleti pontokból.



7. ábra: A 6. ábrában szereplő, összesen 44 pont eloszlásfüggvénye

A 6. ábrán szereplő pontokból átlagot és szórást számoltunk, az előbbi  $m = 3,13 \cdot 10^{-5}$  g/percnek, az utóbbi  $\sigma = 3,86 \cdot 10^{-5}$  g/percnek adódott. Ezekben az értékekben igen feltűnő, hogy a szórás nagyobb az átlagnál, noha a pontok túlnyomó többsége egyértelműen pozitív. A 7. ábrán piros görbével ábrázoltuk annak a normális eloszlásnak az eloszlásfüggvényét, amely éppen ezzel a két paraméterrel jellemezhető. Ennek az egyenlete a következő:

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x-m}{2\sigma}\right) \quad (10)$$

Látható, hogy a piros görbe elég távol áll attól, hogy illeszkedjék a pontokra. Ennek elsődleges oka az, hogy a számolt sebességek nem követik a normális eloszlást jól, viszont azt figyeltük meg, hogy mindez csak a nagyon kis időknél fellépő nagy relatív hiba következménye lehet. A 7. ábrán egyetlen paramétert, a szórást ( $\sigma$ ) optimalizálva megkerestük azt a normális eloszlást, amelynek átlaga azonos az adatok átlagával és a legjobban illeszkedik a pontokra. Így kaptuk az ibolyaszínű görbét, amelyhez a  $\sigma = 2,08 \cdot 10^{-5}$  g/perc szórás tartozik. Nagyon jól látható, hogy az egyébként ismert nagy hibával terhelt (néha egyenesen negatív) kezdeti pontokat kivéve a többi mégis nagyon jól illeszkedik a normális eloszlásra. Az így kapott  $\sigma$  segítségével hibahatárokat rajzoltunk be a 6., majd az 5b. ábrába is.

Mindebből az látható, hogy ha egyvizes közegű fotokémiai reakciót a PhotoCube reaktorban a gázhalmazállapotú termékek által az oldatban okozott tömegcsökkenésen keresztül akarunk követni ebben az elrendezésben, akkor számolnunk kell azzal, hogy közben a víz nagyjából  $3,13 \cdot 10^{-5}$  g/perc sebességgel párolog, tehát a kémiai reakció által okozott jelnek ennél szignifikánsan nagyobbak kell lennie.

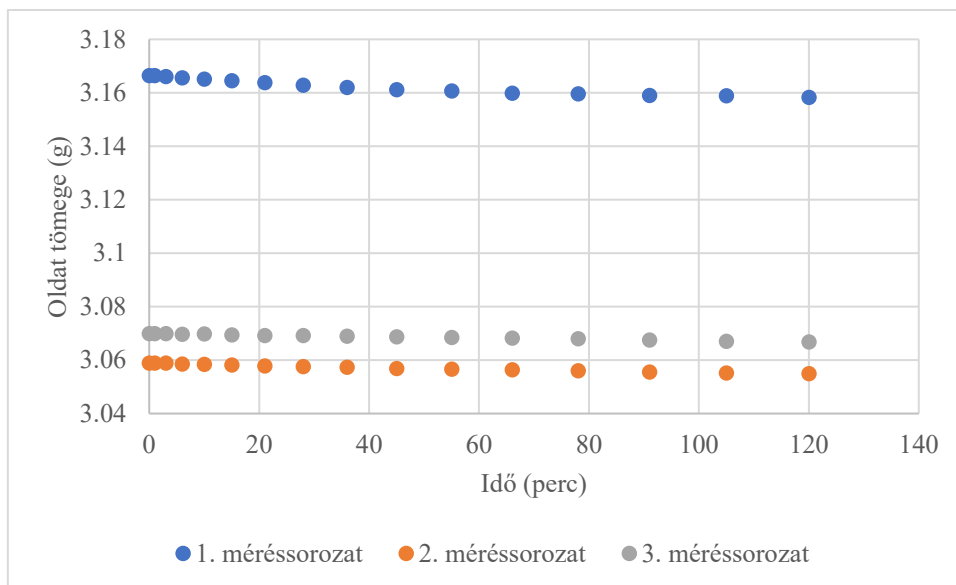
#### 4.2.2. A sósavoldat tömegcsökkenése megvilágítás hatására

Az előző, vizes mérésorozathoz hasonló méréseket végeztem a  $0,8493 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú HCl-törzsoldattal is. Ebben az esetben fotoreakció lejátszódását nem várjuk, mert a lámpa 365 nm-en emittál, és ezen a hullámhosszon a HCl-oldat nagyon kevés fényt nyel el (lásd: 12. ábra, 29. oldal,  $A_{365 \text{ nm}} = 0,034$ ). A mérésekből az látszik, hogy a tömegcsökkenés reprodukálhatósága itt rosszabb, mint az előző desztillált vízzel végzett mérésnél volt: a 2. és 3. mérésorozat esetében kb. ugyanolyan sebességű tömegvesztéséget láttunk, mint a víz párolgásánál, az 1. mérésorozatnál azonban kezdetben gyorsabb tömegvesztés történt, mely kb. 65 perc után állt be ugyanolyan sebességre, mint a másik két mérés. Az, hogy mi okozhatta ennél az egy mérésnél a gyorsabb kezdeti sebességet, még további vizsgálatokat igényel, de ugyanakkor azt is mutatja, hogy valószínűleg még mindig nem ismerünk minden olyan kísérleti paramétert, amiknek az értékét fontos szabályozni ahhoz, hogy a méréseink reprodukálhatóak legyenek. Az egyik ilyen paraméter lehet a kiindulási oldat térfogata, amely pont a „kilógó” 1. mérésorozatnál kb. 3,3%-kal több volt, mint a többi minta esetében.

