

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék



TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

**Kerámiapapíron rögzített titán-dioxid és cink-oxid
üreges gömbök előállítása és alkalmazhatóságuk
vizsgálata a fotokatalitikus vízkezelésben**

Márta Viktória Alexandra

vegyész mesterszakos hallgató

Témavezetők:

Dr. Gyulavári Tamás Zsolt, tudományos munkatárs

Dr. Pap Zsolt, tudományos munkatárs

Szeged

2022

Tartalmi összefoglaló

A jelen tanulmányban titán-dioxid (TiO_2) és cink-oxid (ZnO) üreges gömböket állítottam elő, ahol széngömböket használtam templátként. Gyakorlati alkalmazhatóságuk vizsgálata érdekében kerámiapapíron rögzítettem őket, amelyhez titán(IV)-izopropoxidot használtam rögzítőanyagként. A rögzítés sikeres volt, amit röntgendiffraktometriás, pásztázó elektronmikroszkópiás és infravörös spektroszkópiai mérésekkel támasztottam alá. A katalizátorok fotokatalitikus aktivitását mind szuszpendált, mind rögzített formában is vizsgáltam. Ezeket a méréseket UV-A sugárzás alatt végeztem el, modellszennyezőként pedig fenolt használtam.

Az újrahasználatosság és a stabilitás vizsgálatához a fotokatalitikus aktivitást felmérő kísérleteket egymás után háromszor végeztem el, melyet követően az anyagszerkezeti vizsgálatokat is megismételtem. A rögzített üreges TiO_2 és ZnO esetében megfigyelt fotokatalitikus aktivitási sorrend megfordult a szuszpendált formában történő alkalmazásukhoz képest, amiért feltételezésünk szerint a katalizátorok eltérő szuszpendálhatósága és a képződő félvezető töltésátmenet kialakulása volt a felelős. A rögzített katalizátorok újrahasználatónak bizonyultak, mivel az ismételt mérések során megőrizték a fotokatalitikus aktivitásukat, illetve nem volt megfigyelhető a kerámiapapírról való lemosódásuk sem.

Kulcsszavak: titán-dioxid, cink-oxid, üreges gömb, rögzítés, kerámiapapír, fotokatalízis

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	6
2.2. Heterogén fotokatalízis	6
2.3. Titán-dioxid.....	9
2.4. Cink-oxid	11
2.5. Üreges gömbszerkezetek az irodalomban.....	12
2.6. Fotokatalizátorok rögzítési módszerei	15
3. Előzmények	17
4. Célkitűzés.....	19
5. Kísérleti anyagok és módszerek	20
5.1. Felhasznált anyagok.....	20
5.2. Előállítási módszerek	20
5.3. Anyagszerkezeti mérés technikák és műszerek	23
5.3.1. Röntgendiffraktometria (XRD).....	23
5.3.2. Fajlagos felület	24
5.3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	25
5.3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	25
5.3.5. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)	26
5.4. Fotokatalitikus aktivitás, stabilitás és újrahasználatosság	27
6. Eredmények bemutatása és kiértékelése	29
6.1. Borítottság meghatározása	29
6.2. A fotokatalizátorok röntgendiffraktometriás vizsgálatának és fajlagos felület mérésének eredményei.....	30
6.3. A minták morfológiájának meghatározása pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal	34

6.4. Infravörös spektroszkópiás (FTIR) mérések eredményei	36
6.5. Fotokatalitikus aktivitási mérések eredményei	38
7. Összefoglalás	46
8. Köszönetnyilvánítás.....	47
9. Irodalomjegyzék	48
10. Nyilatkozat.....	55

1. Bevezetés

Az emberiség jelenléte a Földön a kezdetektől fogva hatással van a környezetre. Az ipari forradalom óta megvalósuló energiagazdálkodás és a mezőgazdasági termelés okozta hulladék és károsanyag kibocsájtást a világ számos országában nem kontrollálják tudatosan. Életvitelünk következtében egyre több szennyezőanyagot juttattunk ki a levegőbe, az édesvízkészleteinkbe és termőtalajainkba.

A Földünkön az ivóvíz biztosítása és a szennyvíz kezelése az egyik legégetőbb feladat. Az ipar gyors fejlődése, a fogyasztói társadalom növekedése és a csapadékhány a világ egyes régióiban komoly problémát jelent. Becslések szerint a világon mintegy 4 milliárd ember számára nem áll rendelkezésére a megfelelő mennyiségű és minőségű ivóvíz. A szennyezett vizek fogyasztása pedig évente milliók megbetegedéséhez vezet [1].

A vizeink szennyezését többek közt okozhatják szerves és szervetlen vegyületek, mikroorganizmusok, illetve hőszennyezés. A legtöbb víztisztítási eljárás hátránya, hogy a szerves szennyezők eltávolítására nem, vagy csak korlátozott mértékben alkalmasak. Az adszorpciós vagy a koagulációs eljárások nem ártalmatlanítják a káros vegyi anyagokat, csak koncentrálják azokat pl. az adszorbens felületén vagy átjuttatják őket egyik fázisból a másikba [2]. Hagyományos vízkezelési módszerek, mint pl. a kémiai és a membránszűrési technológiák nagy üzemeltetési költséggel járnak a nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokhoz képest (pl. a membránszűrési technológiák esetében le kell küzdeni a többletnyomást a membránokon szivattyúkkal, ami nagyobb áramfogyasztást eredményez).

A fent felsorolt problémák hozzájárultak a hatékonyabb kémiai technológiák felfedezéséhez, kutatásához és fejlesztéséhez. Az egyik legígéretesebb módszer családnak tekinthetők a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes, AOP), amelyek nagy előnye, hogy alkalmazásuk során nincs szükség további káros anyag adalékként történő felhasználására.

Még napjainkban is vannak olyan fejlődő országok (pl. Indonézia, India), ahol kihívást jelent az emberi fogyasztásra alkalmas ivóvíz biztosítása. Jelen korunkra olyan antropogén eredetű szennyezők is bejutottak a környezetünkbe, mint pl. a rezisztens, toxikus, rákkeltő peszticidek vagy gyógyszerhatóanyagok, illetve számos vegyipari szerves termék pl. halogénezett szénhidrogének, fenolos szennyezők és festékanyagok,

amelyeket a természet nem képes lebontani, illetve nem elég hatékonyak velük szemben a mikroorganizmusokat alkalmazó hagyományos víz- és szennyvíztisztítási eljárások.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A közelmúltban elkerülhetetlenné vált olyan innovatív kémiai víztisztító technológiák kidolgozása, amelyek az antropogén forrásból származó szennyezőket képesek ártalmatlanítani. Ezen problémára alternatív megoldást jelenthetnek a különböző AOP-k, amelyek az utóbbi évtizedekben igen ígéretes eredményeket szolgáltattak a szerves szennyezők eltávolítására [3]. Ennek értelmében a víztisztítási módszerek két fő csoportját különböztethetjük meg:

- (1) vegyszeres eljárások, ahol erős oxidálószer(eket pl. ózont és/vagy hidrogén-peroxidot juttatunk a kezelendő vízbe,
- (2) vegyszermentes eljárások: radiolízis, UV- és vákuum ultraibolya (UV/VUV) fotolízis, illetve a különböző félvezető-oxidokat alkalmazó heterogén fotokatalízis [4].

Ezen módszerek közös sajátossága, hogy a szennyezők lebontása gyökös folyamatok során valósul meg a katalizátor gerjesztése következtében. A keletkezett igen reaktív szabadgyökök lehetővé teszik a szerves anyagok mineralizációját, ahol az oxidáció során szén-dioxid, víz és szervetlen ionok keletkeznek különböző köztitermékeken keresztül.

Ha az üzemeltetési költségeket vesszük figyelembe és mérsékelni kívánjuk a környezet terhelését, akkor a heterogén fotokatalízis kiemelkedik a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások csoportjából. Ezen okok vezettek oda, hogy a kutatómunkámban a heterogén fotokatalízis témakörével foglalkoztam részletesebben.

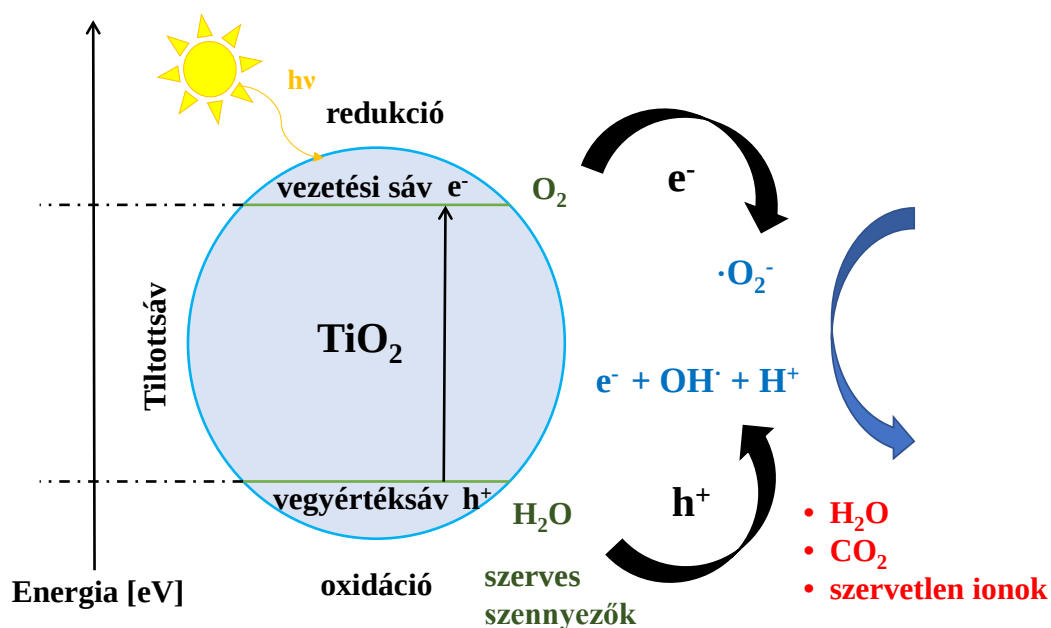
2.2. Heterogén fotokatalízis

A heterogén fotokatalízis gyökerei egészen a múlt század közepéig nyúlnak vissza, ahol többfázisú rendszerben UV vagy látható fénnel történő gerjesztés hatására a félvezető katalizátor felületén olyan kémiai folyamatok indukálódnak, amelyek elősegíthetik a szerves vegyületek oxidációját [5]. Fujishima és Honda rutil kristályfázisú TiO_2 elektróddal/anóddal (platina katód) külső feszültség segítségével nélkül

végzett fotokatalitikus vízbontásról publikált 1972-ben a Nature-ben [6], amelynek következtében rohamosan megnőtt az érdeklődés az eljárás iránt.

Ettől kezdve a félvezető katalizátorok használatán alapuló heterogén fotokatalízis, mint új tudományterület gyors fejlődésnek indult, amelyhez kapcsolódóan az elmúlt 4 évtized alatt tudományos publikációk ezrei jelentek meg. A módszer lényege, hogy a félvezető pl. TiO_2 vagy ZnO gerjesztése által a fényenergia kémiai energiává konvertálódik, amely hozzájárulhat a szerves szennyezők eltávolításához. A fotokatalizátorok széleskörű felhasználhatóságát demonstrálja, hogy számos folyamat során alkalmazták már őket sikeresen, mint pl. szerves festékanyagok lebontása [7], CO_2 redukciója vagy H_2 fejlesztése [8].

Anyagi minőségtől függően a betöltött vegyértéksáv és a betöltetlen vezetési sáv között helyezkedik el az ún. tiltotsáv. A katalizátorok fénnel történő gerjesztése esetén a foton energiájának megegyezőnek vagy nagyobbak kell lennie, mint az adott félvezető tiltotsáv-szélessége ($h\nu \geq E_{\text{tiltott sáv}}$), ez az ún. gerjesztési küszöb. Ezen feltétel teljesülésekor az elnyelt foton hatására elektronok (e^-) vándorolnak a vegyértéksávból a vezetési sávba, miközben minden egyes eltávozott e^- helyén a vegyértéksávban egy elektronhiányos hely, ún. „lyuk” (h^+ ; **1. ábra**) marad vissza. Tehát megfelelő hullámhosszúságú fénysugárzás hatására e^-h^+ pár képződik. A fotogenerált h^+ tulajdonképpen egy mozgékony, pozitív töltéshordozó, amely az e^- -hoz hasonlóan szerepet játszhat gyökgenerálási folyamatokban, illetve töltésátmenettel járó kémiai reakciókban. Ha ez az e^-h^+ pár nem hasznosul egy reakcióban, akkor bekövetkezik a rekombináció, azaz az e^- a vezetési sávból a vegyértéksávba visszakerül, majd a két szint közti energiakülönbség hőként távozik. A tiltotsáv-szélesség mérete alapvetően befolyásolja az anyagok vezetési sajátságait, amely alapján három csoportot (szigetelők, félvezetők, vezetők) különböztetünk meg [9]. Szigetelők azok a nagy tiltotsáv-szélességű ($> 5 \text{ eV}$) anyagok, melyek vegyértéksávja teljesen betöltött, vezetési sávja pedig üres. A félvezetők olyan kristályos anyagok, amelyek tiltotsávja a szigetelőkénél kisebb, ezért a körülményektől függően viselkedhetnek szigetelőként és vezetőként egyaránt. A vezetők tiltotsávja nagyon kicsi, vagy nem is létezik, mivel ebben az esetben a vegyértéksáv és a vezetési sáv részben átfed egymással. Ennek következtében a gerjesztett állapot spontán létrejöhet és megszűnhet. Ha a tiltotsáv-energiájával megegyező vagy nagyobb elektromágneses sugárzással gerjesztünk egy félvezetőt, akkor elektron kerül át a vegyértéksávból a vezetési sávba, vagyis ezzel a mobilis töltéshordozók mennyisége megnő, így az anyag elektromos vezetőképessége is.



1. ábra a fotokatalízis folyamata során lejátszódó redoxireakciók sematikus ábrája a TiO_2 félvezető példáján keresztül.

A megfelelő hullámhosszúságú fénnel gerjesztett félvezető fotokatalizátor (pl. TiO_2 vagy ZnO) felszínén olyan redoxireakciók játszódhatnak le, amely következtében a vezetési sávba átkerült elektronok az oxigénnel reagálva szuperoxid gyökianiont ($\cdot\text{O}_2^-$), míg a vegyértéksávban keletkező lyukak a vízzel reagálva hidroxilgyökök ($\cdot\text{OH}$) képződését eredményezhetik, amelyek igen reaktívak, ezáltal a későbbiekben reagálhatnak még a lebontani kívánt szerves anyagokkal (**1. ábra**) [10].

Ha a gerjesztett fotokatalizátor rendelkezik a felületén olyan elektrondonorral és elektronakceptorral, amelyek az elektronok leadását és felvételét biztosítani képesek, úgy, hogy a tiltottsáv-energiája mindkét folyamat küszöbenergiáját fedezze, akkor kémiai reakciók sorozata veheti kezdetét. Feltétel továbbá, hogy a töltésátmenet gyorsabban játszódjon le, mint az $e^- - h^+$ pár rekombinációja (amely az elérni kívánt átalakulások helyett hőtermelést eredményez). A szerves anyagok bontása lejátszódhat a fotokatalízis során a vegyértéksávban keletkező lyukakkal és a vezetési sávban levő elektronok révén keletkező reaktív gyökök által is.

A heterogén fotokatalízishez használatos katalizátornak a gyakorlatban történő alkalmazhatóságához számos feltételnek meg kell felelnie [11]. Az egyik legfontosabb szempont, hogy a katalizátor legyen fotostabilis és biológiailag-kémiai inerte, valamint aktivitását hosszú ideig őrizze meg és a szennyezők széles skálájával szemben

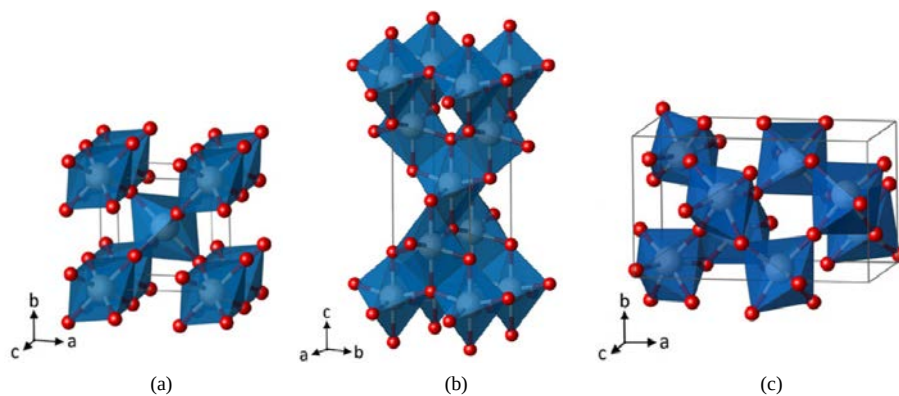
legyen bevethető. További elvárások a fotokatalizátorokkal szemben: legyen olcsón előállítható, szükséges mennyiségben hozzáférhető, illetve ne legyen toxikus hatású a környezetre nézve. Jelentős szempont még a félvezető tiltottsáv-szélessége, amely meghatározza többek között a fotokatalizátor elektromágneses sugárzással történő gerjeszthetőségét. Mindezen feltételeket tekintve a legtöbb félvezető oxid közül a TiO_2 az egyik legígéretesebb anyag [12].

2.3. Titán-dioxid

A TiO_2 rendkívül intenzíven kutatott félvezető fotokatalizátor, mivel megfelel az előző bekezdésben felsorolt feltételeknek. Legjobb tudásom szerint az első jelentős TiO_2 -dal megvalósított heterogén fotokatalízisen alapuló kísérletet Okamoto és munkatársai végezték el 1985-ben, akik fenolt távolítottak el a kezelendő vízből napfény segítségével [13]. Sokáig laborkísérlet szintjén ragadtak a vizsgálatok egészen 1997 környékéig, amikor Gianturco és társai révén, kísérletet tettek arra, hogy a fotokatalízist a katalizátorok rögzítése által közelebb hozzák a valós alkalmazásokhoz. Ehhez TiO_2 -alapú membrán kompozitot alkalmaztak a klór-triazin, mint peszticid modellmolekula fotomineralizációjának vizsgálatára [14].

A vízkezelésen kívül a TiO_2 más területeken is ígéretes eredményeket hozott, mint pl. levegőtisztítás [15], fertőtlenítés [16], és rákos sejtek kezelése [17]. Kiterjedt felhasználása végett a TiO_2 előállítása kiemelkedő jelentőséggel bír. Az egyik legismertebb kereskedelmi forgalomban kapható, a fotokatalitikus aktivitás vizsgálatakor referenciaként használt TiO_2 az Evonik Industries gyártotta Aeroxide P25. Előállításának alapja a Kroll-eljárás, ahol ilmenit (FeTiO_3) ásványból titán-tetrakloridot (TiCl_4) gyártanak 900 °C-on, majd ebből lánghidrolízissel szintetizálják a P25 TiO_2 -ot.

A TiO_2 -nak a természetben három kristálmódosulata létezik (**2. ábra**): anatáz, rutil és a kis gyakorisággal előforduló brookit.