3. táblázat:  $0,8493 \text{ mol/dm}^3$ -es HCl-törzsoldat tömegének változása PhotoCube fotoreaktorral történő mérés esetén:

	1.mérésorozat	2.mérésorozat	3.mérésorozat
idő (perc)	$m_{\text{oldat}}$ (g)		
0	3,1665	3,0589	3,0700
1	3,1665	3,0589	3,0700
3	3,1661	3,0589	3,0699
6	3,1656	3,0586	3,0697
10	3,1651	3,0584	3,0698
15	3,1646	3,0582	3,0695
21	3,1639	3,0579	3,0692
28	3,1629	3,0576	3,0692
36	3,1621	3,0574	3,069
45	3,1612	3,0569	3,0688
55	3,1607	3,0567	3,0685
66	3,1599	3,0564	3,0683
78	3,1596	3,056	3,068
91	3,1591	3,0556	3,0676
105	3,1589	3,0552	3,0671
120	3,1583	3,055	3,0668



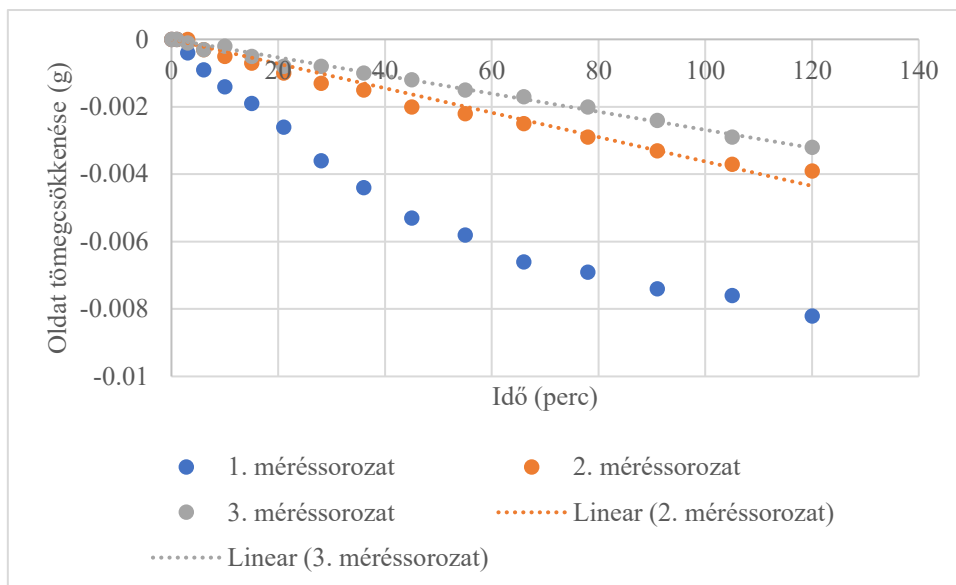


8. ábra:  $0,8493 \text{ mol/dm}^3$ -es HCl-törzsoldat tömegének változása az idő függvényében

Az előzőekben említett, 1. mintánál nagyobb térfogatérték miatt fontos, hogy ne csak a tömegcsökkenést, hanem a kiindulási tömegeket is ismerjük minden mintánál (lásd: 3. táblázat és 8. ábra). Ugyanakkor az előző bekezdésben szereplő következtetéseink nagyobb részét az ezután bemutatott 4. táblázat és 9. ábra, azaz a tömegcsökkenések alapján tudtuk megtenni:

4. táblázat: HCl-törzsoldat tömegcsökkenése

	1. mérőszorozat	2. mérőszorozat	3. mérőszorozat
idő (perc)	$\Delta m_{\text{oldat}} \text{ (g)}$		
0	0	0	0
1	0,0000	0,0000	0,0000
3	0,0004	0,0000	0,0001
6	0,0009	0,0003	0,0003
10	0,0014	0,0005	0,0002
15	0,0019	0,0007	0,0005
21	0,0026	0,0010	0,0008
28	0,0036	0,0013	0,0008
36	0,0044	0,0015	0,0010
45	0,0053	0,0020	0,0012
55	0,0058	0,0022	0,0015
66	0,0066	0,0025	0,0017
78	0,0069	0,0029	0,0020
91	0,0074	0,0033	0,0024
105	0,0076	0,0037	0,0029
120	0,0082	0,0039	0,0032



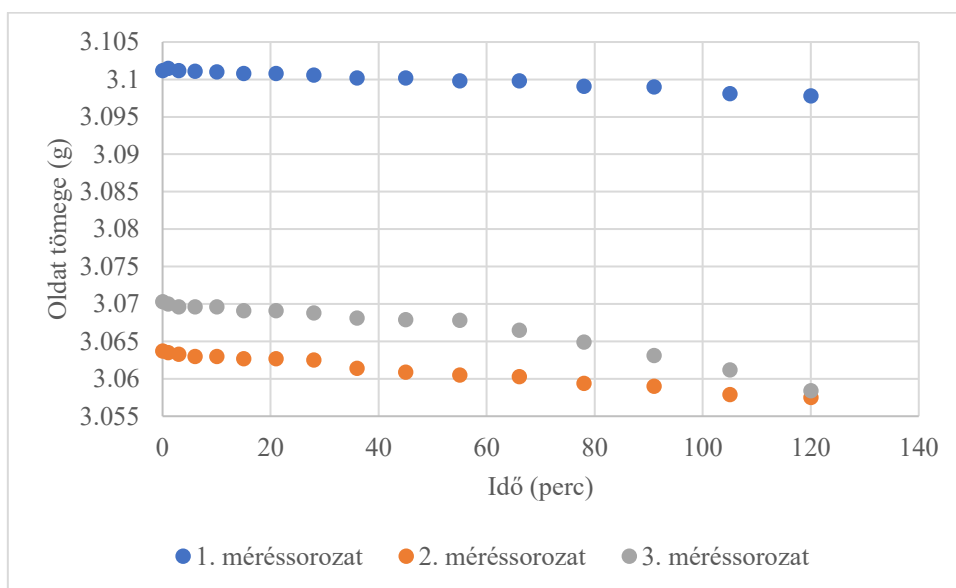
9. ábra: a HCl-törzsoldat tömegcsökkenését ábrázolja az idő függvényében három párhuzamos mérés esetén