2. ábra a TiO_2 kristálmódosulatai: a) rutil, b) anatáz és c) brookit. A világoskék gömbök Ti^{4+} ionokat, a pirosak O^{2-} ionokat jelölnek [18].

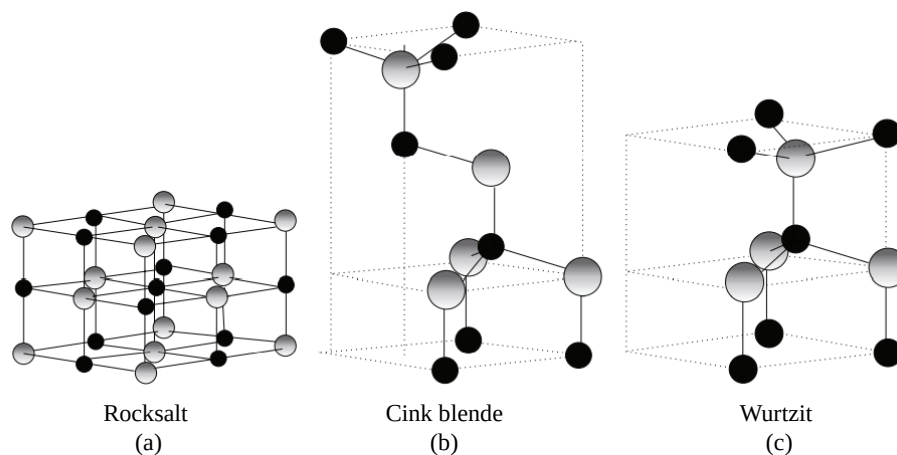
A brookit előállítása igen nehézkes és drága a laboratóriumi körülmények között, ezért a fotokémiai vizsgálatokban főleg a rutilt és az anatázt alkalmazzák. Az anatáz tiltotsáv-szélességének értéke 3,23 eV, a rutilé 3,02 eV [19], míg a brookitot illetően igen különböző értékeket (2,96–3,40 eV) találhatunk a szakirodalomban [18, 20]. Általában az anatáz nagyobb fotoaktivitással rendelkezik, mint a rutil, melynek oka a felületi hidroxilcsoportok különböző számában, illetve az eltérő oxigén-adszorpciós sajátságokban keresendő [21]. Továbbá a rutil gerjesztési küszöbe 410 nm, aminek köszönhetően látható fényben ($\lambda_{\text{VIS}} > 400 \text{ nm}$) is gerjeszthető. A rutil a TiO_2 termodinamikailag legstabilisabb formája, amit megerősít az a tény, hogy a brookit és az anatáz kalcinálva rutillá alakul [22]. Mindhárom polimorf szerkezetét $[\text{TiO}_6]$ oktaéderek építik fel, ahol hat darab oxigén kapcsolódik az egyes titán ionokhoz (Ti^{4+}) $[\text{TiO}_6]$ -oktaédert alkotva (**2. ábra**) [18]. A rutil és anatáz tetragonális szerkezetű, míg a brookit ortorombos. A TiO_2 előállítható nem kristályos, azaz amorf anyagként is, amelynek fotokatalitikus aktivitása elenyésző [23]. A teljesség igénye végett megemlítendő, hogy a TiO_2 -nak további kristálmódosulataira is találhatunk példákat a szakirodalomban, ilyen pl. az akaogiite [24] és a TiO_2 II. [25].

Mostanra számos katalizátorhatékonyságot növelő eljárást sikerült kifejleszteni, ilyen pl. a dópolás, amely során a periódusos rendszer valamely elemét beépítik a kristályrácsba [26], így elősegítve a fény abszorpcióját. Továbbá az aktivitás növelhető kompozitképzéssel [27], festékanyaggal való érzékenyítéssel [28], nemesfém (pl. arany, ezüst) leválasztásával [29], vagy alakirányított szintézissel történő morfológiai módosításokkal [30].

2.4. Cink-oxid

A ZnO a TiO_2 mellett az egyik legtöbbet kutatott ígéretes félvezető a fotokatalitikus alkalmazásokhoz, köszönhetően annak, hogy olcsó, hozzáférhető, nem mérgező és magas UV-abszorpciós készséggel rendelkezik valamint többféle szintézismódszerrel előállítható [31], fotokorrózióval szembeni nagymértékű stabilitást mutat, illetve a TiO_2 sáv szélességéhez nagyon közel eső tiltotsáv-energiájával rendelkezik [32]. Még mindig van hely a kutatásoknak a ZnO fotokatalitikus hatékonyságának növelését illetően, ami számos publikáció fő tárgya napjainkban is. A leggyakoribb megközelítések a fotokatalitikus aktivitás fokozása érdekében a következők: különböző szintézismódszerek alkalmazása (szol-gél [33], hidrotermális [34], kémiai gőzfázisú leválasztás [35]), fémekkel történő dőpolás [36], kompozitok képzése más félvezetőkkel és/vagy fémekkel [37], a kristályszerkezet preferenciális orientációjának befolyásolása [38], hierarchikus ZnO üreges szerkezetek kialakítása [39], illetve különböző morfológiák kialakítása (pl. gömb-, csillag-, korong-, virágszerű nanorudak/-szálak) [40, 41].

A ZnO fehér por formájában előforduló amfoter jellegű félvezető oxid [42]. A ZnO-nak három kristályszerkezete van: (a) köbös kősó-típusú, (b) köbös cink-blende és (c) hexagonális wurtzit (**3. ábra**). A wurtzit előfordulási gyakorisága a legnagyobb, mivel termodinamikailag ez a legstabilabb fázis [43]. A cink-blende struktúra döntően köbös kristályszerkezetű szubsztrátokon történő növesztéssel stabilizálható [44], míg a kősó-típusú kristályforma viszonylag nagy nyomáson, körülbelül 10 GPa-on képződhet [45]. A cink-blende és wurtzit szerkezetben minden aniont négy kation vesz körül a tetraéder sarkaiban, és fordítva. Ez a tetraédes koordináció az sp^3 kovalens kötésre jellemző, de a ZnO jelentős ionos jelleget is mutat, ezért a sajátosságait tekintve a kovalens és az ionos félvezetők határán helyezkedik el.



3. ábra a különböző ZnO kristályszerkezetek modelljei: (a) kősó, (b) cink-blende és (c) wurtzit. A szürke gömbök Zn^{2+} kationokat, a feketék O^{2-} anionokat jelölnek [44].

A ZnO gyakorlati alkalmazhatóságát néhány hátrányos tulajdonsága befolyásolta, úgy mint pl.: a keletkezett töltéshordozói gyors rekombinációja, a napenergia gyenge hasznosítása [46], vagy az alacsony vezetőképessége [47]. Szerencsére az elmúlt években számos áttörés történt a kutatásban a ZnO aktivitását, stabilitását és újrahasznosíthatóságát illetően azáltal, hogy fém-/szénnanoszerkezeteket vagy különböző félvezetők felhasználásával heteroátmenetet alakítottak ki [44]. A heteroátmenet kialakításával a határfelületen jobb töltésszeparáció érhető el, amely fokozhatja az aktivitást [46].

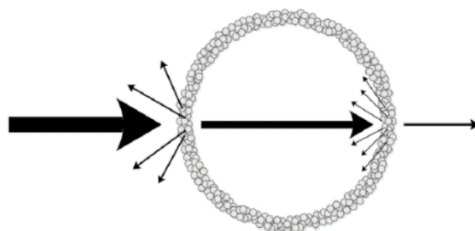
A ZnO tiltotsáv-energiájának (3,30 eV) [40] köszönhetően ígéretes lehet fotokatalizátorként [41] a környezetvédelmi fotokatalízisben, mint például a szennyvíz szennyezőinek lebontásában, az ivóvíz sterilizálásában és a levegő tisztításban [48]. A ZnO olcsóbb a TiO_2 -hoz képest, ezért alkalmazása kedvezőbb lehet nagyléptékű vízkezelés során [49]. Fotokatalizátorként a ZnO számos további előnnyel rendelkezik: alacsony előállítási költség, magas abszorpciós együttható, nem toxikus, jól kristályosítható [46], amelyek lehetővé teszik a széleskörű ipari felhasználását. Alkalmazzák pl. fotoelektródok, szenzorok (pl. gázérzékelők), napelemek [50], stb. gyártásában.

2.5. Üreges gömbszerkezetek az irodalomban

A fotokatalitikus aktivitást jelentősen befolyásolhatja a félvezetőt alkotó részecskék morfológiája. A szakirodalomban különböző morfológiákkal találkozhatunk, mint pl. tömör gömb, üreges gömb (hollow sphere; HS), üreges szál [51], hierarchikus

mikrovirág morfológia nyitott üreges szerkezettel [52], illetve tűszerű ún. „tengeri sün” alak [53]. Az HS morfológia kialakítása által a fotokatalitikus aktivitás növekedése [54] többek között a következő tényezőknek tulajdonítható [55]:

- (1) jó felületi permeabilitás (elméletileg a belső felület is hozzáférhető);
- (2) a fényt hatékonyan gyűjtik magukba, amely csapdázódhat a gömbön belül és többszöri visszaverődést szenvedhet, ami hatékonyabb gerjesztést indukálhat (4. ábra) [56].



4. ábra üreges gömb morfológiájú részecske felületéről történő fényvisszaverődés valamint a fény csapdázódásának folyamata [57].

Az üreges gömbhéj szerkezetű katalizátorok előállítása többféle módszerrel lehetséges, pl. végezhetjük atomi rétegleválasztással [58], vagy alkalmazhatunk széngömb (carbon sphere; CS) templátot. Ez utóbbinak előnye, hogy felületkezelésre nincs szükség, egyszerűen és olcsón előállítható természetes alapanyagokból, majd a gömbhéj kialakulása után kalcinálással egyszerűen eliminálható [59]. Kutatómunkám során CS templátokkal dolgoztam, ezért a továbbiakban bemutatom ennek szakirodalmát és alkalmazhatóságának néhány példáját a nagyobb fotokatalitikus aktivitás elérésének vonatkozásában.

A fullerének felfedezését (1985) követően a kutatásban nagy figyelmet kapott a szén alapú és különféle morfológiájú szerkezetek előállítása, funkcionálizálása [60]. A fullerénekben levő görbült C–C sp^2 kötések jelenléte vezetett az egyfalú szén-nanocsövek felfedezéséhez, amivel párhuzamosan az elmúlt néhány évtizedben megnövekedett a nanométeres mérettartományba eső szilárd CS-ök, mag-héj szerkezetű CS-ök és üreges CS-ök iránti érdeklődés [61]. Kiemelkedő jelentőséggel bír a kutatásban a CS előállítása, felhasználása kompozitok részeként [62]. A CS-ök csoportosítási lehetőségei [53]:

- (1) Szerkezet szerint: tömör, mag-héj szerkezetű, üreges;
- (2) Rétegreendeződés szerint: a gömbök felépülhetnek koncentrikus, sugárirányú vagy véletlenszerűen elhelyezkedő rétegekből;

(3) Előállítási módszer szerint: kémiai gőzfázisú leválasztás, lézeres abláció vagy hidrotermális eljárás.

A hidrotermális szintézis módszert ismertetném részletesebben, mivel a kutatómunkám során ezzel a módszerrel állítottam elő a templátként alkalmazott CS-öket. Az eljárás autoklávban történik, ahol viszonylag alacsony a hőmérséklet és magas a nyomás. A szakirodalomban több példát is találhatunk szénforrásként alkalmazható anyagokra, pl. polietilén, polisztirol, glükóz vagy kukoricaolaj [53, 63]. A szénforrás kiválasztása lehetőség ad arra, hogy „zöld kémiai úton” állítsunk elő CS-öket. Ezért a kísérleti munkám során kristálycukorból indultam ki, így elkerülhettem a szerves oldószerek, az iniciátorok és a toxikus vegyületek használatát a szintézishez.

A CS-ök kialakulásának mechanizmusa még nem teljesen tisztázott a kutatások területén, viszont azt már biztosan tudjuk, hogy a szénforrás, a katalizátor és a reakció körülményei azok befolyásoló paraméterek. Egy lehetséges mechanizmust feltételezve a következő lépések játszódnak le: (1) polimerizációval a monomert jelentő glükózból oligoszacharidok és más aromás vegyületek keletkeznek; (2) a kritikus telítettségi koncentráció elérését követően a karbonizációs lépésben a gócképződés megindul; (3) amelyet a növekedési folyamat követi [64].

Lou és kutatótársai polisztirol nanogömbökből kiindulva csapadékot képeztek, amiből kalcinálással üreges széngömb (HCS) templátot nyertek. Az így előállított HCS-öket savas kezelésnek vetették alá, majd titán(IV)-oxid acetilacetónátot (TOAC) adtak hozzá. Az így kapott HCS@TOAC mintát 1 órán keresztül 350 °C-on kalcinálták levegővel, majd 2 órán keresztül 650 °C-on Ar áramlása mellett, ahol termékként anatóz fázisú HCS@TiO₂ katalizátort kaptak. A fotokatalitikus aktivitási tesztet reaktív vörös (RR195) festékanyag bontásával végezték el, amit aztán összehasonlították a referenciaként szolgáló TiO₂ nanorészecskékkal. Eredményként azt kapták, hogy az általuk előállított katalizátor jobb fotokatalitikus aktivitást mutatott, mint a TiO₂ nanorészecskék, amelynek valószínűsíthető okát abban látták, hogy a HCS bevezetése csökkenti a TiO₂-ből származó fotogenerált e⁻-h⁺ párok rekombinációját, mivel a fotogenerált elektronok átkerülnek a vezető szénvázra. Továbbá az üreges gömb morfológiájú, alacsony sűrűségű és kiemelkedő vezetőképességű HCS-ök javítják a reaktív vörös 195 molekulák (RR195) adszorpcióját a TiO₂ nanorészecskék felületén [65].

A TiO₂ mellett ígéretes félvezetőnek bizonyul a ZnO. Kovács és munkatársai sikeresen állítottak elő üreges gömb morfológiájú ZnO-ot (ZnO_HS)-ot szolvotermális

kezeléssel (180 °C, 12 óra), ahol a szintézis etanolos közegben zajlott ZnAA₂ és CS templát hozzáadásával. Hidrotermális kezeléssel (180 °C, 12 óra) CS-öket állítottak elő, ahol szacharóz oldatot használtak szénforrásként, illetve 2 M-os nátrium-hidroxidot a lúgos pH (12) beállításához. Az így kapott CS szuszpenziót acetonnal történő centrifugálással tisztították. ZnO szintézise után kalcinálással (500 °C, 3 óra, levegő) távolítottak el templátként szolgáló CS-öket. A fotokatalitikus aktivitást három különböző modellszennyező anyag bontásával vizsgálták (fenol, Na-ibuprofén és diuron) UV-sugárzás mellett. A CS templátok a morfológiáját változtatták meg a ZnO-nak, ahol a kialakított üreges gömb morfológiának tulajdonították az elért nagyobb fotokatalitikus aktivitást mind három modellszennyező esetében, összehasonlítva az általuk előállított és referenciaként használt tömör gömb (solid sphere/SS) morfológiával rendelkező ZnO-dal (ZnO_SS). A nagyobb hatékonyság okát annak tulajdonították, hogy a ZnO_HS sokkal többet megőrzött a kalcinálás alatt az eredeti, preferenciálisan orientált (002 sík) szerkezetéből a CS-ök jelenlétének köszönhetően, mint a referencia ZnO_SS [41].

2.6. Fotokatalizátorok rögzítési módszerei

A heterogén fotokatalízis víztisztításra való alkalmazhatóságának vizsgálatakor a fotokatalizátorokat vagy szuszpendálják a kezelendő vízben vagy megfelelő felületen rögzítik azokat. Az előbbi esetben nagyobb fotokatalitikus hatékonyság biztosítható azáltal, hogy hatékonyabb anyagátvitel és nagyobb érintkezési felület érhető el a katalizátorok és a szennyezők között [66]. Ennek a megközelítésnek azonban számos hátránya van, mint például a fényszórás, az aggregátumok képződése és, ami a legfontosabb, a katalizátor részecskék visszanyerésének többletköltségei [67]. Ez utóbbi lépés kulcsfontosságú az újrahasználatosság szempontjából, ami viszont súlyosan korlátozza az ipari alkalmazhatóságát a szuszpendált katalizátoroknak. E probléma leküzdése érdekében a katalizátorokat megfelelő hordozókon kell rögzíteni. A rögzített katalizátorok élettartama és sajátságai nagymértékben függenek a hordozóanyagtól és a rögzítés módjától. Számos kísérletet végeztek már el, ahol többek között szilikagélt [68], polimereket [69], zeolitot [70] vagy kerámiapapírt (ceramic paper; CP) [71] használtak hordozóanyagként.

A rögzítési eljárás a rögzíteni kívánt anyag szempontjából kétféleképp végezhető el. Az egyik megközelítés, hogy az előre elkészített fotokatalizátorokat vagy

rögzítőanyag nélkül vagy rögzítőanyaggal (pl. polivinil-alkohollal [72] vagy hidrolizált TiO_2 prekuzorral [73]) lehet rögzíteni egy adott felületre olyan technikák által, mint a „dip coating” (bevonatképzés megfelelő oldatba mártással) [74], az elektroforetikus ülepítés [75] vagy polimerekbe való beágyazás [76]. A rögzítőanyagként használandó vegyületek kiválasztásánál figyelembe kell venni, hogy azok ellenállóak legyenek a különböző fizikai (pl. hő, súrlódás) és kémiai (pl. közeg pH-ja, korrózió) hatásokkal szemben, megakadályozzák a katalizátorok lemosódását, illetve ne szennyezzék el azokat [77]. A másik megközelítés a fotokatalizátorok „in situ” előállítása hordozóanyagok jelenlétében, olyan módszerek segítségével, mint például a szol-gél eljárás [78] vagy a kémiai gőzfázisú leválasztás [79]. A második megközelítésmóddal azonban a katalizátorok különböző kialakítani kívánt tulajdonságainak irányítása kevésbé lehetséges. Ahhoz, hogy fotokatalizátorokat rögzítsünk adott felületen, alapvető fontosságú, hogy azok magas kezdeti fotokatalitikus aktivitással rendelkezzenek. Ez azért fontos, hogy az immobilizáció miatti aktivitáscsökkenés [68] ellensúlyozva legyen, biztosítva ezáltal, hogy a fotokatalizátorok továbbra is kellőképp hatékonyak maradjanak a szennyezők lebontásához.

Dr. Veréb Gábor doktori kutatómunkája során megállapította, hogy hidrolizált TiO_2 prekuzorokat eredményesen lehet alkalmazni rögzítőanyagként, a CP-t pedig hordozóként [80]. A jelen tanulmányban én is ezt a módszert alkalmaztam, hogy TiO_2 és ZnO üreges gömböket rögzítsek CP-ra „spray coating” eljárással (bevonatképzés „permetezéssel”).

3. Előzmények

Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék egy korábbi hallgatója, Kiss Gabriella, Réti Balázs témavezetésével kezdett el CS-ök templátként való felhasználásával foglalkozni. Munkájuk során 4 paraméter (autokláv töltöttség, hidrotermális kezelés ideje, pH, ionerősség) változtatásának hatását vizsgálták a CS tulajdonságaira nézve [57]. Tapasztalataik szerint ezen paraméterek elsősorban a gömbök átmérője és méreteloszlására volt hatással. Munkájuk konklúziója az volt, hogy a templátként legjobban alkalmazható, leginkább monodiszperz, ~500 nm-es átmérőjű CS-ök előállításához 29 V/V%-os autokláv töltöttséget és 12-es pH-t kell alkalmazni [57].

Ezt a témakört Czene Marcell folytatta tovább Gyulavári Tamás témavezetésével, mely során a CS-ök tisztításának módjának, illetve a tisztításhoz használt oldószer hatását vizsgálták a keletkező CS-ök tulajdonságaira [81]. Mivel a CS-ök szintézise közben különböző oligoszacharidok és aromás szennyezők keletkeznek [64], ezért szükséges ezeket eltávolítani további felhasználás előtt. Ezt vákuumszűréssel, membránszűréssel, illetve centrifugálásos mosással végezték el különböző oldószerek (etanol, aceton) felhasználásával. Megemlítendő továbbá, hogy a CS-ök tisztítása nagy veszteségekkel terhelt, ezért célkitűzés volt továbbá a minél nagyobb hozam elérése. Megállapították, hogy a legjobb hozamot centrifugálásos tisztítással lehetett elérni, illetve a mosáshoz használt oldószer esetenként jelentősen befolyásolta a későbbiekben előállított TiO₂ HS-ök fotokatalitikus aktivitását [82, 83].

Közvetlenül ezt a témát folytatta szakdolgozata készítése során Kovács Kata, aki az előző két bekezdésben szerzett tapasztalatokra építve optimálisabbnak talált módon állított elő CS templátokat, és az üreges morfológiájú titán-dioxidokat korábbiakkal ellentétben vízmentes körülmények között egy másik módszerrel állította elő [84]. Ennek eredményeképp sikeresen állított elő szabályos HS morfológiájú TiO₂-ot, transzmissziós elektronmikroszkópiai mérésekkel bizonyítottan. A minta meglehetősen hatékonyan bizonyult mind fenol (~70% konverzió) mind oxálsav (~85% konverzió) UV fény alatt elvégzett fotokatalitikus bontása során. Végezetül, a szakdolgozat keretein kívül, Gyulavári Tamás további vizsgálat során sikeresen mutatta ki, illetve hozta összefüggésbe az üreges gömb morfológiájú titán-dioxidok hatékonyabb fénycsapdázó tulajdonságát azok nagyobb fotokatalitikus aktivitásával egy tömör gömb morfológiájú referencia TiO₂-hoz képest [85]. A dolgozat készítése során az ebben a

témában előállított és jellemzett tömör és üreges TiO_2 -okat reprodukáltam, illetve felhasználtam őket kerámiapapíron történő rögzítéshez. Az anyagszerkezeti és fotokatalitikus aktivitás mérések eredményeit alapul vettem kutatómunkám eredményeinek értelmezéséhez és összehasonlítás céljából.

A csoportunkban korábban Dr. Veréb Gábor foglalkozott fotokatalizátorok rögzítésével (immobilizálásával), ahogy azt már az irodalmi bevezetésben is írtam. Ő TiO_2 nanorészecskék esetében több módszert is kipróbált (pl. vízüveggel vagy oltott mésszel beton felületen történő immobilizálást), de ezek vagy könnyen lemosódó részecskékhez, vagy elhanyagolhatóan kis fotokatalitikus aktivitáshoz vezettek. Munkája során a legjobbnak talált eljárás (a fotokatalitikus hatékonyságot és a rögzítés tartósságát figyelembe véve) a következő: alumínium-oxid alapú CP hordozó egyik oldalát először etanollal majd titán(IV)-etoxiddal kell impregnálni, majd erre a felületre egy festékszóró (ill. nitrogéngáz) segítségével lehet felvinni spray coating eljárással az etanolban szuszpendált TiO_2 -ot. A titán(IV)-etoxid hidrolízisekor amorf titán-oxid-hidroxid keletkezik, ami hozzáköt a CP felületéhez, így biztosítva azt, hogy a lehető legstabilabban maradjon a rögzíteni kívánt anyag a hordozó felületén [86].

Kutatómunkám készítése során az imént bemutatott munkákban szerzett tapasztalatokat, illetve az optimálisnak talált módszereket, szintéziskörülményeket alkalmaztam.

4. Célkitűzés

A heterogén fotokatalízis gyakorlati alkalmazhatóságának egyik alapfeltétele a fotokatalizátorok hordozófelületen történő rögzítése. Jelen tanulmányban ezért célul tűztam ki ennek a kérdéskörnek a részletes tanulmányozását. Titán-dioxid és cink-oxid fotokatalizátorokat fogok előállítani, melyek fotokatalitikus aktivitását üreges gömb morfológia kialakításával tervezem növelni. Ezt követően ezek alkalmazhatóságát kívánom gyakorlatközelibbé tenni kerámiapapíron történő rögzítésükkel. Fotokatalitikus aktivitásukat mind szuszpenziós formában, mind rögzítés után tervezem vizsgálni és összehasonlítani.

Ezek alapján a következő fontos célokat tűztük ki:

1. Tömör gömb morfológiájú titán-dioxid előállítása és referenciaként történő alkalmazása;
2. Az előzmények bekezdésben bemutatott tapasztalatokat hasznosítva, a legjobbnak talált módszert felhasználva széngömb templátok előállítása és segítségével titán-dioxid üreges gömbök reprodukciója;
3. Módszer kidolgozása üreges gömb morfológiájú cink-oxid előállításához;
4. Az előállított katalizátorok részletes anyagszerkezeti vizsgálata (XRD, SEM, TEM, FTIR, N₂ adszorpció) és fotokatalitikus aktivitásuk felmérése fenol modellszennyező esetén UV fénnel történő gerjesztés mellett;
5. Az előállított katalizátorok rögzítése kerámiapapíron;
6. A kerámiapapíron rögzített fotokatalizátorok anyagszerkezeti vizsgálata a 4. ponttal megegyező módon;
7. A kerámiapapíron rögzített fotokatalizátorok fotokatalitikus aktivitásának felmérése rögzített ágyas áramlásos fotoreaktorban;
8. A szuszpenziós és immobilizált formában vizsgált fotokatalizátorok fotokatalitikus aktivitásának összehasonlítása, illetve összevetése azok anyagszerkezeti tulajdonságaival: az ok-okozati viszonyok felderítése.

5. Kísérleti anyagok és módszerek

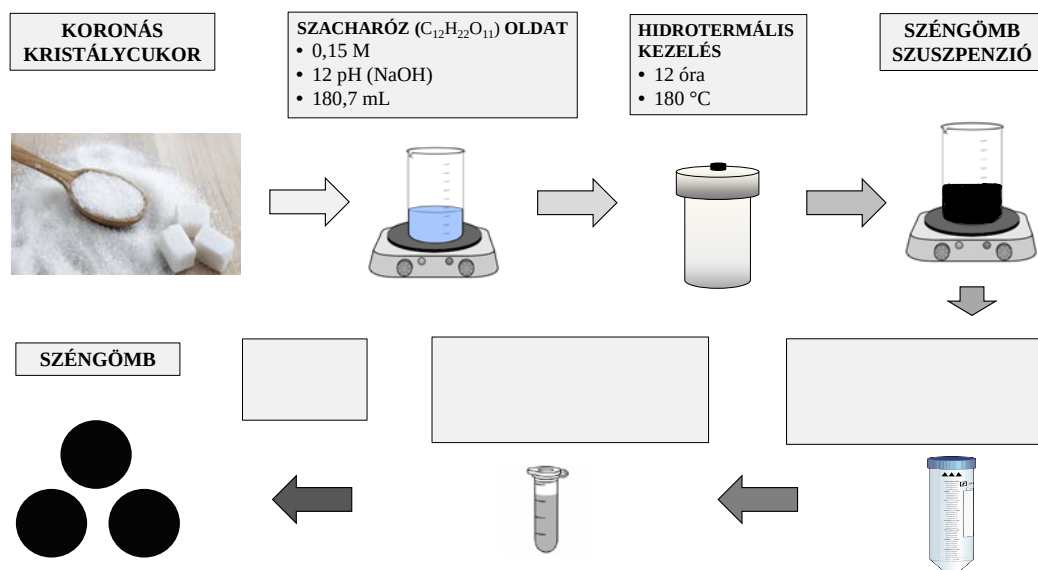
5.1. Felhasznált anyagok

Szacharózt ($C_{12}H_{22}O_{11}$, Magyar Cukor Zrt., Koronás kristálycukor) használtam szénforrásként a széngömb templátok előállításához. Nátrium-hidroxidot (NaOH, VWR Chemicals, 97%) a pH beállításához, acetont (C_3H_6O , Molar Chemicals, 99,96%) pedig a CS-ök tisztításához használtam. Titán-tetrabutoxidot ($C_{16}H_{36}O_4Ti$, Sigma-Aldrich, 97%) és cink-acetilacetonát-monohidrát/ $ZnAA_2$ -ot ($C_{10}H_{14}O_4Zn \cdot H_2O$, Alfa Aesar, 99,99%) alkalmaztam a TiO_2 és a ZnO prekursoraiként. Abszolút etanolt (C_2H_5OH , Molar Chemicals, 100%) és ultraszűrt (Millipore Milli-Q) vizet használtam oldószerként. A hordozóként használt 1,6 mm vastagságú Al_2O_3 -alapú kerámiapapírt (katalógusszám: 300-40-1) a Cotronics Corporation gyártotta. A katalizátorok CP-ra történő rögzítéséhez titán(IV)-izopropoxidot ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, Sigma-Aldrich, 97%) használtam rögzítőanyagként. A kutatómunkámban az egyszerűség kedvéért a továbbiakban a rögzítőanyag szót fogom használni. A CP impregnálásához abszolút etanolt alkalmaztam, majd izopropanollal (C_3H_8O , VWR Chemicals) akadályoztam meg a rögzítőanyag hidrolízisét. A fotokatalitikus tesztek elvégzéséhez fenolt (C_6H_5OH , VWR Chemicals, 99,99%) használtam.

5.2. Előállítási módszerek

A katalizátorok alakirányított szintéziséhez első lépésként CS-öket, mint templátot állítottam elő (5. ábra), majd ezeket használtam fel, így biztosítva a félvezetők HS szerkezetének a kialakulását [85]. Első lépésként a CS-ök szintéziséhez szacharóz oldatot (0,15 M; 180,7 mL) készítettem, aminek a pH-ját 12-re állítottam be 2 M-os NaOH-oldattal. Az így kapott szacharóz oldatot egy Teflon[®]-bélésű, rozsdamentes acél autoklávba töltöttem ($V_{\text{autokláv}} = 623 \text{ mL}$; $V_{\text{szacharóz oldat}}/V_{\text{autokláv}} = 29\%$). Ezt követte a hidrotermális kezelés 180 °C-on 12 órán keresztül. Az így előállított CS szuszpenziót első körben 4×50 mL-es centrifugacsőbe töltöttem, majd ezt követte 3 órás centrifugálás 4400 fordulat/perc értéken. Az idő letelte után a lecentrifugált CS szuszpenzió felülúszóját óvatosan leöntöttem a centrifugacső aljára kiülepedett résztől. A kiülepedett CS-öket acetonnal felkevertem, majd az így kapott szuszpenziót már 2,0 mL-es Eppendorf csövekbe (12 darab) töltöttem, amiket először 15 percig, majd a második és harmadik körben 10 percig 13400 fordulat/perc fordulatszámon centrifugáltam. A

megtisztított CS-öket 40 °C-on, 24 órán át szárítottam, majd ezt követően a szilárd mintát összegyűjtöttem és achát mozsárban megőröltem.

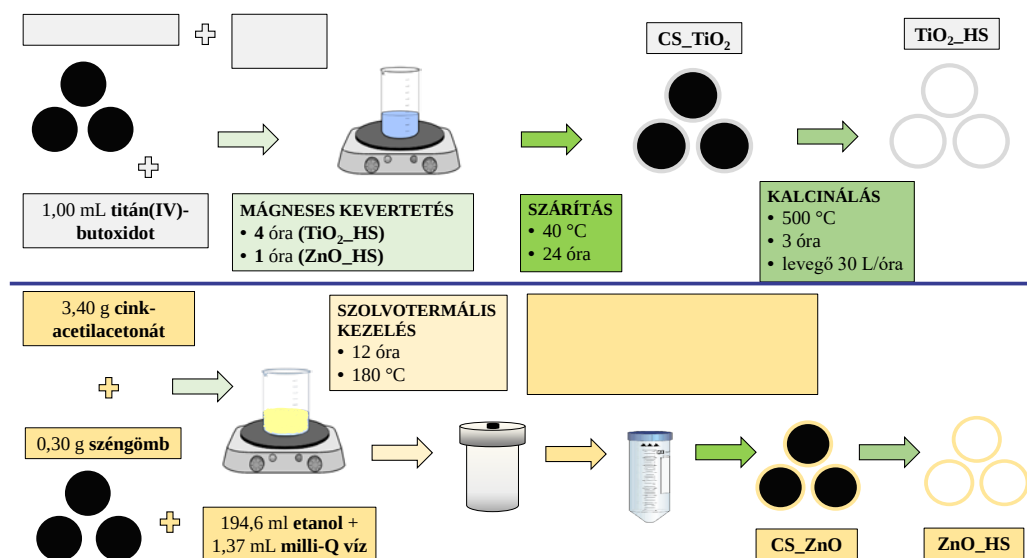


5. ábra a templátként használt széngömbök szintézisének lépései.

Második lépésben az üreges TiO₂ gömbök előállításához (6. ábra) 0,10 g CS-öt adtam 20,0 mL abszolút etanolhoz, majd 1,00 mL titán(IV)-butoxidot cseppenként, 1 mL/perc ütemben adagoltam a szuszpenzióhoz. Ezt követte a 4 órás intenzív mágneses kevertetés 25 °C-on, majd a 40 °C-on való 24 órás szárítás. Az így kapott mintából 400 mg-ot egy kerámiacsónakba helyeztem, annak érdekében, hogy a templátként alkalmazott CS-öket eltávolítsam. Ehhez egy Thermolyne 21100-as csőkemencét használtam, ahol 500 °C-on és 3 órán keresztül történt a kalcinálás, 5 °C/perc felfűtési sebességgel, illetve állandó levegőbevezetés mellett (~30 L/óra). Végezetül a szilárd terméket összegyűjtöttem és achát mozsárban porítottam. A referenciaként használt tömör TiO₂ gömböket szintén ebben a bekezdésben leírtak szerint állítottam elő azzal a különbséggel, hogy itt nem használtam CS-öket a szintézis során.

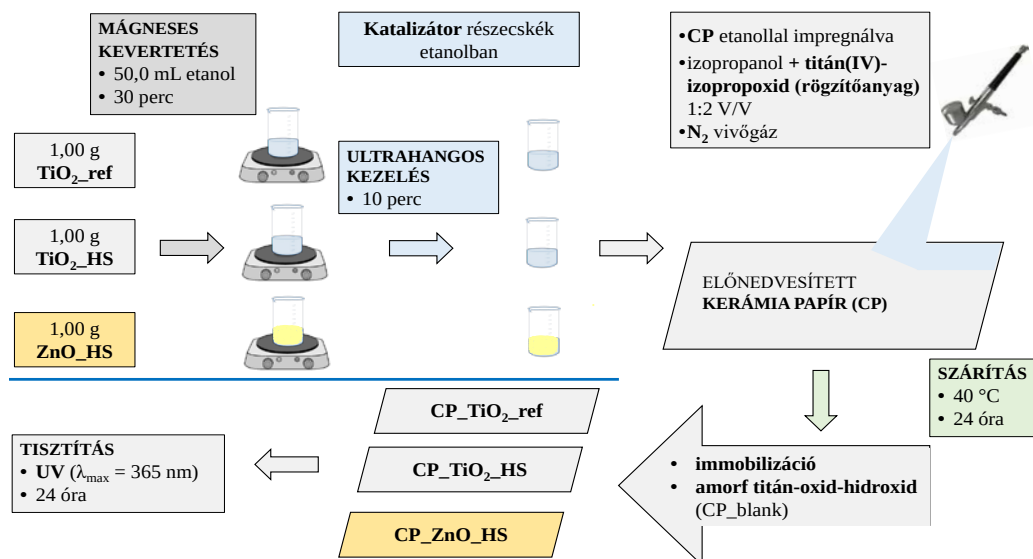
Harmadik lépésben, az üreges ZnO gömbök előállításához (6. ábra) 0,30 g CS-öt és 3,40 g ZnAA₂-ot adtam 194,6 mL abszolút etanol és 1,37 mL Milli-Q víz keverékéhez, amit 1 órán keresztül intenzíven kevertettem. Ezután a szuszpenziót átöntöttem egy Teflon®-bélésű, rozsdamentes, acél autoklávba ($V_{\text{autokláv}} = 280 \text{ mL}$; $V_{\text{szuszpenzió}}/V_{\text{autokláv}} = 70\%$), majd a szolvotermális kezelés 180 °C-on, 12 órán keresztül zajlott. A kapott terméket három körben (3×10 perc) centrifugálással tisztítottam 4×50 mL-es centrifugacsövekben, etanol és Milli-Q víz keverékével (első, második, harmadik

ciklusban: $V_{\text{etanol}}/V_{\text{össz}} = 65, 45, 20 \text{ V/V\%}$). A megszáritott (40 °C, 24 óra) szilárd porminta 400 mg-ját egy kerámia csónakba tettem és a CS-öket az előző bekezdésben leírtak szerinti paraméterek alkalmazása mellett távolítottam el. A kalcinálás után nyert üreges ZnO-ot szintén összegyűjtöttem és achát mozsárban porítottam.



6. ábra $\text{TiO}_2\text{-HS}$ és ZnO-HS szintézisének lépései.

Negyedik lépésként az előző két bekezdésben előállított fotokatalizátorokat kerámiapapírra (10×17 cm) rögzítettem, amelyet előtte abszolút etanollal impregnáltam (7. ábra). Az adott katalizátort ($m = 1,00 \text{ g}$) etanolban ($V = 50,0 \text{ mL}$) mágneses keverőn 30 percig keverttem, majd ultrahangos kezeléssel 10 percen át szuszpendáltam. A szonikálás közben a CP-t az izopropanol és a rögzítőanyagként használt titán(IV)-izopropoxid 1:2 V/V arányú keverékébe mártva (10–15 másodperc) előkezelttem. Ezt követően az ultrahanggal kezelt szuszpenziót N_2 vivőgáz és festékszóró segítségével felvittük az előkezelt CP-ra. Felfújás után a kerámia lapokat 1 napig 40 °C-on szárítottam. A fentiekben leírt lépések eredményeként képződött amorf titán-oxid-hidroxid biztosította a fotokatalizátorok immobilizációját a CP-on. Végül a fotokatalizátorokat tartalmazó CP-okat UV-fénnyel sugároztam be ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) 24 órán keresztül, hogy az esetlegesen visszamaradt illékony vegyületeket és szerves anyagokat eltávolítsam.



7. ábra katalizátor részecskék immobilizálásának sematikus ábrája.