#### 4.2.3. A sósavas Ce(III)-oldat tömegcsökkenése megvilágítás hatására

A következő méréshez  $50 \text{ cm}^3$   $0,37258 \text{ g CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  sót feloldottam HCl-törzsoldatban, az így készített oldat Ce(III)-koncentrációja  $0,0302 \text{ mol/dm}^3$ . Ezzel az oldattal is elvégeztem a fotoreaktorban való megvilágítást, és mértem az eközben bekövetkező tömegcsökkenést. Itt már a fotoreaktorban lévő UV-LED fényének mérhető hányadát elnyeli az oldat (lásd: 13. ábra, 31. oldal,  $A_{365 \text{ nm}} = 0,105$ ). Ebben az esetben már ügyeltünk arra, hogy a minták kiindulási térfogata ne nagyon térjen el egymástól (1%-on belül ugyanolyan térfogatok mindhárom mérésnél).

5. táblázat:  $0,0302 \text{ mol/dm}^3$ -es  $\text{CeCl}_3$ -os  $\text{HCl}$ -törzsoldat tömegének változása PhotoCube fotoreaktorral történő mérés esetén:

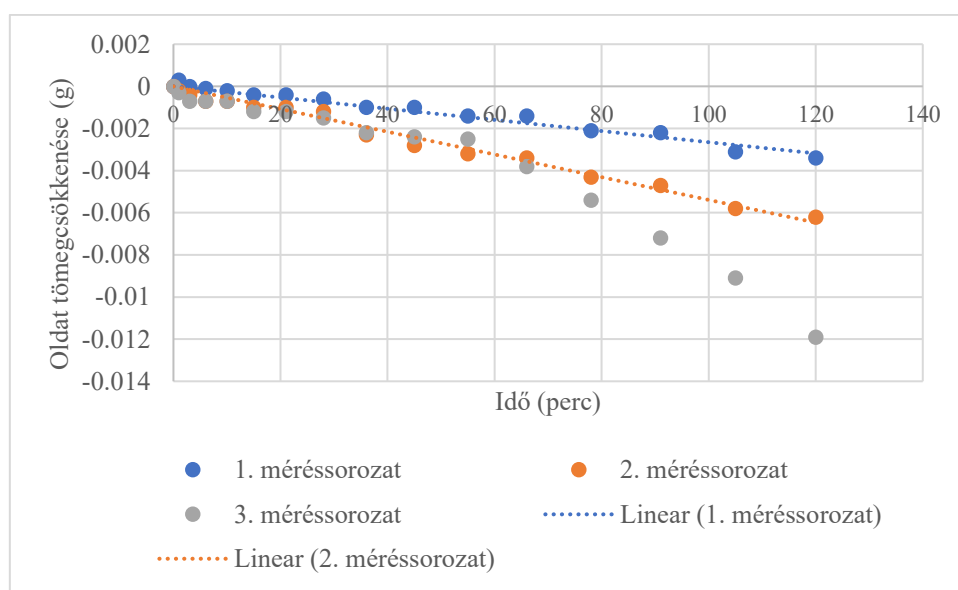
	1.méréssorozat	2.méréssorozat	3.méréssorozat
idő (perc)	$m_{\text{oldat}} \text{ (g)}$		
0	3,1012	3,0637	3,0703
1	3,1015	3,0635	3,07
3	3,1012	3,0633	3,0696
6	3,1011	3,063	3,0696
10	3,101	3,063	3,0696
15	3,1008	3,0627	3,0691
21	3,1008	3,0627	3,0691
28	3,1006	3,0625	3,0688
36	3,1002	3,0614	3,0681
45	3,1002	3,0609	3,0679
55	3,0998	3,0605	3,0678
66	3,0998	3,0603	3,0665
78	3,0991	3,0594	3,0649
91	3,099	3,059	3,0631
105	3,0981	3,0579	3,0612
120	3,0978	3,0575	3,0584



10. ábra:  $0,0302 \text{ mol/dm}^3$ -es  $\text{CeCl}_3$ -os  $\text{HCl}$ -törzsoldat tömegének változása az idő függvényében

6. táblázat:  $0,0302 \text{ mol/dm}^3$ -es  $\text{CeCl}_3$ -os  $\text{HCl}$ -törzsoldat tömegsökkenése

	1. mérésorozat	2. mérésorozat	3. mérésorozat
idő (perc)	$\Delta m_{\text{oldat}} \text{ (g)}$		
0	0	0	0
1	0,0003	0,0002	0,0003
3	0,0000	0,0004	0,0007
6	0,0001	0,0007	0,0007
10	0,0002	0,0007	0,0007
15	0,0004	0,0010	0,0012
21	0,0004	0,0010	0,0012
28	0,0006	0,0012	0,0015
36	0,0010	0,0023	0,0022
45	0,0010	0,0028	0,0024
55	0,0014	0,0032	0,0025
66	0,0014	0,0034	0,0038
78	0,0021	0,0043	0,0054
91	0,0022	0,0047	0,0072
105	0,0031	0,0058	0,0091
120	0,0034	0,0062	0,0119



11. ábra:  $0,0302 \text{ mol/dm}^3$ -es  $\text{CeCl}_3$ -os  $\text{HCl}$ -törzsoldat tömegsökkenése az idő függvényében

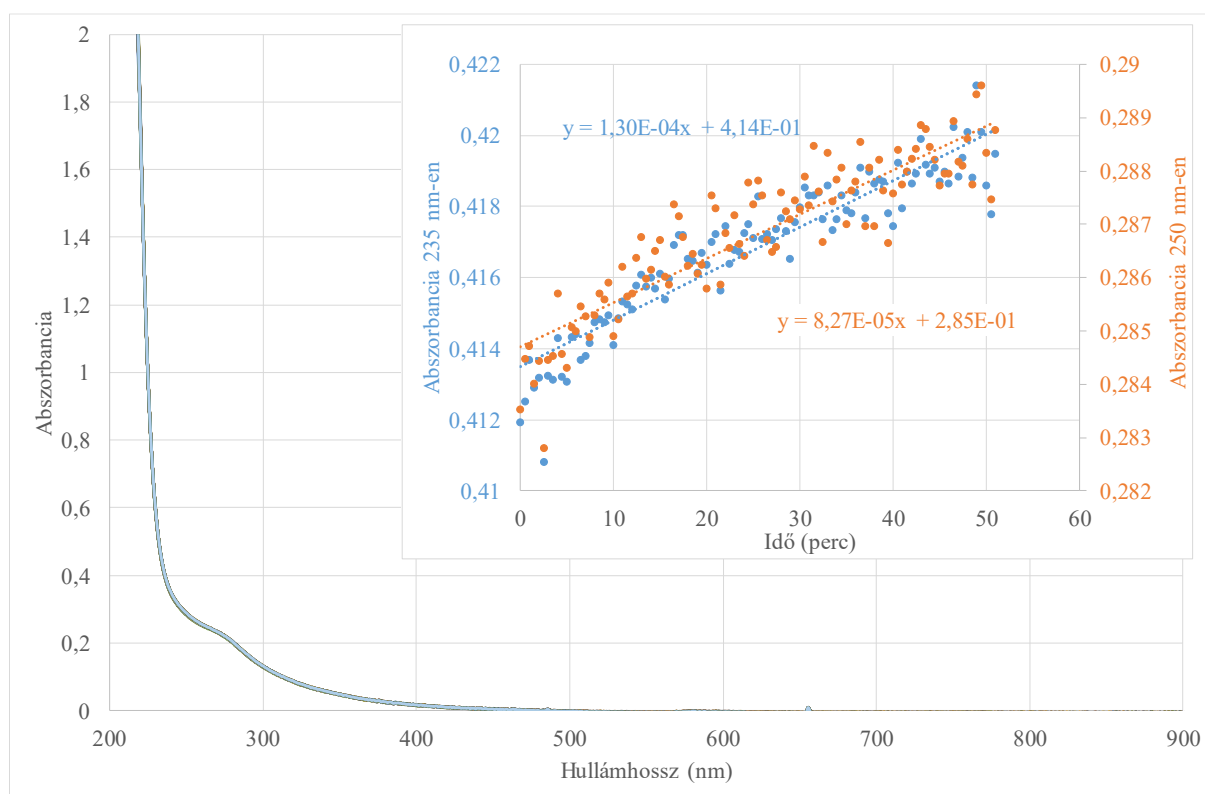
Ebben az esetben egyrészt azt láthatjuk, hogy habár itt is szórnak némiképpen a párhuzamos mérésorozatok, de a 120 perc alatt bekövetkező tömegsökkenés egyértelműen nagyobb, mint a víz párolgása vagy a  $\text{HCl}$ -törzsoldat megvilágítása esetében. Ez főleg a 3. mérésorozatnál látszik (11. ábra, szürke jelölő), ahol kezdetben a tömegsökkenés lassabb, de a mérés végére gyorsul. A tömegsökkenés pontosabb méréséhez valószínűleg hosszabb mérési időre van

szükség. Egy másik lehetőség arra, hogy a fotokémiai vízbontást gyorsítsuk, ha a Ce(III)-ion abszorpciós spektrumának megfelelőbb LED-eket építünk be a fotoreaktorba (pl. 250 vagy 272 nm-es LED, 13. ábra).

### 4.3. Kísérletek diódasoros spektrofotométerrel

Ezen mérések során a HCl-törzsoldatban, a sósavas  $\text{CeCl}_3$ -oldatban, valamint a sósavas  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -oldatban lejátszódó fotokémiai reakciókat tanulmányoztam diódasoros spektrofotométerben történő megvilágítás hatására.