Kutatómunkámban előállított mintákat a következőképpen jelöltem: „CP” (ceramic paper) jelentése kerámiapapír, „ref” (referencia) jelöli a nem üreges, azaz tömör morfológiájú, referenciaként alkalmazott katalizátort és a „HS” (hollow sphere) jelöli az üreges gömb morfológiájú katalizátorokat. A „CP_blank” név a títán-oxid-hidroxidot tartalmazó CP-ra utal, amely a rögzítőanyag hidrolízisének eredményeként keletkezett.

5.3. Anyagszerkezeti mérés technikák és műszerek

5.3.1. Röntgendiffraktometria (XRD)

A XRD mérések a kristályosság fok, a primer krisztallit méret és a réteges szerkezetű anyagok rétegtávolságának meghatározására is alkalmazható [87]. A röntgensugarak elektromágneses hullámok, jellemző energiájuk 100–100000 eV. A diffrakciós analízishez olyan sugárzást használnak, amelynek hullámhossza 0,1 nm-es nagyságrendű csakúgy, mint a legtöbb kristályos anyag rácsállandója, így az egyes kristályokon diffrakció és interferencia jelensége idézhető elő [88]. A kristályos minták röntgendiffraktogramja „ujjlenyomat-szerű”, tehát az adott anyagra jellemző reflexiók helyének (2 θ fok) és intenzitásának azonosításával a kristályos anyagok tekintetében egyértelmű minőségi analízis érhető el.

A polikristályos minták primer krisztallitjainak átlagos mérete (D) kiszámítható a felvett röntgendiffraktogramokból a Scherrer-egyenlet segítségével:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

ahol D – részecskeméret (angström, Å), β – legintenzívebb reflexió félértékszélessége (2θ fok), λ – alkalmazott röntgensugárzás hullámhossza (nm), k – részecske alakjára vonatkozó tényező (dimenziómentes), θ – Bragg szög, azaz a legintenzívebb reflexió pozíciója (2θ fok).

Az XRD méréseket egy Rigaku Miniflex II típusú diffraktométerrel végeztünk el, amelynek segítségével meghatároztuk a minták kristályos összetételét. A méréseket a következő paraméterek mellett végeztük el: vizsgált szögtartomány: $20\text{--}40^\circ$ (2θ) TiO_2 és a ZnO esetében, míg $20\text{--}70^\circ$ (2θ) CP-t tartalmazó minták esetében; mérési sebesség: $4 \times 2\theta/\text{perc}$; feszültség: 40 kV; áramerősség: 30 mA; röntgenforrás: $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$ sugárzás: 0,15406 nm; grafit monokromátor.

5.3.2. Fajlagos felület

Brunauer-, Emmett- és Tellernek 1938-ban jelent meg első tanulmánya a BET-módszerről, amely a fajlagos felület mérésére szolgál [89]. Az ISO 9277 írja le a gázok szilárd felületen való adszorpciójára épülő fajlagos felület módszert. A fajlagos felület meghatározása négy különböző módszerrel lehetséges. (1) „statikus térfogati módszer”: adott koncentrációjú gázt juttatnak be az adszorpciós hőmérsékleten tartott mintagömbbe, ahol a gáz adszorbeálódik a mintán, közben a zárt térben a nyomás addig csökken, amíg be nem áll az egyensúly az adszorbátum és az adszorptívum között; (2) „áramlási térfogat módszer”: annyiban különbözik az (1)-es módszertől, hogy itt a gázt folyamatosan viszonylag lassú áramlási sebességgel táplálják be a mintatérbe, nem pedig szakaszosan; (3) folyamatos gravimetriás módszer: a megkötött gáz tömegét a mintatartó belsejében levő gáz nyomásának függvényében mérik mikromérlegen; (4) vivőgáz módszer: egy nem adszorbeálható gázban, ismert mennyiségű adszorptívumok elegye jut a mintába [90].

A fotokatalizátorok fajlagos felületét nitrogén adszorpcióval határoztuk meg az (1)-es módszerrel 77 K-en, amelyhez egy BELCAT-A típusú készüléket használtunk. A fajlagos felület számításához a BET módszert alkalmaztuk.

5.3.3. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

SEM felvétel készítéséhez fókuszált elektronsugarat (200–35000 eV) alkalmaznak a vizsgálni kívánt minta felületének a letapogatására vákuumban. Ekkor a mintát alkotó atomok és az elektronnyaláb között kölcsönhatás alakul ki, amely többek között a következő jelenségeket eredményezheti: (1) a beérkező elektronok visszaszóródhatnak a minta atomjainak elektronfelhőjéről; (2) másodlagos elektronokat üthetnek ki a K-héjról akár 50 nm-es mélységből; (3) az így megüresedett belső héjra egy elektron lép át az atommagtól távolabbi elektronhéjról, miközben a héjak közti energiakülönbség karakterisztikus röntgensugárzásként távozik.

A SEM egy elterjedt módszer annak ellenére, hogy a vizsgálni kívánt mintának három fontos tulajdonsággal kell rendelkeznie: (1) elektromosan vezető legyen; (2) vákuum-álló legyen; (3) ne legyen mágneses/mágnesezhető, különben torzult képet kaphatunk az elektronok eltérülése miatt. A SEM képalkotás módjának köszönhető, hogy a mintát nem szükséges elvékonyítani, mint a transzmissziós elektronmikroszkópia esetén. A mintatartó fölé helyezett detektor anyagában a keletkezett röntgensugárzás és szekunder elektronok áramot keltenek, amit a megfelelő erősítést követően képalkotásra használhatunk.

A minták morfológiájának vizsgálata céljából SEM felvételeket készítettünk egy Hitachi S-4700 Type II téremissziós hidegkatóddal (elektronforrás) ellátott elektronmikroszkóppal, 10 kV-os gyorsítófeszültség alkalmazása mellett. A mintákat kétoldalú szén ragasztószalag segítségével rögzítettük egy alumínium mintatartóra, melyeket aranyréteggel vontuk be a mérés előtt a vezetőképességük növeléséhez egy plazmaárammal működő Quorum Technologies SC7620 típusú készülék segítségével.

5.3.4. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

TEM-val történő vizsgálatnál szintén elektronnyaláb alkalmazása révén vesszük fel a minta morfológiájának elektron transzmissziós képét egy kamera segítségével, igen nagy gyorsítófeszültség (100–400 kV) mellett. Az elektronsugárzás keresztülhalad a mintán, majd a szórt elektronokat egy rekesz segítségével „kizárjuk”, így egy kontrasztos képet alkothatunk. A mintatartó egy speciális, nagyon vékony grafén alapú „szénfilm”, amely rézből készült támasztó rácson helyezkedik el. Ez az ún. „TEM grid”, amelyre cseppentjük a vizsgált fotokatalizátor szuszpenzióját.

A TEM nagyobb felbontóképeséggel rendelkezik (kb. 0,1 nm), mint a SEM, illetve a besugárzott térfogat jóval kisebb (akár $1/10^{20}$ g). A TEM különösen alkalmas a következők analizisére: (1.) nanorészecskék alakja, mérete, méreteloszlása, morfológiája; (2.) nanorészecskék szerkezetének (pl. mag-héj) kimutatása; (3.) rács hibák kimutatása. Transzmissziós üzemmódban a katódból kilépő elektronok már elegendően nagy energiával rendelkeznek ahhoz, hogy képesek legyenek áthaladni a vizsgálandó minta megfelelően vékony (kb. <100 nm) rétegén.

A mintáimról a felvételeket egy FEI Tecnai G² 20 X-Twin mikroszkóppal rögzítettük, 200 kV-os gyorsítófeszültség mellett, a katalizátorok üreges szerkezetének vizsgálata céljából.

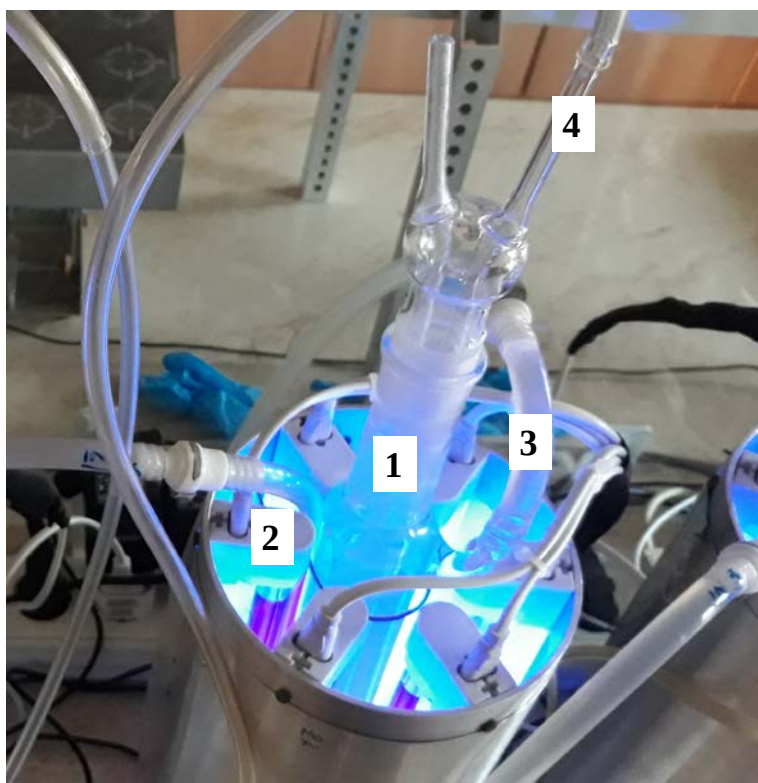
5.3.5. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

A FTIR egy olyan abszorpciós spektroszkópai módszer, amelyet abban a hullámszám (13000–500 1/cm) tartományban használnak, ahol a vegyületek rotációs és vibrációs átmenetei gerjesztődnek. Az IR-sugárzás elnyelődésének feltételei: (1) $E_{\text{gerjesztett}} - E_{\text{alap}} = h\nu_{\text{gerjesztő}}$; (2) csak olyan rezgési átmenet lehet IR aktív, amely a molekula dipólusmomentumának megváltozásával jár együtt. Ez az oka annak, hogy a szimmetrikus molekulák (pl.: H₂, O₂) mindig IR inaktívak és a heteronukleáris kétatomos molekulák (pl.: CO) már IR aktívak a nyújtórezgéseik révén. Főként kvalitatív analízisre alkalmazzák, amit a karakterisztikus sávok jelenléte biztosít a felvett spektrumon. Ez a módszer szerkezeti jellemzésre kiváló pl.: egy vegyületben levő funkciós csoportok, többszörös kötések és aromás gyűrűk jelenléte azonosítható általa. Előnye, hogy mindenféle halmazállapotú minta, illetve még vékonyrétegek mérésére is használható. Az egyes sávok adott funkciós csoportokhoz tartoznak, ugyanaz a funkciós csoport pedig mindig ugyanazon hullámszámnál jelenik meg az IR spektrumon. Az atomok közötti rezgések frekvenciáját az atomok tömege és a kötéserősség befolyásolja.

Az FTIR méréseket egy Jasco 6200 spektrométerrel hajtottuk végre 400–4000 1/cm tartományban, ahol 4 1/cm spektrális felbontást alkalmaztunk a fotokatalizátorokban lévő funkciós csoportok azonosítása céljából.

5.4. Fotokatalitikus aktivitás, stabilitás és újrahasználatosság

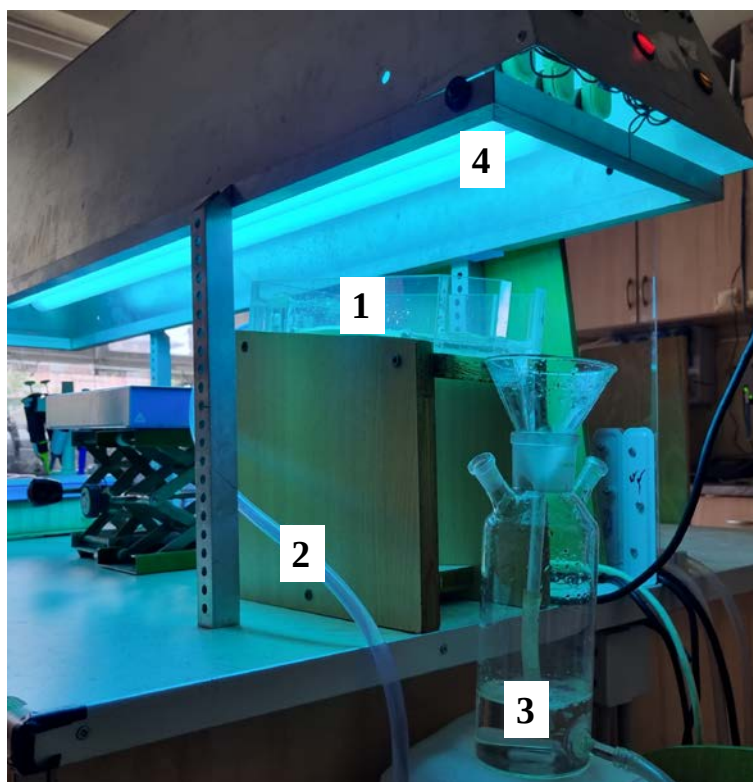
Mind a szuszpendált, mind az immobilizált katalizátorok esetén a fotokatalitikus aktivitás vizsgálatát fenol modellszennyező ($c_{\text{fenol}} = 0,1 \text{ mM}$) bontásával végeztem el, UV-A ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) besugárzás mellett. Az előbbi esetben az adott katalizátorból 100 mg-ot 100 mL 0,1 mM-os fenololdatban szuszpendáltam ultrahangos kezeléssel, majd ezt egy üvegreaktorba öntöttem, amit 6 db UV fluoreszcens cső (Vilber-Lourmat T-6L, UV-A, 6 W) vett körül. A 4 órás fotokatalitikus tesztek során állandó mágneses keverést és levegőellátást biztosítottam, illetve termosztálással állandó ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) hőmérsékletet tartottam fent (8. ábra).



8. ábra a fotokatalizátor szuszpenziók fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatához használt reaktor elrendezés, ahol (1) az üvegreaktor, (2) UV-A csövek, (3) a vízűtés, (4) a levegőellátás.

Rögzítéssel eljárás során az immobilizált katalizátort tartalmazó CP-t a 9. ábrán látható rögzített ágyas áramlásos fotoreaktor felső részéhez rögzítettük két fémrúd segítségével 10° -os szögben megdőntve. A fotokatalitikus aktivitás meghatározása során a katalizátorágy felett folyamatosan keringtettük ($3,5 \text{ L/perc}$) a fenololdatot ($V = 600 \text{ mL}$) egy szivattyú segítségével. Az immobilizált katalizátorok gerjesztését három

UV fluoreszcens csővel végeztük el (Ligtech, UV-A, 40 W), amelyek a katalizátor ágy felett 15 cm-es besugárzási magasságban voltak elhelyezve (**9. ábra**).



9. ábra az immobilizált katalizátorok fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatához használt rögzített ágyas áramlásos fotoreaktor rendszer, ahol (1) az immobilizált katalizátort tartalmazó CP, (2) szivattyúval áramoltatott modellszennyező, (3) fenololdat, (4) UV-A csövek.

A szuszpendált és immobilizált katalizátorok újrahasználatosságának vizsgálata céljából a fenolbontási tesztek két további alkalommal megismételtük. Az UV-A besugárzás hatására a fenololdat koncentrációjának időbeni változását nagy teljesítményű folyadékkromatográfiával (HPLC) vizsgáltam. Ehhez egy Agilent 1290 Infinity II-es típusú készüléket használtam, amely egy bináris pumpából és egy diódasoros detektorból áll. A detektálást $\lambda = 210$ nm hullámhosszon végeztem el. Egy Poroshell 120 C18 oszlopot használtunk állófázisként, amely $2,7 \mu\text{m}$ -es szemcseméretű töltetet tartalmazott. Eluensként metanol:víz 80:20 V/V% arányú keverékét használtam 1 mL/perc áramlási sebesség mellett.

6. Eredmények bemutatása és kiértékelése

6.1. Borítottság meghatározása

A célkitűzésben írtaknak megfelelően először reprodukáltam a tömör és üreges gömb morfológiájú TiO_2 _ref és TiO_2 _HS katalizátorokat. Ezt követően egy szintézis módszert dolgoztam ki, annak érdekében, hogy üreges gömb morfológiájú ZnO-ot állítsak elő. A módszer fejlesztése során a következő ZnAA₂:CS prekursor tömegarányokkal végeztem el a kísérleteket: 10:1, 9:1, 7,5:1, 6:1, 5:1. Mindegyik tömegarány esetén üreges gömb morfológiájú ZnO_HS keletkezett, azonban különböző mértékben mindig megfigyelhető volt eltérő mennyiségű „törmeléken régió” megjelenése. A 10:1 prekursor arány eredményezte a SEM felvételek alapján a legtöbb szabályos (nem sérült) üreges gömböt [41]. Az 5.2. előállítási módszerek fejezetben ennek a (10:1 tömegarány mellett előállított) ZnO_HS mintának a szintézisének lépéseit tüntettem fel.

Miután sikeresen előállítottam a TiO_2 _ref, TiO_2 _HS és ZnO_HS fotokatalizátorokat, rögzítettem őket a kerámiapapíron. A katalizátorok ($m_{\text{katalizátor}} = 1,00 \text{ g}$) immobilizálása során megmértem a következők tömegét:

- (1) CP,
- (2) rögzítőanyagot tartalmazó CP,
- (3) rögzítőanyagot és fotokatalizátort egyaránt tartalmazó CP.