#### 4.3.1. A sósav-törzsoldat fotokémiai bomlása



12. ábra: HCl-törzsoldat spektrumának a változása diódasoros spektrofotométerben való megvilágítás hatására, illetve az abszorbanciaértékek 235 és 250 nm-en történő ábrázolása az idő függvényében

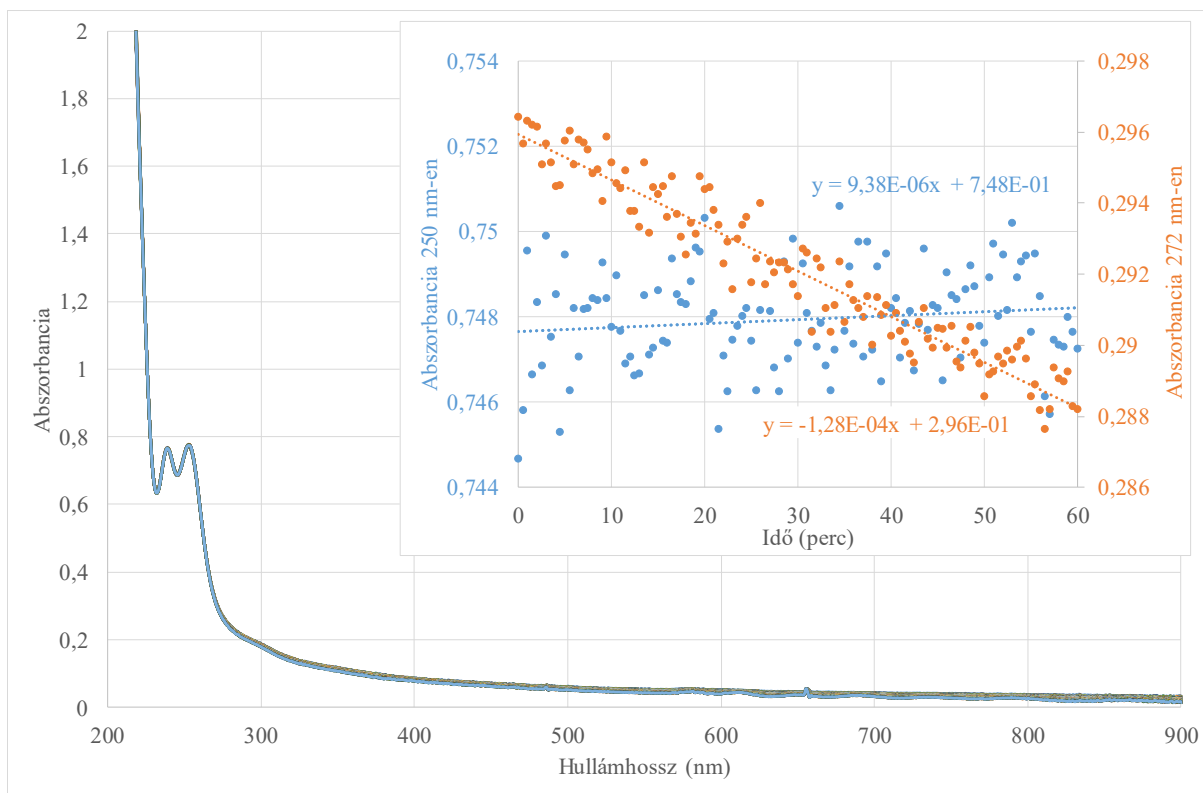
Elsőként a  $0,8493 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú HCl-törzsoldat spektrumait vettem fel, a mérés 3060 másodpercig, azaz 51 percig tartott. A mérés befejeztével importáltam Microsoft Excel-be az abszorbancia-idő adatokat. Az ábráról az látható, hogy csak nagyon lassú

abszorbancianövekedés figyelhető meg. Az abszorbancia növekedése egyébként a trikloridion képződésének az eredménye, amely 235 nm-nél rendelkezik egy abszorpciós maximummal (lásd: 2. ábra, 10. oldal), és ennek megfelelően az abszorbanciaváltozás sebessége nagyobb 235 nm-en, mint pl. 250 nm-en ( $1,30 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} > 8,27 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ , lásd: 12. ábra). Ugyanakkor az is ismert, hogy a halogenidek fotoreakciója kisebb pH, azaz nagyobb savkoncentráció esetében gyorsabb, így az általam alkalmazott  $0,8493 \text{ mol/dm}^3$  koncentrációnál jóval lassabb a reakció, mint a 2. ábrán bemutatott,  $5,056 \text{ mol/dm}^3$  koncentráció esetében. Emiatt a mért spektrumokon nem is látványos a trikloridionra jellemző abszorpciós csúcs kialakulása.

#### **4.3.2. A $\text{CeCl}_3$ -os sósavoldatban lejátszódó folyamatok**

A következő mérés alkalmával  $\text{CeCl}_3$ -os sósavoldat spektrális változását követtem figyelemmel, a mérés 3600 másodpercig tartott. A 13. ábrán látható spektrumok alapján itt sincs jelentős változás az abszorpciós spektrumokban. A kezdeti spektrumban látható 250 és 272 nm-es csúcs a Ce(III)-ionhoz tartozik.