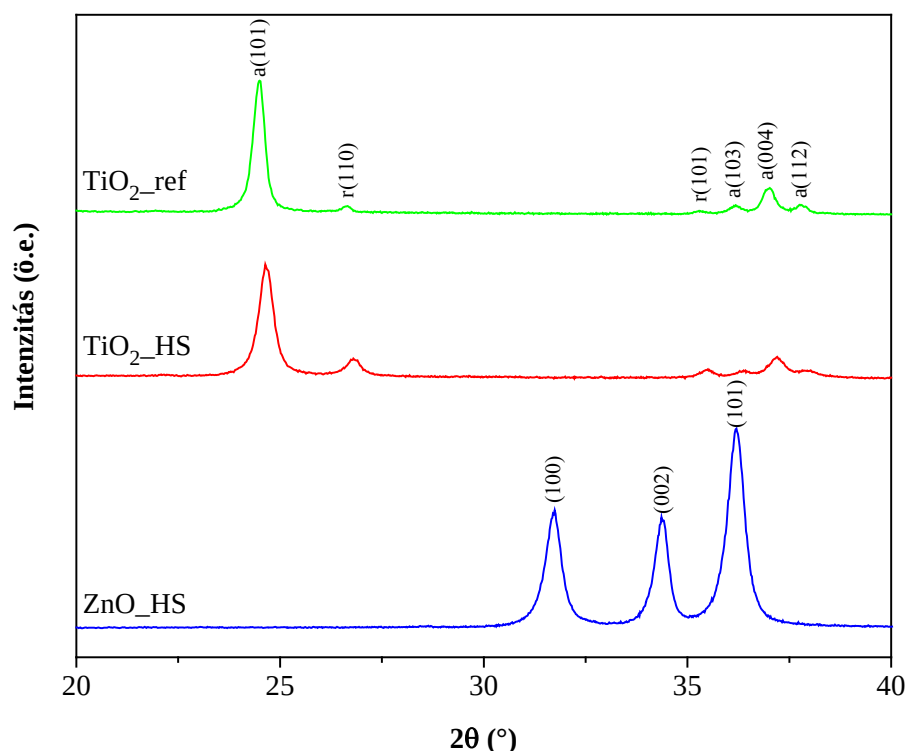
Ezt azért tettük meg, hogy kiszámítsuk a ténylegesen immobilizált katalizátorok tömegét a CP-on, illetve megkapjuk a CP borítottságának mértékét. A rögzítés folyamata során azt tapasztaltam, hogy az etanolban szuszpendált TiO_2 _ref és TiO_2 _HS katalizátorok rövidesen elkezdtek kiüledni a szonikálás leállítása után, míg a ZnO_HS esetében ezt nem figyeltem meg. Megállapítottuk tehát, hogy stabilabb szuszpenzió állítható elő ZnO_HS felhasználásával, mint a TiO_2 _ref és TiO_2 _HS esetén. Erre az empirikus megfigyelésre alapozva a TiO_2 _ref és TiO_2 _HS katalizátorok spray coatinggal történő rögzítése során ügyeltem arra, hogy rendszeresen ultrahangos kezelésnek vessek alá őket. Az immobilizálás és tömegmérések elvégzésével kapott felületi borítottság értékeket összehasonlítottam a három különböző fotokatalizátor esetében, és megállapítottam, hogy a legnagyobb érték a ZnO_HS esetében volt megfigyelhető. Ennek megfelelően a CP_ TiO_2 _ref esetén 0,194 g-ot, a CP_ TiO_2 _HS esetén 0,198 g-ot, a CP_ZnO_HS esetén pedig 0,353 g-ot mértem, melyek rendre 1,14; 1,16 és 2,05 mg/cm^2 borítottság értéknek felelnek meg (**1. táblázat**). Ebből az eredményből azt a

következtetést vontuk le, hogy a CP_ZnO_HS legnagyobb borítottsága a ZnO_HS korábban említett jó szuszpendálhatóságával magyarázható. A katalizátoroknak CP-hoz képesti alacsony relatív tömegaránya ($m_{\text{katalizátor}}/m_{\text{CP}}$, ahol a $m_{\text{CP}} = 3,217$ g) miatt a későbbiekben azt vártuk, hogy a CP-t tartalmazó minták vizsgálatakor a CP jele el fogja nyomni bizonyos mértékben a rajta rögzített fotokatalizátor jelét.

Ebből kifolyólag az anyagszerkezeti és fotokatalitikus aktivitás méréseinek eredményét mind a CP jelenlétében, mind anélkül be fogom mutatni. A TiO₂_ref és a TiO₂_HS minták eredményeiről egy korábbi publikációnkban már részletesen beszámoltunk [85], de a könnyebb összehasonlíthatóság végett ezeket az eredményeket a kutatómunkámban is bemutatom és összehasonlítom.

6.2. A fotokatalizátorok röntgendiffraktometriás vizsgálatának és fajlagos felület mérésének eredményei

A minták röntgendiffraktogramjait a **10–11. ábra** foglalja össze. A mintákban anatázt (JCPDS adatbázis alapján azonosítva: 21-1272) és rutilt (JCPDS 21-1276) azonosítottunk. Az **10. ábra** alapján megállapítható, hogy a TiO₂_ref és a TiO₂_HS katalizátorok kristályos összetételüket tekintve túlnyomórészt (89 m/m%) anatáz (24,7 2 θ°) kristályfázisúak, de némi (11 m/m%) rutil (26,9 2 θ°) tartalom is megfigyelhető [91]. Az előbbi primer krisztallit mérete $D = 35$ nm, míg az utóbbié $D = 26,5$ nm, ahol a D jelentése a polikristályos minták krisztallitjainak átlagos mérete. A 31,7; 34,4 és 36,2 2 θ° értékeknél lévő reflexiókat a ZnO_HS mintában a ZnO wurtzit szerkezetének tulajdoníthatjuk [92], amely átlagos primer krisztallit mérete $D = 26,2$ nm-nek adódott. Általánosságban elmondható, hogy a kisebb primer részecskeméret nagyobb fajlagos felületet eredményez, és ez fordítva is igaz. Jelen munkában a katalizátorok viszonylag kicsi krisztallit mérete ellenére relatíve kicsi fajlagos felületet mértünk, amelynek értéke kevesebb, mint 6 m²/g volt minden minta esetében. Ennek az eredménynek egy lehetséges magyarázata, hogy a TEM mérésekkel kapott felvételek alapján (**13. ábra** a következő fejezetben) a gömbhéjak annyira tömörek/egybefüggőek, hogy a krisztallitoknak csak a gömbhéjat alkotó legkülső felülete volt a nitrogén molekulák számára hozzáférhető a fajlagos felület mérése során.

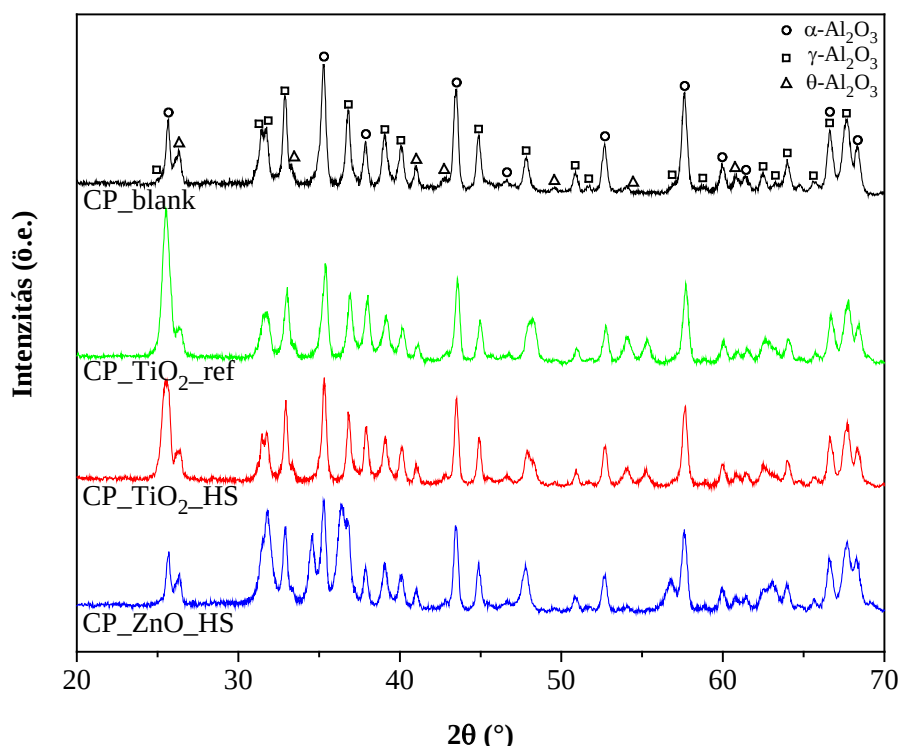


10. ábra $\text{TiO}_2\text{-ref}$ és $\text{TiO}_2\text{-HS}$ (ahol, „a” az anatáz, míg „r” a rutil kristályfázist jelöli), illetve ZnO_HS katalizátorok röntgendiffraktogramjai.

A katalizátorok CP-on történő immobilizálása előtt a CP_blank nevű minta XRD vizsgálatát is elvégeztem, amely meglehetősen összetett röntgendiffraktogrammal rendelkezett (**11. ábra**), ahol α -, γ -, θ - Al_2O_3 (JCPDS 10-1073, 10-0425, 35-0121) reflexiókat figyeltünk meg az ábrán jelzett pozíciókban.

A $\text{TiO}_2\text{-ref}$, $\text{TiO}_2\text{-HS}$ és a ZnO_HS minták jellemző legintenzívebb reflexiói átfednek az Al_2O_3 esetén megjelenő reflexiókkal, ezért a katalizátorokat tartalmazó kerámiapapírok röntgendiffraktogramjaiból kivontam a kerámiapapír röntgendiffraktogramját. Eredményül a 10. ábrával megegyezően a TiO_2 -ra és a ZnO -ra jellemző reflexiókat figyeltem meg azzal a különbséggel, hogy azok kisebb intenzitással rendelkeznek. Az intenzitás csökkenése a keletkezett amorf titán-oxid-hidroxid jelenlétének tulajdonítható. Továbbá, a 6.1. fejezetben írtaknak megfelelően a CP nagy mennyiségben való jelenléte megnehezítette a relatíve kis mennyiségben jelen levő fotokatalizátorok reflexióinak megfigyelését. Azonban elmondható, hogy a TiO_2 -ra és ZnO -ra jellemző reflexióknál meghatározott területjelek a CP_ $\text{TiO}_2\text{-ref}$, CP_ $\text{TiO}_2\text{-HS}$ és CP_ ZnO_HS mintáknál mindig nagyobbak voltak, mint a CP_blank-nál mérték. Ezek az eredmények alapján közvetett módon az a következtetés vonható le, hogy a CP

felületére történő rögzítések sikeresek voltak. Az immobilizált katalizátorok tömegméréssel meghatározott tömegei közvetlenül is bizonyítják ezt.



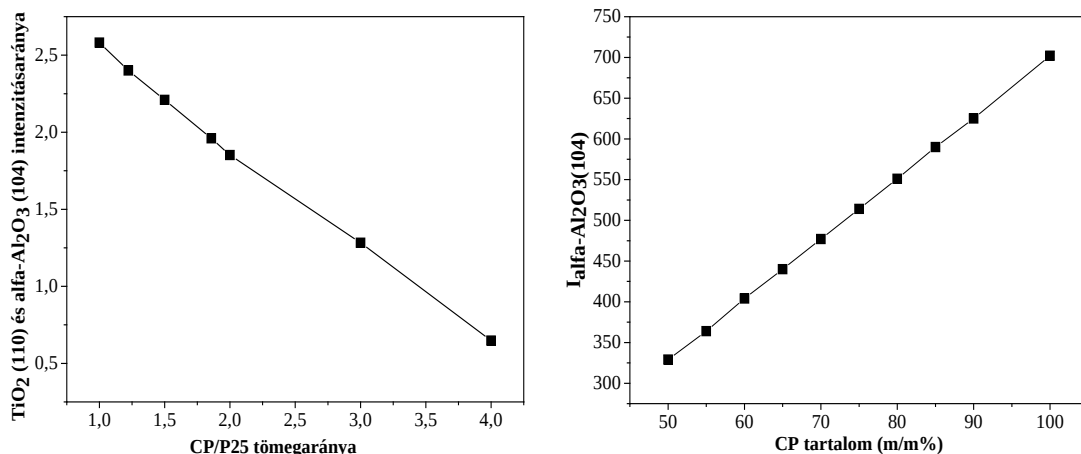
11. ábra a rögzítőanyagot tartalmazó CP-nak (CP_blank) és az immobilizált katalizátoroknak a röntgendiffraktogramjai.

A tömegmérésekkel kapott felületi borítottság értékek további megerősítése céljából a következő lépéseket végeztem el. A jól ismert referencia TiO_2 -ot, az Aeroxide P25-öt használtam fel belső standardként egy tömegkalibrációs görbe (**12. ábra**) elkészítéséhez. Ennek segítségével a valóban sikeresen immobilizált fotokatalizátor tömeget kívántam meghatározni. A kalibrációs görbe elkészítéséhez P25:CP referenciakeverék sorozatát készítettem el mechanikus keveréssel achátmozsárban a következő tömegarányok alkalmazásával: 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 50:50. Az így elkészített keverékeket, illetve a $\text{CP_TiO}_2\text{-ref}$, $\text{CP_TiO}_2\text{-HS}$ és CP_ZnO_HS mintákat 1000°C -on 5 órán át kalcináltam. Ennek a megközelítésnek számos előnye van a további számolásokat/kiértékelést tekintve, mint pl.:

- (1) a CP túlnyomórészt $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ot tartalmaz, ami ellenáll a szerkezeti változásoknak ezen a hőmérsékleten (1000°C), ezért változatlanul megmaradt a kalcinálás után,

- (2) az egyes minták TiO_2 -tartalma a termodinamikailag stabil rutillá alakult át [93], ami egyszerűbbé teszi a számolásokat,
- (3) a magas hőmérséklet miatt a minták kristályossága megnövekedett [93], ami javította a jel-zaj arányt.

A TiO_2 -alapú minták borítottsági értékeinek meghatározásához a rutil (110) kristályoldalára jellemző $27,46^\circ$ -nál megjelenő reflexiót és a kerámiapapírt döntően alkotó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (104) kristályoldalának megfelelő $35,12^\circ$ -nál megjelenő reflexiót vettem figyelembe. A CP_ZnO_HS minta borítottság értékét közvetve határoztam meg, mivel a jellemző reflexiói átfedésben voltak a kerámiapapír valamennyi reflexiójával. A sikeresen immobilizált ZnO tömegének kiszámolásához lemértem a CP_ZnO_HS minta tömegét, majd ebből kivontam a tömegkalibrációs görbe segítségével meghatározott, a rögzítőanyagból származó amorf TiO_2 , illetve a CP tömegének összegét. A tömegkalibrációs módszerrel kiszámított borítottság értékek a CP_ TiO_2 _ref, CP_ TiO_2 _HS és CP_ZnO_HS minták esetén rendre 1,08; 1,01 és 2,29 mg/cm^2 -nek adódtak, amelyek meglehetősen jó összhangban vannak a tömegmérések eredményeivel (1. táblázat). Ez a fajta megközelítése a rögzítőanyagnak és a számolásokhoz tartozó további részletek megtekinthetők kontextusában az itt hivatkozott közleményünkben [94].



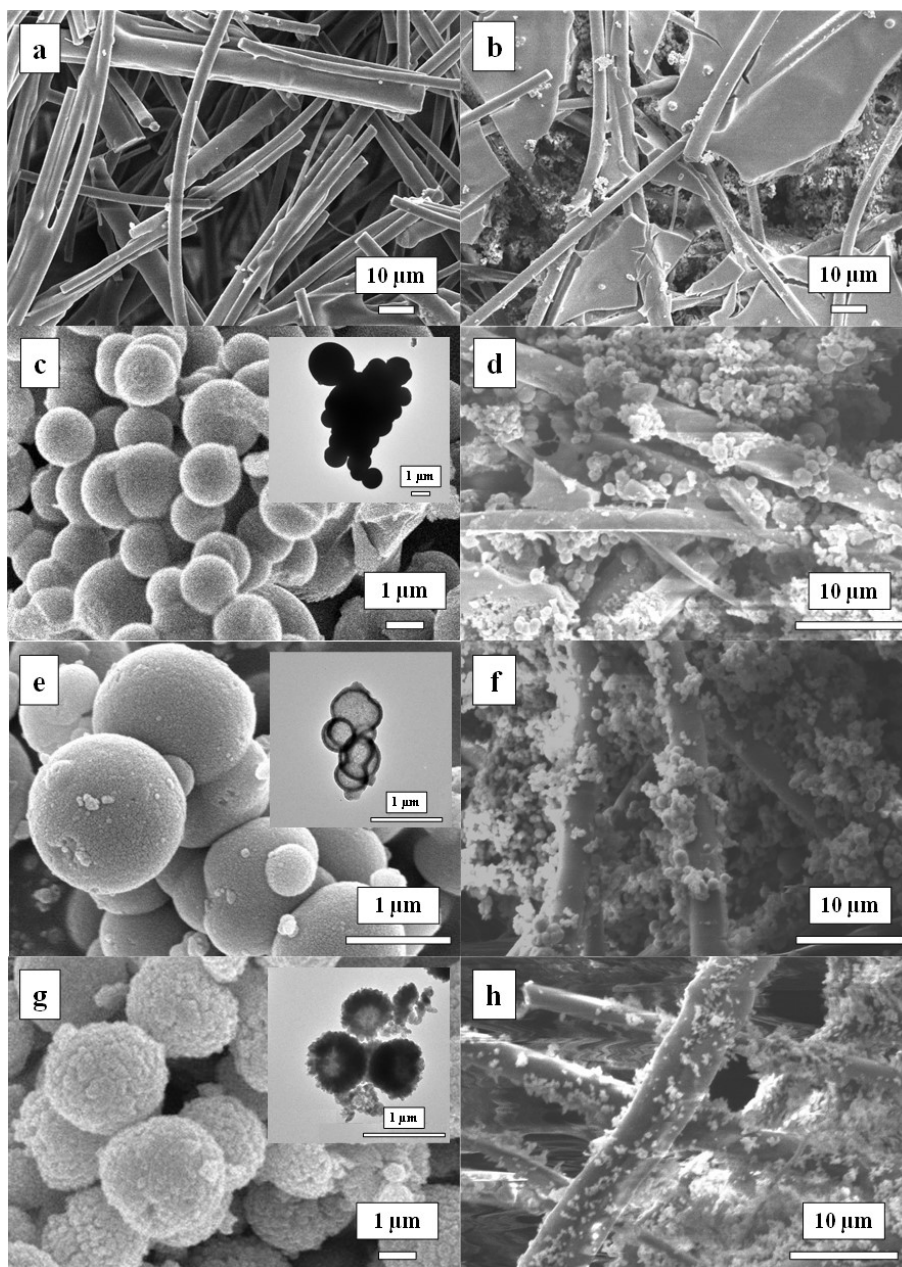
12. ábra kerámiapapírok borítottság értékeinek meghatározásához használt tömegkalibrációs görbék.

1. táblázat a tömegméréssel kapott és a tömegkalibrációs görbével kiszámolt borítottsági értékek összehasonlítása.

	TÖMEGMÉRÉS	TÖMEGKALIBRÁCIÓS GÖRBE
minta neve	felületi borítottság [mg·cm ⁻²]	felületi borítottság [mg·cm ⁻²]
CP_TiO ₂ _ref	1,14	1,08
CP_TiO ₂ _HS	1,16	1,01
CP_ZnO_HS	2,05	2,29

6.3. A minták morfológiájának meghatározása pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokkal

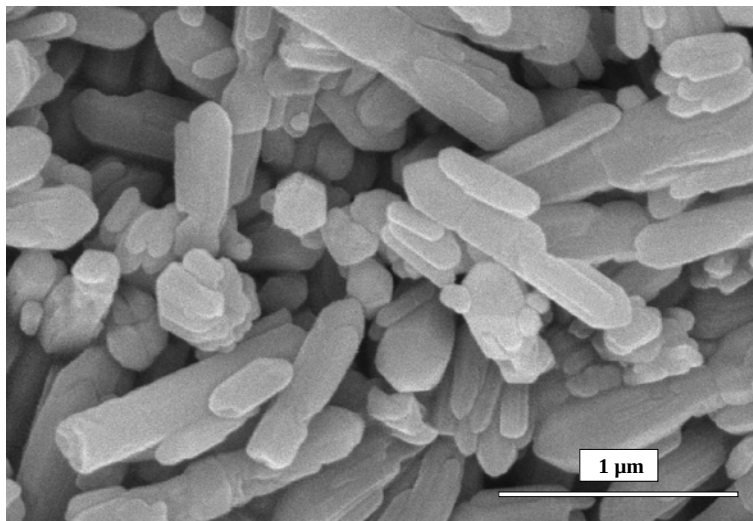
A morfológiai vizsgálatok eredményeit a **13. ábrán** mutatom be. A **13a ábrán** látható a hordozóként használt CP, amelyet Al₂O₃ szálak építenek fel. A CP titán(IV) - izopropoxidban történő mártását követően a hidrolízis eredményeként amorf titán-oxid-hidroxid keletkezett a hordozón (CP_blank). Ennek a keletkezése figyelhető meg a **13b ábrán**, miután az körülvette az Al₂O₃ szálakat. A **13c ábrán** látható a tömör TiO₂ gömbökről (TiO₂_ref) készült SEM felvétel, illetve a beágyazott kisebb képen ugyanennek a mintának a TEM-felvétele látható, ami megerősíti, hogy a gömbök valóban tömörek voltak (nem üregesek). A **13d ábrán** megfigyelhető, hogy a spray coating-gal megvalósított rögzítés után a TiO₂_ref részben beborította és körülvette az Al₂O₃ szálakat (CP_TiO₂_ref), ami a rögzítés sikerességét támasztja alá. A **13e ábra** alapján a TiO₂_HS minta szabályos HS-ökből épül fel, amelyet a TEM vizsgálatok is alátámasztanak. Ez utóbbi mintát is sikeresen rögzítettük a CP-ra (CP_TiO₂_HS; **13f ábra**). Hasonló következtetéseket vonhatunk le a CP-on immobilizált ZnO_HS-nél (**13g ábra**) is (CP_ZnO_HS; **13h ábra**), azonban ez esetben a gömbön belüli üreg (TEM felvétel skálája szerint) kisebb volt.