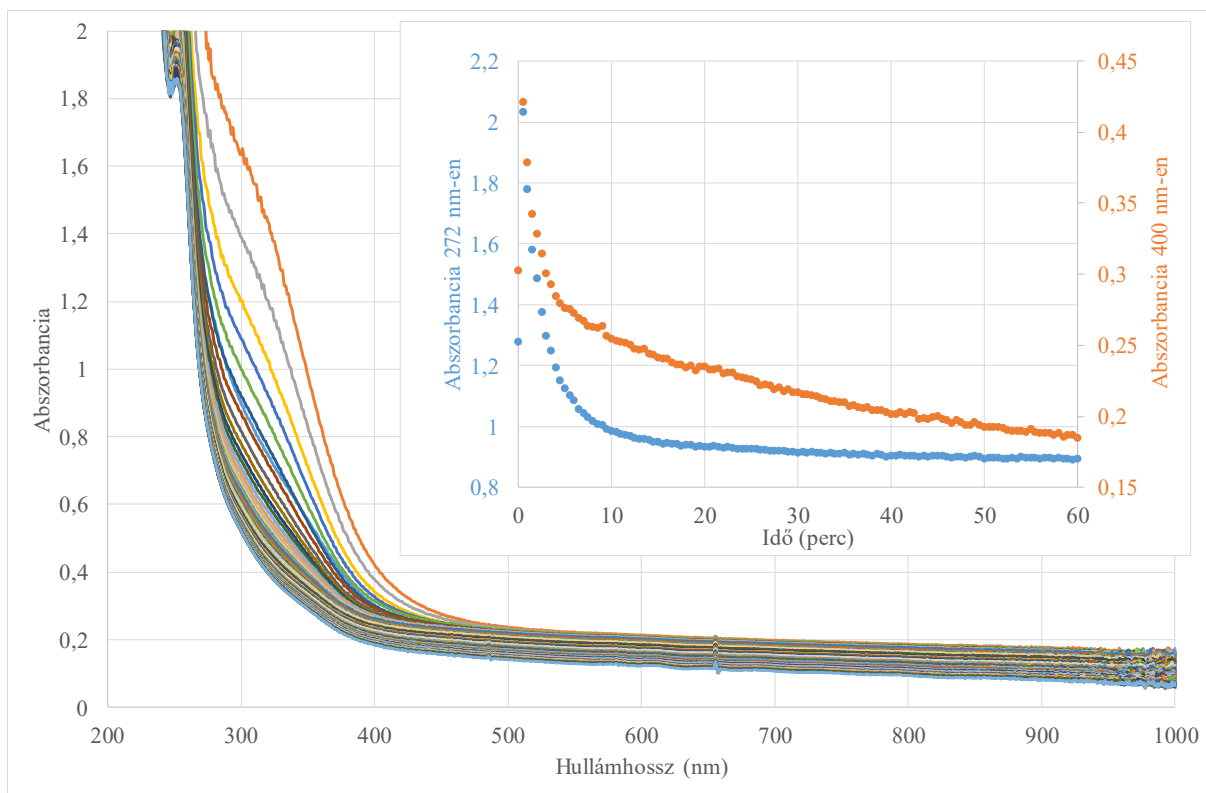
Tudjuk, hogy a Ce(III)-ion savas közegben katalizálja a fotokémiai vízbontást, azonban mivel katalizátor, a koncentrációja, és ezzel együtt a spektruma sem változik. Abban az esetben tudnánk csak a vízbontás folyamatát spektrofotometriásan követni, ha az elbomlott víz a teljes oldószer mennyiségének legalább 1%-a lenne. Ebben az esetben az oldat Ce(III)-koncentrációja 1%-kal növekedne, de nem a Ce(III)-ion anyagmennyiségének a növekedése miatt, hanem az oldat térfogatának a csökkenése miatt. Ilyen mértékű vízbontás azonban a jelen reakciókörülmények között nem történik, így jelentős abszorbanciaváltozást sem láthatunk a mérés során.



13. ábra:  $CeCl_3$ -os sósavoldat spektruma, abszorbanciaértékek 250 és 272 nm-en történő ábrázolása az idő függvényében

### 4.3.3. A Ce(IV) és sósavoldat közötti reakció

A harmadik mérésnél szilárd  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ -ot oldottam a HCl-törzsoldatban, közvetlenül a fotometriás mérés indítása előtt. Erre azért volt szükség, mivel nem lehet stabil Ce(IV)-iont tartalmazó oldatot készíteni a HCl-törzsoldatban, ez a két anyag ugyanis viszonylag gyorsan reagál egymással, miközben klórgáz keletkezik. A reakció ugyanakkor nem nagyon gyors, tehát spektrofotometriásan jól követhető. Az alábbi ábrán bemutatott mérést úgy végeztem, hogy 3,8 cm<sup>3</sup> 0,8493 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú HCl-törzsoldatban feloldottam  $1,8 \cdot 10^{-3}$  g  $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ -ot.



14. ábra: *Ce(IV)* és *HCl* közötti reakció követése diódasoros spektrofotométerben, abszorbanciaértékek 272 és 400 nm-en történő ábrázolása az idő függvényében

Azt láthatjuk, hogy mindkét vizsgált hullámhossz esetében az abszorbancia egy nagyon gyors növekedés után csökkenni kezd, de a két görbe alakja különböző: míg 272 nm-en egy exponenciális jellegű csökkenés (15 perc) után nagyjából állandó értékekre áll be az abszorbancia, addig 400 nm-en 15 perc reakcióidő után is folyamatos, közel lineáris abszorbancia csökkenés figyelhető meg. Azt is láthatjuk, hogy az abszorbancia értékek 500-1000 nm tartományban is 0-nál nagyobbak: ezt már nem az oldat színe, hanem az oldatból kiváló csapadék vagy gázképződés okozhatja.



## 5. Következtetések, összefoglalás

A környezetbarát energiák kutatásában az egyik legfontosabb terület a napenergia hasznosításának a lehetősége, melyben napenergiából kémiai energiát állítunk elő. Homogén vizes közegben ennek egyik lehetősége a fotokémiai vízbontás, ahol hidrogén (energiahordozó) és oxigén (melléktermék) képződik. A folyamathoz katalizátorra, pl. Ce(III)-sókra van szükség. A Ce(III) hidrolízisre való érzékenysége miatt savas közeget szükséges biztosítani.

Munkám során sósavas-vizes közegben vizsgáltam meg, hogy hogyan lehet a kutatócsoportunkban található mérőeszközök segítségével a reakció kinetikáját mérni. Az egyik fotokémiai berendezésünk egy **PhotoCube** termosztálható, 365 nm-es LED-eket tartalmazó fotoreaktor volt, és az ebben lejátszódó reakciókat az oldat tömegének a mérésén keresztül szerettük volna követni. Itt fontos figyelembe venni a párolgás hatását, ugyanis vízbontás nélkül is tapasztalhatunk tömegcsökkenést a megvilágítás eredményeként. Emellett azt láttuk, hogy az oldatok kiindulási térfogata is hatással lehet az elnyelt fotonok mennyiségére, így érdemes mindig ugyanakkora oldattérfogatokkal dolgozni. Az én méréseimnél ez  $3 \text{ cm}^3$  volt.