13. ábra elektronmikroszkópos felvételek a következő mintákról: (a) CP, (b) hidrolizált titán-oxid-hidroxidot tartalmazó CP, (c) TiO_2 _ref (beágyazott kép: TEM felvétel), (d) TiO_2 _ref CP-on rögzítve, (e) TiO_2 _HS (beágyazott kép: TEM felvétel), (f) TiO_2 _HS CP-on rögzítve, (g) ZnO_HS (beágyazott kép: TEM felvétel), és (h) ZnO_HS CP-on rögzítve.

Fontos kiemelni, hogy a TiO_2 _ref mintához hasonlóan megkíséreltem tömör gömb morfológiával rendelkező ZnO_ref minta előállítását is, amit a TiO_2 _ref szintézis leírásával analóg módon végeztem el CS templátok hozzáadása nélkül. Az így előállított ZnO_ref katalizátor viszont nem (tömör) gömb morfológiájú volt, hanem szabálytalan,

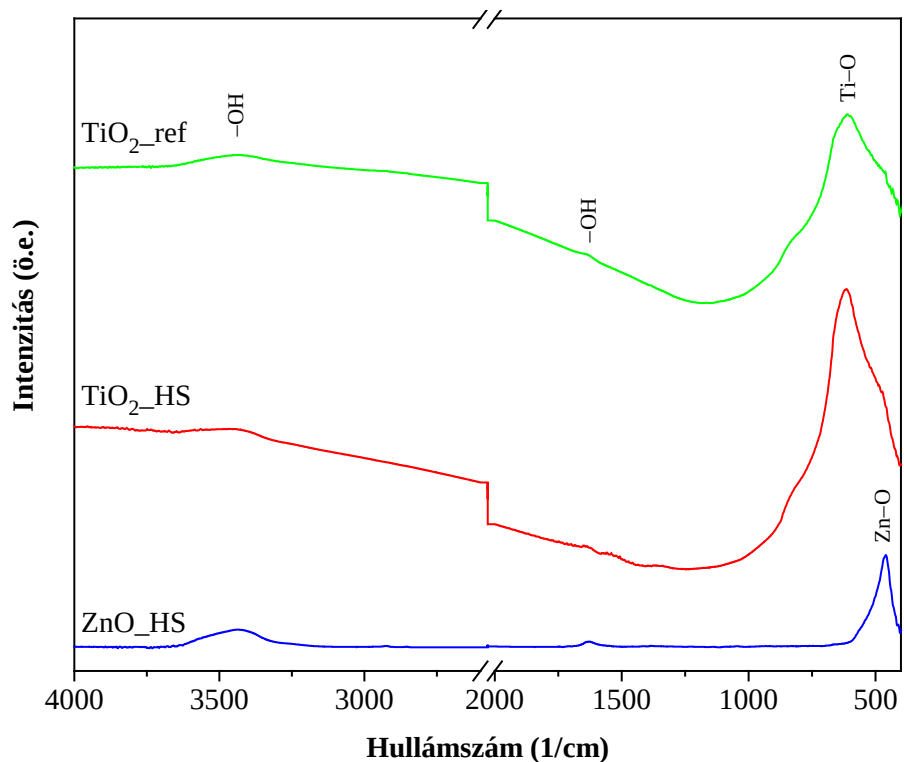
többnyire rúd alakú aggregátumokból épült el (**14. ábra**). Jelen dolgozatban viszont (üreges) gömb morfológiájú katalizátorok előállítása és összehasonlítása volt a célom, ebből kifolyólag a ZnO_ref minta bemutatásától és tárgyalásától eltekintettem.



14. ábra a ZnO_ref katalizátorról készített pásztázó elektronmikroszkópos felvétel.

6.4. Infravörös spektroszkópiás (FTIR) mérések eredményei

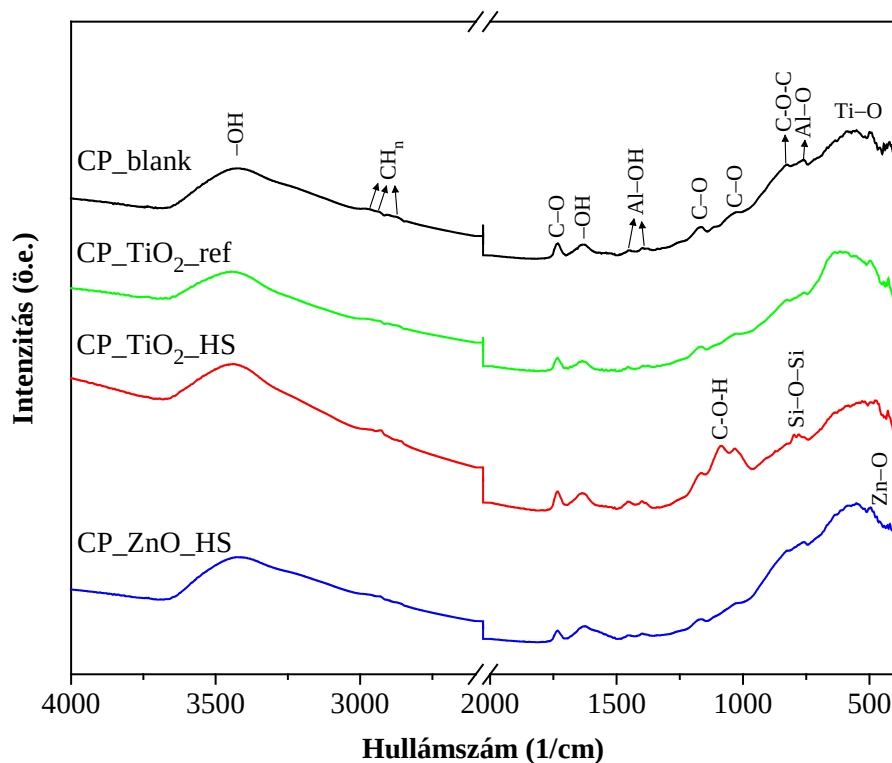
Az FTIR mérések eredményei a **15. ábrán** láthatók. Az immobilizálás előtti katalizátorok esetében ~ 3400 $1/\text{cm}$ és ~ 1630 $1/\text{cm}$ -nél megjelenő sávok a felületi OH-csoportok nyújtó és hajlító rezgéseinek tulajdonítható [95]. A TiO₂_ref és TiO₂_HS esetében megjelenő széles sávok maximuma ~ 615 $1/\text{cm}$ -nél található, amely a Ti–O kötések transzverzális optikai rezgéseinek tulajdonítható [96]. A ZnO_HS mintára jellemző széles sáv maximumát ~ 460 $1/\text{cm}$ -nél figyeltük meg, amelyet a Zn–O kötések nyújtó rezgéseivel lehetett összefüggésbe hozni [97].



15. ábra $\text{TiO}_2\text{-ref}$, $\text{TiO}_2\text{-HS}$ és ZnO_HS katalizátorok FTIR spektrumai a CP-on történő immobilizálásuk előtt.

A fotokatalizátorok FTIR spektrumait a CP-on való rögzítésük után is felvettük, amit a **16. ábrán** mutatok be. Az általunk használt CP hordozó alapja Al_2O_3 , amely SiO_2 -dot és epoxigyantát is tartalmaz [71]. A rögzítés következtében 1459 és 1382 $1/\text{cm}$ hullámszámoknál megjelenő sávok az Al–OH kötések aszimmetrikus nyújtó rezgéseire vezethetők vissza [98], míg a 759 $1/\text{cm}$ -nél megjelenő sáv pedig az Al–O kötésnek tulajdonítható [99]. Az 1108, 798 és 779 $1/\text{cm}$ -nél lévő sávok pedig a kvarcban levő Si–O–Si aszimmetrikus kötésekkel hozhatók összefüggésbe [100]. Az epoxigyanta miatt 2984, 2930 és 2870 $1/\text{cm}$ hullámszámoknál sávokat figyeltünk meg, amelyeket a CH_n -kötések nyújtó rezgéseinek tulajdonítottunk. Az 1737, 1170 és 1031 $1/\text{cm}$ -es sávok a szerves C–O kötések jelenlétére utalnak, míg a 825 $1/\text{cm}$ -nél levő sáv a C–O–C nyújtó rezgéseknek tulajdonítható [101, 102]. A $\text{CP_TiO}_2\text{-HS}$ -ben egy további sávot észleltünk 1086 $1/\text{cm}$ -nél, amely a cukorban megtalálható C–O–H rezgésének feleltethető meg [102], amely feltehetően a szintézishez használt szacharózból származik. A ~450–650 $1/\text{cm}$ közötti széles sáv a Ti–O kötésekkel hozható összefüggésbe [103]. Ez a széles sáv nem csak a CP_blank -nál, hanem valamennyi minta esetén is detektálható, amit a rögzítőanyag hidrolíziséből származó amorf titán-oxid-hidroxid jelenléte okoz. Ezen eredmények alapján nem találtunk egyértelmű

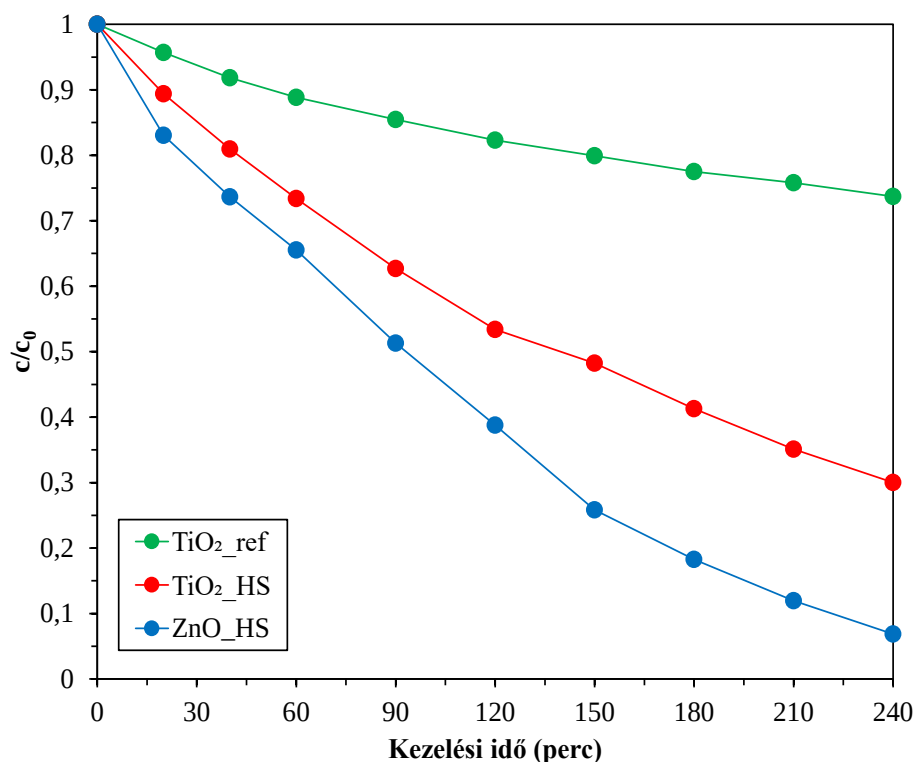
bizonyítékot arra vonatkozóan, hogy kémiai kötés alakult volna ki a CP és a katalizátorok között.



16. ábra a rögzítőanyagot tartalmazó CP (CP_blank) és TiO₂_ref, TiO₂_HS, ZnO_HS katalizátorok FTIR spektrumai a CP-on való immobilizálásuk után.

6.5. Fotokatalitikus aktivitási mérések eredményei

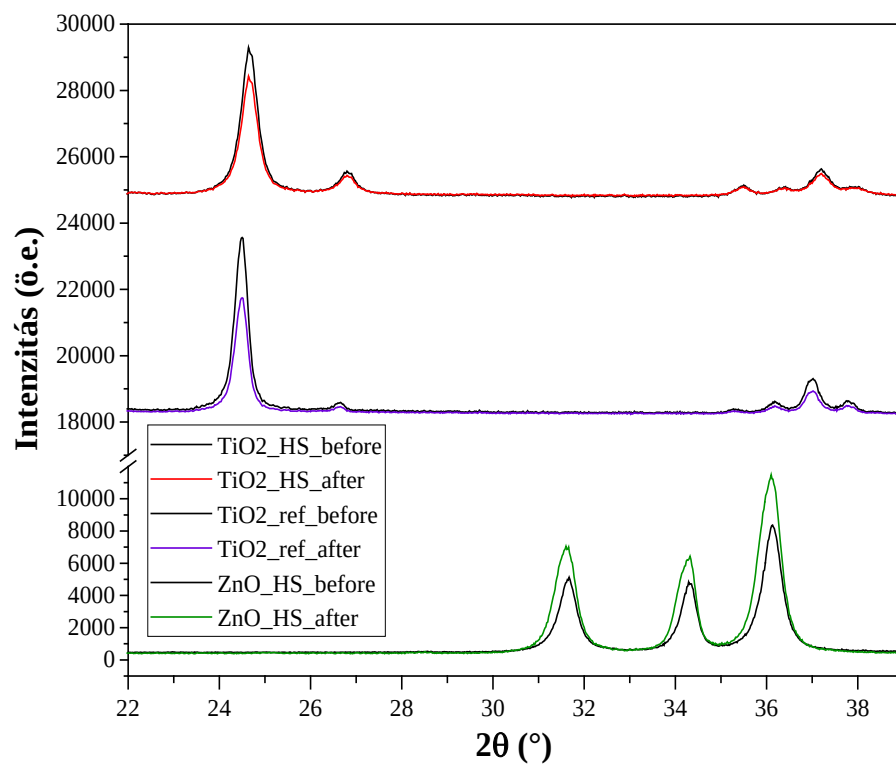
A katalizátorok fotokatalitikus aktivitását fenol fotokatalitikus oxidációjával határoztam meg. Első lépésben a katalizátorokat szuszpenzióként alkalmaztam, biztosítva ezáltal a lehető legnagyobb érintkezési felületet a katalizátorok és a modellszennyező között. Az üreges morfológiájú katalizátorokat (TiO₂_HS és ZnO_HS) a tömör gömböket tartalmazó referencia katalizátorral (TiO₂_ref) összehasonlítva megállapítottam, hogy az üreges morfológiájú minták hatékonyabbak voltak (**17. ábra**). TiO₂_ref a fenol koncentrációját 26%-kal csökkentette, míg ez az érték a TiO₂_HS esetében 70%, a ZnO_HS esetében pedig 93% volt.



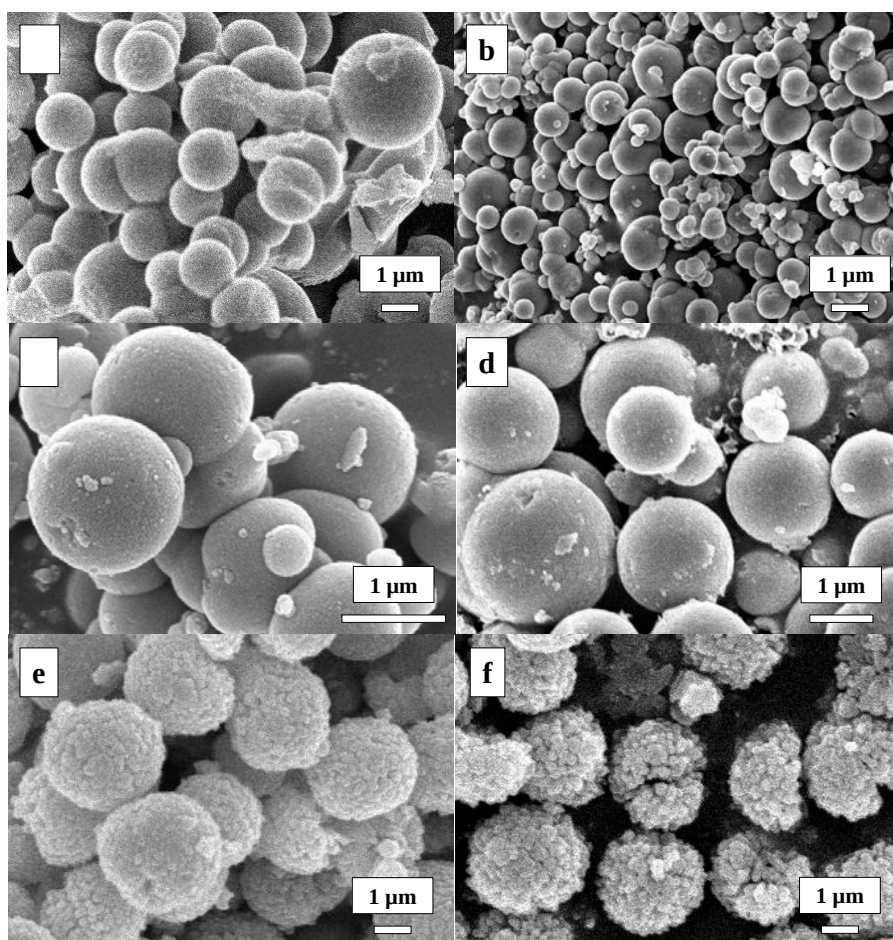
17. ábra a fenol bomlásgörbéi szuszpendált fotokatalizátorok és UV fénnel történő gerjesztés esetén.

Kutatócsoportunk egy korábbi publikációjában ezt az eredményt annak tulajdonították, hogy az üreges katalizátorok jobban tudják hasznosítani a gerjesztéshez használt fényt annak csapdázásával, aminek az alapja az, hogy a gerjesztéshez alkalmazott fénycsoporthullámok nagyobb valószínűséggel tudnak egymással konstruktív interferenciába lépni [85].