A sósavoldat esetében az általam alkalmazott koncentrációknál ( $0,8493 \text{ mol/dm}^3$ ) nem történt meg a HCl fotokémiai bontása, vagy legalábbis ezt nem lehetett a tömegcsökkenéssel kimutatni. A Ce(III)-iont is tartalmazó minták esetében azonban már nagyobb mértékű tömegcsökkenéseket tapasztaltunk, habár a mérések reprodukálhatósága még nem megfelelő. A tömegcsökkenés pontos méréséhez hosszabb mérési időre vagy kisebb hullámhosszoknál (300 nm alatt) emittáló LED-ek beépítésére lesz szükség.

A másik fotokémiai berendezés, melyet használtam, az **Analytik Jena Specord S600** diódasoros spektrofotométer volt, ahol szintén  $3 \text{ cm}^3$ -es oldattérfogatokkal dolgoztam. A HCl-törzsoldat megvilágításánál nagyon kis mennyiségű trikloridion képződését detektáltuk. CeCl<sub>3</sub>-sót tartalmazó HCl-törzsoldat megvilágításakor – mivel a Ce(III)-ion katalizátor szerepét tölti be a vízbontásnál, és a reakció végén változatlanul visszamarad – lényeges változást nem tapasztaltunk a spektrumokban. Ce(IV)-ion és a HCl-törzsoldat közötti reakció követésénél azt tapasztaltam, hogy a két vizsgált hullámhosszon (272 és 400 nm) eltérő jellegű volt az abszorbanciaváltozás. A sósav és Ce(IV)-ion reakciója közben klórgáz keletkezett, illetve az oldatban csapadékkiválás is történhetett, ami az alapvonal kismértékű megemelkedését okozta.

## 6. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Rapp-Kindner Ildikónak, aki nagy segítségemre volt méréseim során és az ezalatt felmerülő kérdéseimmel, esetleges problémáimmal bátran fordulhattam hozzá.

Legfőképpen Dr. Ósz Katalin tanárnőnek szeretném megköszönni türelmét, a rám és szakdolgozatom létrejöttére szánt idejét, a tudást, amit rám ruházott, a sok segítséget, támogatást és útmutatást, amit nyújtott nekem nem csak kutatásom, hanem tanulmányaim során végig.

Köszönet illeti a Fizikai Kémia és Anyagtudományi, valamint az Általános és Szervetlen Kémia Tanszékeket, hogy a méréseimhez szükséges műszereket és eszközöket biztosították.

Végül, de nem utolsósorban hálás vagyok, hogy ezalatt a csodás és izgalmas, de olykor rémes és kétségbeejtő pár év alatt családom végig mellettem állt, biztatott és támogatott engem célom elérésében.

## 7. Hivatkozott irodalmak jegyzéke

- 
- <sup>1</sup> Michnyóczki J., Ce(III) által katalizált fotolitikus vízbontás kinetikájának vizsgálata, diplomamunka, Debreceni Egyetem, 2011
- <sup>2</sup> H. T. Pao, C. M. Tsai, *Energy Policy*, 2010, **38**, 7850-7860. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.08.045
- <sup>3</sup> T. Jafari, E. Moharrerri, A. S. Amin, R. Miao, W. Song, S. L. Suib, *Molecules*, 2016, **21**, 1-17. DOI:10.3390/inorganics5020037
- <sup>4</sup> Csikai Gy., *Fizikai Szemle*, **1977**, 27, 241.
- <sup>5</sup> K.I. Zamarjev, V.N. Parmon, *Uszp. Him.*, 49, **1980**, 1457.
- <sup>6</sup> Tóth Z., Papp S., *Kémiai Közlemények*, 1982, **58**, 169-203.
- <sup>7</sup> H.D. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlecker, R. Weitz, *Angew. Chem.*, 91, **1979**, 696.
- <sup>8</sup> [http://www.e-met.hu/files/cikk41\\_wind\\_hydrogen\\_CIKK-FINAL.pdf](http://www.e-met.hu/files/cikk41_wind_hydrogen_CIKK-FINAL.pdf) (Hozzáférés: 2023.11.23.)
- <sup>9</sup> C.-H. Liao, C.-W. Huang, J. C. S. Wu, *Catalysts*, 2012, **2**, 490-516  
<https://doi.org/10.3390/catal2040490>
- <sup>10</sup> Erdey-Grúz T., A fizikai kémia alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, **1972**, 568-578
- <sup>11</sup> Horváth A., Szervetlen fotokémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, **1998**, 3-13.
- <sup>12</sup> <https://www.oxfordreference.com/display/10.1093/acref/9780198722823.001.0001/acref-9780198722823-e-1945> (Hozzáférés: 2023.11.23.)
- <sup>13</sup> Bunsen, R., Roscoe, H. E: Photochemische Untersuchungen, Poggendorff's Annalen, 1855:96: 373-394
- <sup>14</sup> Einstein, A.: Ann. d. Physik, 1912: 37(4): 832-838
- <sup>15</sup> L.J. Heidt, M.E. Smith, Quantum yields of the photochemical reduction of ceric ions by water and evidence for the dimerization of ceric ions, *Journal of the American Chemical Society*, 70 (1948) 2476–2481, <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01187a050>
- <sup>16</sup> H. B. Gray, *Engineering & Science*, 1997, **3**, 28-33.  
<https://calteches.library.caltech.edu/3924/1/Fuel.pdf>