Második lépésként a katalizátorok újrahasználatát és stabilitását vizsgáltam meg. Az előbbi esetben a fenolbontási kísérleteket háromszor egymás után végeztem el, míg az utóbbi esetben az aktivitási tesztek követően a katalizátorokat összegyűjtöttem, megszárítottam (24 óra, 40 °C), majd megismételtem az XRD és a SEM méréseket. A TiO₂_ref és TiO₂_HS katalizátorok stabilnak bizonyultak, mivel döntően megőrizték kristályos összetételüket (**18. ábra**) és morfológiájukat (**19. a-d ábra**) az aktivitási tesztek elvégzését követően. A ZnO_HS stabilitása kisebb, mivel a SEM felvételeken (**19. e, f ábra**) a morfológiáját megfigyelve kevésbé tömör a gömbök felülete az elvégzett fenol bontási tesztek után. A **18. ábrán** az „előtte” és „utána” szavak a minták nevének végén azt jelzik, hogy a méréseket (XRD, SEM) a fenol bontása előtt vagy után végeztük el.

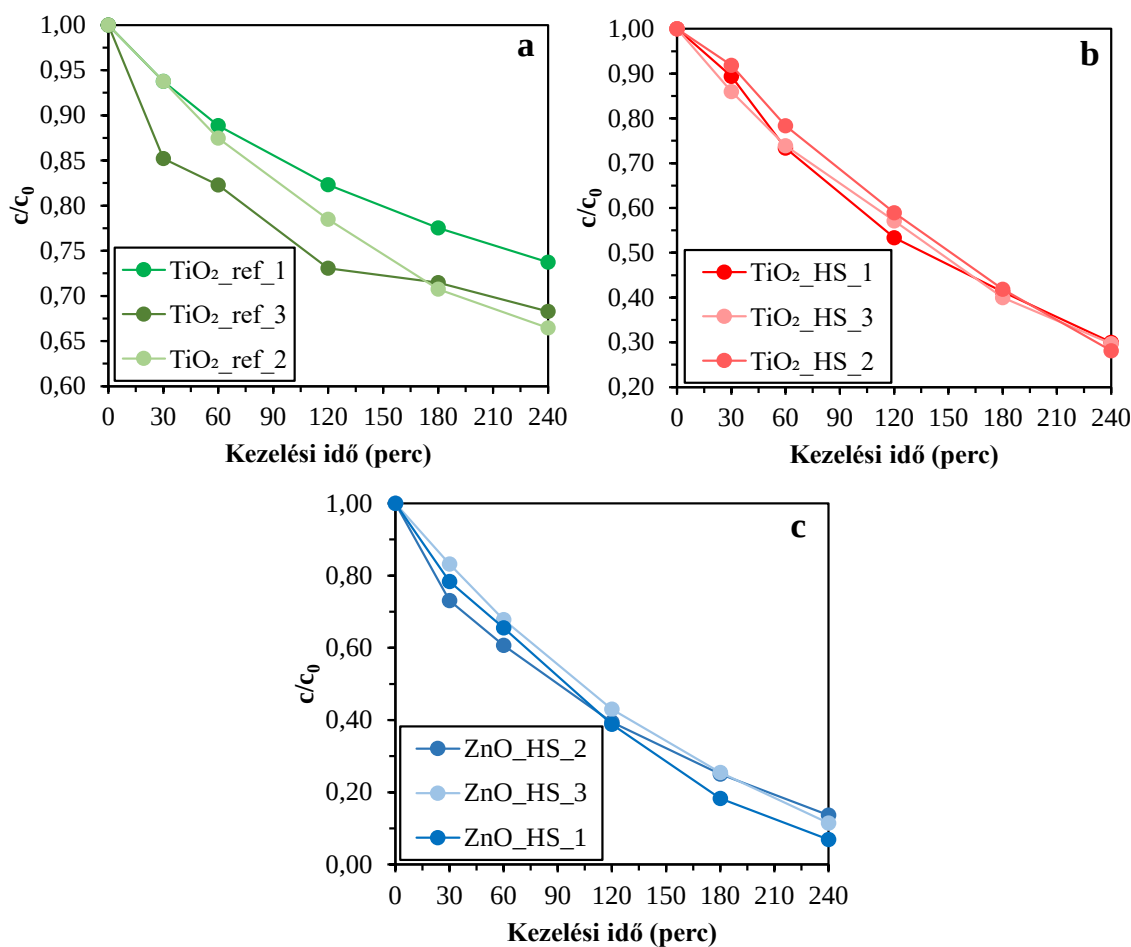


18. ábra a fenolbontási tesztek elvégzése előtt és után felvett röntgendiffraktogramok TiO_2 _ref, TiO_2 _HS és ZnO _HS fotokatalizátorok esetén.



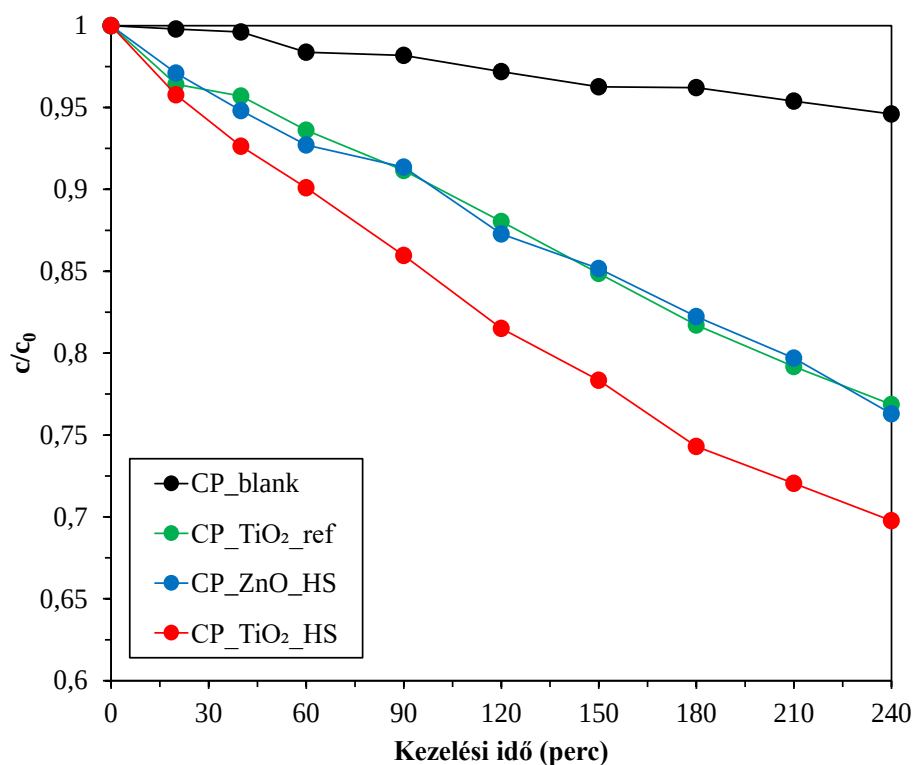
19. ábra a fenolbontási tesztek előtt és után készített SEM felvételek (a, b) $\text{TiO}_2\text{-ref}$, (c, d) $\text{TiO}_2\text{-HS}$ és (e, f) ZnO-HS mintákról. A bal oldalon (a, c, e) a fotokatalitikus tesztek előtti, míg a jobb oldalon (b, d, f) a tesztek utáni felvételek láthatóak.

A katalizátorok újrahasználatossága meglehetősen jónak bizonyult, mivel még három egymást követő fenolbontási teszt elvégzése után is nagymértékben megőrizték fotokatalitikus aktivitásukat. Az egyes minták neve után szereplő számok (1, 2, 3) a fenolbontás tesztjének a sorrendjét jelzik (**20. a-c ábra**).



20. ábra az újrahasználatosági kísérleteket követően kapott fenol bomlásgörbék (a) TiO₂_ref, (b) TiO₂_HS és (c) ZnO_HS esetében.

Harmadik lépésként a katalizátorok CP-on történő rögzítését követően meghatároztam azok fotokatalitikus aktivitását annak érdekében, hogy megvizsgáljam azok gyakorlati alkalmazhatóságát. A fenolbontások eredményei a **21. ábrán** láthatók.



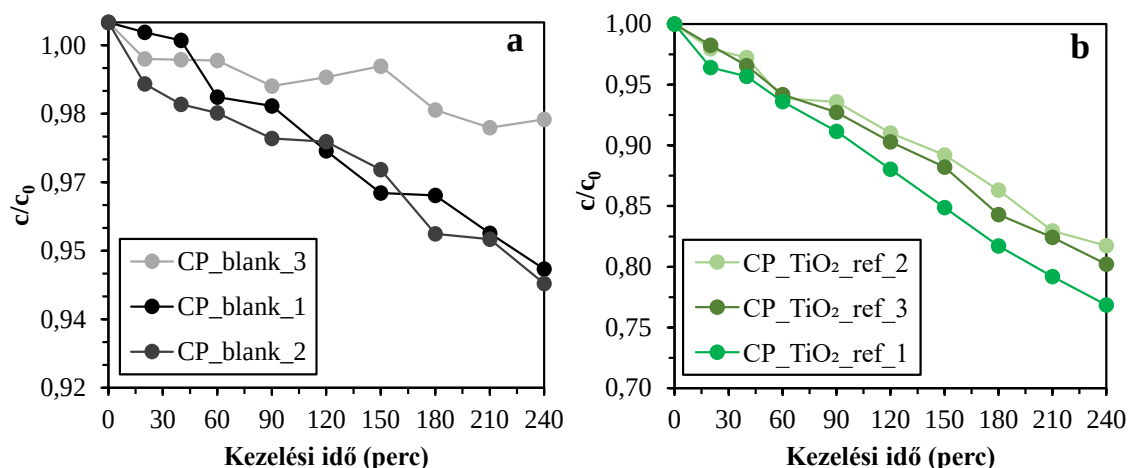
21. ábra fenol bomlásgörbék a rögzített fotokatalizátorok esetében UV fénnel történő gerjesztés mellett.

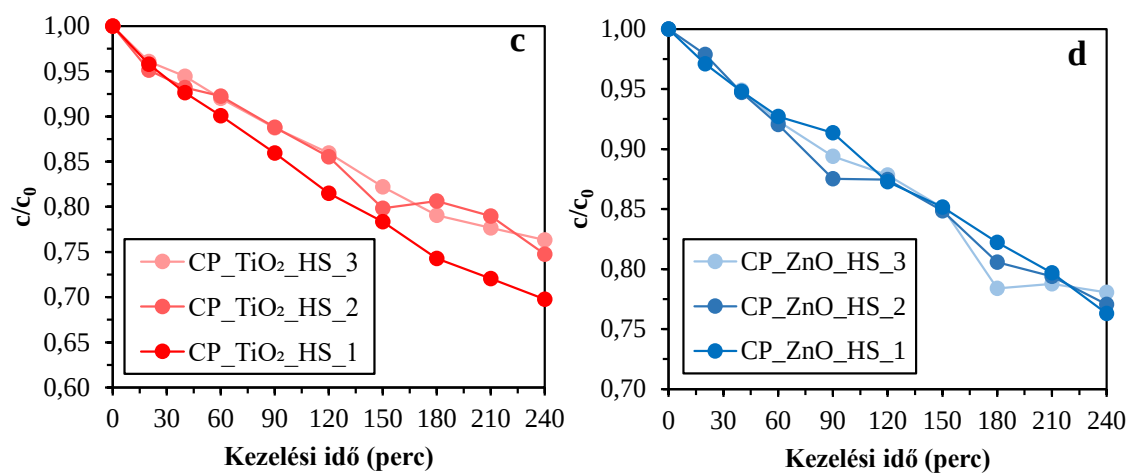
Ismert tény, hogy az amorf TiO₂ gyakorlatilag inaktív, mivel a fotogenerált e^-h^+ párok rekombinációja könnyen végbemehet a nem szabályos szerkezet következtében, illetve ezen töltéshordozók mennyisége töredéke a kristályos anyagokénak [104]. Ennek megfelelően a CP_blank nagyon alacsony hatékonyságot mutatott, mivel a fenolnak csak az ~5 %-át bontotta el (**21. ábra**).

Ezt követően megállapítottam, hogy a fotokatalitikus aktivitás sorrendje eltérő volt a szuszpendált és a rögzített fotokatalizátorok esetében. A szuszpendált ZnO_HS hatékonysága nagyobb volt, mint a TiO₂_HS mintáé, de az immobilizálást követően a CP_TiO₂_HS rendelkezett a nagyobb aktivitással a kisebb borítottság ellenére. Feltételezésünk szerint ez elsősorban a katalizátorok eltérő szuszpendálhatóságának tudható be. A korábban leírtaknak megfelelően, a ZnO_HS szuszpendálhatósága jelentősen jobb volt a TiO₂_HS szuszpendálhatóságához képest. Kézenfekvő tehát, hogy a jobban szuszpendált, azaz a katalizátor–modellszennyező oldat között nagyobb felületen érintkezni tudó ZnO_HS aktivitása nagyobb volt, mint a kevésbé nagy felületen érintkező TiO₂_HS aktivitása. Rögzítést követően azonban egy katalizátor szuszpendálhatósága már nem befolyásolja a fotokatalitikus aktivitást. Ennek megfelelően bizonyulhattak nagyobb fotokatalitikus aktivitásúaknak a rögzítés után a

titán-dioxid minták. Egy másik lehetséges magyarázat, hogy a CP-on a rögzítőanyag (amorf titán-oxid-hidroxid) és a katalizátorok között heteroátmenet alakulhatott ki mivel azok szoros kontaktusba kerültek egymással. A vezetési sávok között mérhető energiában kifejezett távolság lényegesen kisebb az amorf és kristályos TiO_2 között [105], mint az amorf TiO_2 és kristályos ZnO_HS között [106]. Ez azt jelenti, hogy az elektronátmenet nagyobb valószínűséggel megtörténhet az előbbi esetben, mint az utóbbi esetben a megfelelő vezetési sávok között. Ennek eredményeképpen a $\text{CP_TiO}_2\text{_HS}$ hatékonyabban gerjeszthető lehet, mint CP_ZnO_HS , ami feltehetően hatékonyabb szabadgyök-termeléshez és végeredményben nagyobb fotokatalitikus aktivitáshoz vezethet. Plauzibilis továbbá, hogy a kristályos $\text{TiO}_2\text{_HS}$ jelenlétében az amorf TiO_2 kristályosodása könnyebben végbemehet, mivel ezek hasonló anyagi minőségűek. A $\text{CP_TiO}_2\text{_HS}$ esetén a kristályos TiO_2 jelenléte elősegítheti az amorf TiO_2 kristályosodását [107]. Ezzel szemben a kristályos ZnO_HS ettől jóval eltérőbb, ún. wurtzit-szerű hexagonális szerkezettel rendelkezik.

Negyedik lépésként a rögzített katalizátorok újrahasználatosságát is megvizsgáltam. Ezeket az eredményeket a **22. a-d ábrán** mutatom be. Megállapítottuk, hogy az összes minta újrahasználatossága kiemelkedően jó volt: a legnagyobb különbséget a $\text{CP_TiO}_2\text{_HS}$ esetében figyeltük meg, és e minta esetében a három teszt után is csak 6% volt a különbség a konverzió értékek között. A kísérletek során a fotokatalizátorok nem mosódtak le a CP-ről (a keringtetett fenololdat végig áttetsző volt, nem kezdett el opálósodni), ami azt bizonyítja, hogy a rögzítés sikeres volt.





22. ábra az újrahasználatossági és stabilitási kísérletek során mért fenol bomlásgörbék UV fénnel történő gerjesztés mellett (a) CP_blank, (b) TiO₂_ref, (c) TiO₂_HS és (d) ZnO_HS esetében.

7. Összefoglalás

Kutatómunkám készítése során üreges gömb morfológiájú $\text{TiO}_2\text{-HS}$ és ZnO-HS , illetve referenciaként alkalmazott tömör gömb morfológiájú $\text{TiO}_2\text{-ref}$ fotokatalizátorokat állítottam elő, amelyek morfológiáját az SEM és a TEM mérésekkel igazoltam. A CP-on történő immobilizálásuk után 1,14; 1,16 és 2,05 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ borítottság értékeket számoltam rendre a $\text{CP-TiO}_2\text{-ref}$, $\text{CP-TiO}_2\text{-HS}$ és CP-ZnO-HS esetében. A katalizátorok jelenlétét a CP-on nemcsak tömegméréssel, hanem SEM, XRD és IR mérésekkel is alátámasztottuk. A szuszpendált formában alkalmazott $\text{TiO}_2\text{-ref}$, $\text{TiO}_2\text{-HS}$ és ZnO-HS katalizátorok a fenol koncentrációját rendre 26, 70 és 93%-kal csökkentették, amelyek nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutattak a CP-on történő rögzítésük előtt. Immobilizálás után a $\text{CP-TiO}_2\text{-HS}$ nagyobb fotokatalitikus hatékonysággal rendelkezett, mint a CP-ZnO-HS , amely ellentétes eredmény az immobilizálás előtt tapasztaltakkal. A fordított sorrend okát a katalizátorok eltérő szuszpendálhatóságával és a heteroátmenet kialakulásával hoztuk összefüggésbe. Az előállított katalizátorok rendkívül stabilnak bizonyultak, mivel azonos kristályos összetétellel és morfológiával rendelkeztek még három egymást követő fenolbontási teszt elvégzése után is. Ezek a tesztek elvégzése során a katalizátorok mind szuszpendált, mind immobilizált formában alkalmazva újrahasználhatóak bizonyultak, mivel fotokatalitikus aktivitásukat nagymértékben megőrizték.

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani Dr. Gyulavári Tamás Zsolt tudományos munkatársnak, aki végtelen türelemmel irányította a kutatómunkám elkészülését, illetve felügyelte és segítette a labormunkámat.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani Dr. Pap Zsolt tudományos munkatársnak, hogy csatlakozhattam az általa vezetett kutatócsoport munkájába, valamint témavezetőként nyújtott segítségéért.

Köszönet illeti Szabó Annát és Dr. Gyulavári Tamást az elektronmikroszkópiás felvételek (TEM, SEM) elkészítésében nyújtott elengedhetetlen közreműködéséért, Dr. Magyar Klárát az infravörös spektrumok felvételéért, illetve Baán Kornéliát a fajlagos felület méréséért.

Mindemellett szeretnék köszönetet mondani a Szegedi Tudományegyetemen működő Környezetkémiai Kutatócsoport minden tagjának, a kutatás során nyújtott segítségükért.

Továbbá köszönet illeti az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéket, amiért biztosította a feltételeket a kísérleti munka kivitelezéséhez.

Szeretném megköszönni a pénzügyi támogatást az NKFI-K-124212 azonosító számú pályázatnak. Dr. Gyulavári Tamás köszönetét fejezi ki az NKFI-PD-138248 azonosító számú projektnek. Dr. Pap Zsolt köszönetét fejezi ki, hogy a munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készülhetett.

Szeretném megköszönni a családomnak és a barátaimnak, hogy hittek bennem és támogattak a tanulmányaim során.