- 
- <sup>17</sup> K.R. Unnikumar, P.P. Sood, *Environmental Research*, 43, 142, 1987
- <sup>18</sup> Hans Breuer: SH Atlasz - Kémia, Springer Verlag, Budapest, 1995
- <sup>19</sup> Brücher E., Tóth I., Tircsó Gy.: *Magyar kémiai Folyóirat*, 2011.
- <sup>20</sup> N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Az elemek kémiája*, Nemzeti Tankönyv kiadó Zrt., 2004.
- <sup>21</sup> Riczik Gy.: Vegyes halogénvegyületek egyensúlyi és fotometriás vizsgálata, Szakdolgozat, Debreceni Egyetem, 2014.
- <sup>22</sup> Kalmár J.: Halogenidek vizes oldatbeli fotolízise, Tudományos Diákköri Dolgozat, Debreceni Egyetem, 2006.
- <sup>23</sup> J. Kalmár, É. Dóka, G. Lente, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 4862-4870. doi:10.1039/c3dt53255k
- <sup>24</sup> J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *Journal of Physical Chemistry*, 1961, **95**, 1232-1238.
- <sup>25</sup> E. Hayon, *Journal of Physical Chemistry*, 1961, **65**, 1937-1940.
- <sup>26</sup> J. Jortner, R. Levine, M. Ottolenghi, G. Stein, *Journal of Physical Chemistry*, 1961, **65**, 2029-2036.
- <sup>27</sup> J. Jortner, M. Ottolenghi G. Stein, *Journal of Physical Chemistry*, 1962, **66**, 2029-2036.
- <sup>28</sup> J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *Journal of Physical Chemistry*, 1962, **66**, 2037-2042.
- <sup>29</sup> J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *Journal of Physical Chemistry*, 1962, **66**, 2042-2045.
- <sup>30</sup> J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *Journal of Physical Chemistry*, 1963, **67**, 1271-1274.
- <sup>31</sup> J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, *Journal of Physical Chemistry*, 1964, **68**, 247-255.
- <sup>32</sup> P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, Melbourne, Tokió, **1998**, 937.
- <sup>33</sup> F. Khan, U. Kushwaha, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 2013, **4**, 444-457.
- <sup>34</sup> F. Khan, U. Kushwaha, A. K. Singh, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2012, **4**, 3715-3726.
- <sup>35</sup> K. A. Thabaj, D. S. Munavalli, S. A. Chimatadar, S. T. Nandibewoor, *Transition Metal Chemistry*, 2007, **32**, 902-912.
- <sup>36</sup> K. A. Thabaj, S. A. Chimatadar, S. T. Nandibewoor, *Transition Metal Chemistry*, 2006, **31**, 186-193.

- 
- <sup>37</sup> S. Bansal, S. Dubey, M. Bhasin, P. D. Sharma, *Oxidation Communications*, 2000, **23** (4), 505-514.
- <sup>38</sup> M. Grzeszczuk, D. E. Smith, *J. Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1986, **198**, 401-407.
- <sup>39</sup> Y. A. El-Tantawy, A. I. Abu-Shady, *Journal of Physical Chemistry* 1974, **88**, 141-148.
- <sup>40</sup> T. Hardwick, E. Robertson, *Canadian Journal of Chemistry*, 1951, **29**, 818-828.
- <sup>41</sup> C. F. Baes, R. E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, London, **1975**, 138-146.
- <sup>42</sup> K. A. Thabaj, D. S. Munavalli, S. A. Chimatadar, S. T. Nandibewoor, *Transition Metal Chemistry*, 2007, **32**, 902-912. DOI: 10.1007/s11243-007-0248-9
- <sup>43</sup> J. Bassett, R. C. Denney, G. H. Jeffery, J. Mendham, *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*, Longmann, London, 1981, 356.
- <sup>44</sup> A. Mills, A. Cook, *Journal of the Chemical Society*, **1988**, 84, 1691-1701.
- <sup>45</sup> A. Mills, D. Worsley, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **1991**, 87, 3275-3284.
- <sup>46</sup> A. Mills, *Chemical Society Reviews*, **1989**, 18, 285-316.
- <sup>47</sup> Simona Jankova, Photochemical water-splitting reaction catalyzed by Ce(III) ions, szakdolgozat, Pécsi Tudományegyetem, 2023
- <sup>48</sup> Fábrián I., *Spektrofotometria egyetemi jegyzet*, Debreceni Egyetem, 2009, 3-11.

**DU MELLÉKLET 6.5.**

**NYILATKOZAT  
az írásmű eredetiségéről**

(PTE SZMSZ 5. sz. mellékletének 14/1. számú melléklete alapján)

Alulírott

.....HORVÁTH PETRA.....(név)  
.....V95R7A.....(NEPTUN kód), büntetőjogi felelősségem tudatában  
kijelentem, hogy A Ce(III)/(IV)-ALTAL KATALIZÁLT  
FOTOKÉMIAI VIZBONTÁS.....

című írásomban foglaltak saját, önálló munkám eredményei, ennek elkészítéséhez kizárólag a hivatkozott forrásokot (szakirodalom, eszközök stb.) használtam fel, írásomat a Pécsi Tudományegyetem vonatkozó szabályzatainak betartásával készítettem. Tudomásul veszem, hogy a szerzői jogi szabályok betartását a Pécsi Tudományegyetem plágiumkereső rendszeren keresztül ellenőrizheti.

Pécs, 2022. év ....DECEMBER... hó ...02.. nap

.....Horvath Petra.....

hallgató aláírása