9. Irodalomjegyzék

- [1] K. Daley, R. Jamieson, D. Rainham, L. Truelstrup Hansen, S.L. Harper, Screening-level microbial risk assessment of acute gastrointestinal illness attributable to wastewater treatment systems in Nunavut, Canada, *Sci Total Environ*, 657 (2019) 1253-1264.
- [2] P.V.A. Padmanabhan, K.P. Sreekumar, T.K. Thiagarajan, R.U. Satpute, K. Bhanumurthy, P. Sengupta, G.K. Dey, K.G.K. Warriar, Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis, *Vacuum*, 80 (2006) 1252-1255.
- [3] F.E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R. Ait Akbour, P.V. Nidheesh, M. Hamdani, Removal of organic pollutants from wastewater by advanced oxidation processes and its combination with membrane processes, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 169 (2021) 108631.
- [4] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, 147 (2009) 1-59.
- [5] I. István,
, Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja, Doktori (Ph.D.) Értekezés - Szegedi Tudományegyetem, Szeged, (1998).
- [6] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [7] E. Bárdos, A.K. Király, Z. Pap, L. Baia, S. Garg, K. Hernádi, The effect of the synthesis temperature and duration on the morphology and photocatalytic activity of BiOX (X = Cl, Br, I) materials, *Appl. Surf. Sci.*, 479 (2019) 745-756.
- [8] Z. Wang, J. Fan, B. Cheng, J. Yu, J. Xu, Nickel-based cocatalysts for photocatalysis: Hydrogen evolution, overall water splitting and CO₂ reduction, *Materials Today Physics*, 15 (2020) 100279.
- [9] P. Zsolt, Synthesis, morpho-structural characterization and environmental application of titania photocatalysts obtained by rapid crystallization, PhD Thesis (2011).
- [10] I.I. Dombi A., Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában
Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában, Akadémiai Kiadó (2000).
- [11] M. Iwase, K. Yamada, T. Kurisaki, O.O. Prieto-Mahaney, B. Ohtani, H. Wakita, Visible-light photocatalysis with phosphorus-doped titanium(IV) oxide particles prepared using a phosphide compound, *Appl. Catal., B-Environ.*, 132-133 (2013) 39-44.
- [12] M. Zu, X. Zhou, S. Zhang, S. Qian, D.-S. Li, X. Liu, S. Zhang, Sustainable engineering of TiO₂-based advanced oxidation technologies: From photocatalyst to application devices, *Journal of Materials Science & Technology*, 78 (2021) 202-222.
- [13] K.-i. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, M. Tanaka, A. Itaya, Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO₂ Powder, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 58 (1985) 2015-2022.
- [14] F. Gianturco, C.M. Chiodaroli, I.R. Bellobono, M.L. Raimondi, A. Moroni, B. Gawlik, Pilot-plant photomineralization of atrazine in aqueous solution, by photocatalytic membranes immobilising titanium dioxide and promoting photocatalysts, *Fresen Environ Bull*, 6 (1997) 461-468.
- [15] F. He, U. Muliane, S. Weon, W. Choi, Substrate-specific mineralization and deactivation behaviors of TiO₂ as an air-cleaning photocatalyst, *Appl. Catal., B-Environ.*, 275 (2020) 119145.

- [16] H. Yan, L. Liu, R. Wang, W. Zhu, X. Ren, L. Luo, X. Zhang, S. Luo, X. Ai, J. Wang, Binary composite MoS₂/TiO₂ nanotube arrays as a recyclable and efficient photocatalyst for solar water disinfection, *Chem. Eng. J.*, 401 (2020) 126052.
- [17] K. Balachandran, S. Mageswari, A. Preethi, Photocatalytic decomposition of A549-lung cancer cells by TiO₂ nanoparticles, *Materials Today: Proceedings*, 37 (2021) 1071-1074.
- [18] M. Landmann, E. Rauls, W.G. Schmidt, The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂, *J Phys Condens Matter*, 24 (2012) 195503.
- [19] G. Veréb, T. Gyulavári, Z. Pap, L. Baia, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, Visible light driven photocatalytic elimination of organic- and microbial pollution by rutile-phase titanium dioxides: new insights on the dynamic relationship between morpho-structural parameters and photocatalytic performance, *RSC Adv.*, 5 (2015) 66636-66643.
- [20] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst, *Catalysts*, 3 (2013) 36-73.
- [21] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chemical Reviews*, 93 (2002) 341-357.
- [22] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications, *Chem Rev*, 107 (2007) 2891-2959.
- [23] Y.O. B. Ohtani †, S. Nishimoto, Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem. B*, (1997) 3746-3752.
- [24] A. El Goresy, L. Dubrovinsky, P. Gillet, G. Graup, M. Chen, Akaogiite: An ultra-dense polymorph of TiO₂ with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany, *American Mineralogist*, 95 (2010) 892-895.
- [25] A. Das, B. Nag Chowdhury, R. Saha, S. Sikdar, J. Sultana, G. Kumar Dalapati, S. Chattopadhyay, Formation of High-Pressure Phase of Titanium Dioxide (TiO₂ -II) Thin Films by Vapor-Liquid-Solid Growth Process on GaAs Substrate, *physica status solidi (a)*, 216 (2019) 1800640.
- [26] V. Mahendran, P.R. Gogate, Degradation of Acid Scarlet 3R dye using oxidation strategies involving photocatalysis based on Fe doped TiO₂ photocatalyst, ultrasound and hydrogen peroxide, *Sep. Purif. Technol.*, 274 (2021) 119011.
- [27] S. Yao, J. Wang, X. Zhou, S. Zhou, X. Pu, W. Li, One-pot low-temperature synthesis of BiOX/TiO₂ hierarchical composites of adsorption coupled with photocatalysis for quick degradation of colored and colorless organic pollutants, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 1924-1932.
- [28] S. Goulart, L.J. Jaramillo Nieves, A.G. Dal Bó, A.M. Bernardin, Sensitization of TiO₂ nanoparticles with natural dyes extracts for photocatalytic activity under visible light, *Dyes and Pigments*, 182 (2020) 108654.
- [29] Z.-R. Tóth, G. Kovács, K. Hernádi, L. Baia, Z. Pap, The investigation of the photocatalytic efficiency of spherical gold nanocages/TiO₂ and silver nanospheres/TiO₂ composites, *Sep. Purif. Technol.*, 183 (2017) 216-225.
- [30] Y. Zhang, J. Chen, H. Tang, Y. Xiao, S. Qiu, S. Li, S. Cao, Hierarchically-structured SiO₂-Ag@TiO₂ hollow spheres with excellent photocatalytic activity and recyclability, *J Hazard Mater*, 354 (2018) 17-26.
- [31] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81 (2018) 536-551.

- [32] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, 95 (1995) 69-96.
- [33] R. Mahdavi, S.S.A. Talesh, Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 1418-1425.
- [34] H. Lu, S. Wang, L. Zhao, J. Li, B. Dong, Z. Xu, Hierarchical ZnO microarchitectures assembled by ultrathin nanosheets: hydrothermal synthesis and enhanced photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A: Chem*, 21 (2011) 4228.
- [35] A. Jiamprasertboon, S.C. Dixon, S. Sathasivam, M.J. Powell, Y. Lu, T. Siritanon, C.J. Carmalt, Low-Cost One-Step Fabrication of Highly Conductive ZnO:Cl Transparent Thin Films with Tunable Photocatalytic Properties via Aerosol-Assisted Chemical Vapor Deposition, *ACS Appl Electron Mater*, 1 (2019) 1408-1417.
- [36] M. Ahmad, E. Ahmed, Y. Zhang, N.R. Khalid, J. Xu, M. Ullah, Z. Hong, Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis, *Current Applied Physics*, 13 (2013) 697-704.
- [37] L. Shi, L. Liang, J. Ma, Y. Meng, S. Zhong, F. Wang, J. Sun, Highly efficient visible light-driven Ag/AgBr/ZnO composite photocatalyst for degrading Rhodamine B, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 3495-3502.
- [38] J.-L. Zhao, X.-M. Li, S. Zhang, C. Yang, X.-D. Gao, W.-D. Yu, Highly (002)-oriented ZnO film grown by ultrasonic spray pyrolysis on ZnO-seeded Si (100) substrate, *Journal of Materials Research*, 21 (2011) 2185-2190.
- [39] Y. Xia, J. Wang, R. Chen, D. Zhou, L. Xiang, A Review on the Fabrication of Hierarchical ZnO Nanostructures for Photocatalysis Application, *Crystals*, 6 (2016) 148.
- [40] A. Kolodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review, *Materials*, 7 (2014) 2833-2881.
- [41] Z. Kovács, V. Márta, T. Gyulavári, Á. Ágoston, L. Baia, Z. Pap, K. Hernadi, Noble metal modified (002)-oriented ZnO hollow spheres for the degradation of a broad range of pollutants, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, (2022) 107655.
- [42] D.C. Look, B. Claflin, P-type doping and devices based on ZnO, *physica status solidi (b)*, 241 (2004) 624-630.
- [43] M.T. Man, J.-H. Kim, M.S. Jeong, A.-T.T. Do, H.S. Lee, Oriented ZnO nanostructures and their application in photocatalysis, *Journal of Luminescence*, 185 (2017) 17-22.
- [44] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301.
- [45] J.M. Recio, M.A. Blanco, V. Luaña, R. Pandey, L. Gerward, J. Staun Olsen, Compressibility of the high-pressure rocksalt phase of ZnO, *Physical Review B*, 58 (1998) 8949-8954.
- [46] X. Gu, C. Li, S. Yuan, M. Ma, Y. Qiang, J. Zhu, ZnO based heterojunctions and their application in environmental photocatalysis, *Nanotechnology*, 27 (2016) 402001.
- [47] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, S. Komarneni, Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review, *Ceram. Int.*, 44 (2018) 7357-7377.
- [48] A. Di Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 69 (2017) 44-51.

- [49] N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂, *J. Photochem. Photobiol., A*, 162 (2004) 317-322.
- [50] D.-Y. Son, J.-H. Im, H.-S. Kim, N.-G. Park, 11% Efficient Perovskite Solar Cell Based on ZnO Nanorods: An Effective Charge Collection System, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 16567-16573.
- [51] M.H. Hazaraimi, P.S. Goh, M.N. Subramaniam, M. Pandiyan, N.D. Suzaimi, W.J. Lau, A.F. Ismail, Silver doped titania nanotubes incorporated photocatalytic dual layer antibiofouling hollow fiber membrane for palm oil wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9 (2021) 106192.
- [52] W. Liu, S. Wang, Y. Zhao, C. Sun, H. Xu, J. Zhao, PVP-induced Bi₂S₃/BiOCl photocatalyst with open hollow structures for the removal of ciprofloxacin under visible-light irradiation, *J. Alloys Compd.*, 861 (2021) 157995.
- [53] A.A. Deshmukh, S.D. Mhlanga, N.J. Coville, Carbon spheres, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 70 (2010) 1-28.
- [54] R.M. Mohamed, D. McKinney, M.W. Kadi, I.A. Mkhallid, W. Sigmund, Cobalt/zinc oxide hollow spheres: Visible light nanophotocatalysts, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 2299-2305.
- [55] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C*, 13 (2012) 169-189.
- [56] Y. Kondo, H. Yoshikawa, K. Awaga, M. Murayama, T. Mori, K. Sunada, S. Bandow, S. Iijima, Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO₂ hollow spheres, *Langmuir*, 24 (2008) 547-550.
- [57] B. Réti, G.I. Kiss, T. Gyulavári, K. Baan, K. Magyari, K. Hernadi, Carbon sphere templates for TiO₂ hollow structures: Preparation, characterization and photocatalytic activity, *Catal. Today*, 284 (2017) 160-168.
- [58] N. Justh, L.P. Bakos, K. Hernadi, G. Kiss, B. Reti, Z. Erdelyi, B. Parditka, I.M. Szilagyi, Photocatalytic hollow TiO₂ and ZnO nanospheres prepared by atomic layer deposition, *Scientific reports*, 7 (2017) 4337.
- [59] K. Rajeshwar, A. Thomas, C. Janaky, Photocatalytic Activity of Inorganic Semiconductor Surfaces: Myths, Hype, and Reality, *J Phys Chem Lett*, 6 (2015) 139-147.
- [60] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [61] Y. Li, Q. Shi, Y. Luo, G. Chu, H. Zou, L. Zhang, B. Sun, Hydrothermal controllable synthesis of hollow carbon particles: Reaction-growth mechanism, *Chemical Engineering Science*, 225 (2020) 115787.
- [62] X. Wang, J. Zhou, S. Zhao, X. Chen, Y. Yu, Synergistic effect of adsorption and visible-light photocatalysis for organic pollutant removal over BiVO₄/carbon sphere nanocomposites, *App. Sur. Sci.*, 453 (2018) 394-404.
- [63] V.G. Pol, J.M. Calderon-Moreno, P.J. Chupas, R.E. Winans, P. Thiyagarajan, Synthesis of monodispersed prolate spheroid shaped paramagnetic carbon, *Carbon*, 47 (2009) 1050-1055.
- [64] X. Sun, Y. Li, Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles, *Angew Chem Int Ed Engl*, 43 (2004) 597-601.
- [65] T. Lou, S. Song, X. Gao, W. Qian, X. Chen, Q. Li, Sub-20-nm anatase TiO₂ anchored on hollow carbon spheres for enhanced photocatalytic degradation of reactive red 195, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 617 (2022) 663-672.

- [66] V.M. Joy, S. Dutta, S. Feroz, G. Devi, Nanophotocatalytic treatment of seawater using TiO₂ immobilized and suspension system under solar irradiation, *Journal of Water Process Engineering*, 43 (2021) 102263.
- [67] D. Camacho-Munoz, A.S. Fervers, C.J. Pestana, C. Edwards, L.A. Lawton, Degradation of microcystin-LR and cylindrospermopsin by continuous flow UV-A photocatalysis over immobilised TiO₂, *J Environ Manage*, 276 (2020) 111368.
- [68] M. Bideau, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, H. Kazouan, On the “immobilization” of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters, *J. Photochem. Photobiol., A*, 91 (1995) 137-144.
- [69] S. Chandra Pragada, A.K. Thalla, Polymer-based immobilized Fe₂O₃-TiO₂/PVP catalyst preparation method and the degradation of triclosan in treated greywater effluent by solar photocatalysis, *J Environ Manage*, 296 (2021) 113305.
- [70] G. Du, P. Feng, X. Cheng, J. Li, X. Luo, Immobilizing of ZIF-8 derived ZnO with controllable morphologies on zeolite A for efficient photocatalysis, *Journal of Solid State Chemistry*, 255 (2017) 215-218.
- [71] Z. Kasa, E. Orban, Z. Pap, I. Abraham, K. Magyari, S. Garg, K. Hernadi, Innovative and Cost-Efficient BiOI Immobilization Technique on Ceramic Paper-Total Coverage and High Photocatalytic Activity, *Nanomaterials (Basel)*, 10 (2020).
- [72] P. Hegedűs, E. Szabó-Bárdos, O. Horváth, P. Szabó, K. Horváth, Investigation of a TiO₂ photocatalyst immobilized with poly(vinyl alcohol), *Catal. Today*, 284 (2017) 179-186.
- [73] G. Simon, T. Gyulavári, K. Hernádi, M. Molnár, Z. Pap, G. Veréb, K. Schrantz, M. Náfrádi, T. Alapi, Photocatalytic ozonation of monuron over suspended and immobilized TiO₂—study of transformation, mineralization and economic feasibility, *J. Photochem. Photobiol., A*, 356 (2018) 512-520.
- [74] A. Bouarioua, M. Zerdaoui, Photocatalytic activities of TiO₂ layers immobilized on glass substrates by dip-coating technique toward the decolorization of methyl orange as a model organic pollutant, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 1565-1574.
- [75] H. Azizi-Toupkanloo, M. Karimi-Nazarabad, G.-R. Amini, A. Darroudi, Immobilization of AgCl@TiO₂ on the woven wire mesh: Sunlight-responsive environmental photocatalyst with high durability, *Solar Energy*, 196 (2020) 653-662.
- [76] O. Ounas, B. Lekhlif, J. Jamal-eddine, The facile immobilization of ZnO into a polymer surface for photodegradation of organic contaminants, *Materials Today: Proceedings*, 30 (2020) 816-822.
- [77] J. Le Cunff, V. Tomašić, O. Wittine, Photocatalytic degradation of the herbicide terbuthylazine: Preparation, characterization and photoactivity of the immobilized thin layer of TiO₂/chitosan, *J. Photochem. Photobiol., A*, 309 (2015) 22-29.
- [78] G. Balasubramanian, D. Dionysiou, M. Suidan, I. Baudin, J. Laine, Evaluating the activities of immobilized TiO₂ powder films for the photocatalytic degradation of organic contaminants in water, *Appl. Catal., B-Environ.*, 47 (2004) 73-84.
- [79] V.G. Bessergenev, M.C. Mateus, I.M. Morgado, M. Hantusch, E. Burkel, Photocatalytic reactor, CVD technology of its preparation and water purification from pharmaceutical drugs and agricultural pesticides, *Chem. Eng. J.*, 312 (2017) 306-316.
- [80] G. Veréb, Z. Ambrus, Z. Pap, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, Immobilization of crystallized photocatalysts on ceramic paper by titanium(IV) ethoxide and photocatalytic decomposition of phenol, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 113 (2014) 293-303.

- [81] H.K. Czene S. M., Gyulavári T. Zs., Széngömb templát segítségével előállított üreges gömbhéj szerkezetű titán-dioxidok vizsgálata és fotokatalitikus aktivitásuk jellemzése, (2018).
- [82] T. Gyulavári, G. Vereb, Z. Pap, B. Reti, K. Baan, M. Todea, K. Magyari, I.M. Szilagyi, K. Hernadi, Utilization of Carbon Nanospheres in Photocatalyst Production: From Composites to Highly Active Hollow Structures, *Materials*, 12 (2019).
- [83] T. Gyulavári, K. Kovács, K. Magyari, K. Baán, A. Szabó, G. Veréb, Z. Pap, K. Hernadi, Unexpected Link between the Template Purification Solvent and the Structure of Titanium Dioxide Hollow Spheres, *Catalysts*, 11 (2021) 112.
- [84] Y. Ao, J. Xu, D. Fu, C. Yuan, A simple method for the preparation of titania hollow sphere, *Catal. Commun.*, 9 (2008) 2574-2577.
- [85] T. Gyulavári, K. Kovács, Z. Kovács, E. Bárdos, G. Kovács, K. Baán, K. Magyari, G. Veréb, Z. Pap, K. Hernadi, Preparation and characterization of noble metal modified titanium dioxide hollow spheres – new insights concerning the light trapping efficiency, *App. Sur. Sci.*, 534 (2020) 147327.
- [86] D.A. Veréb G., Mogyorósi K., Környezeti szennyezők ártalmatlanítása UV- és látható fényre aktív titán-dioxid alapú fotokatalizátorokkal, Doktori (Ph.D.) értekezés, (2014).
- [87] I.I. G. Galbács, A. Felinger és B. Csóka, Illusztrált segédanyag a modern műszeres analitikai kémia oktatásához, (2013).
- [88] K. Burger, Az analitikai kémia alapjai, Semmelweis Kiadó Kft., Budapest, (2012).
- [89] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society*, 60 (2002) 309-319.
- [90] International Standard and ISO 9277: Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method. 2010.
- [91] Y. Masuda, K. Kato, Synthesis and phase transformation of TiO₂ nano-crystals in aqueous solutions, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 117 (2009) 373-376.
- [92] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods, *Solid State Sci.*, 13 (2011) 251-256.
- [93] P.D.A. Gyulavári T. Zs., Dr. Veréb G, Látható fénnel gerjeszthető, nem adalékolt titán-dioxidok előállítása és jellemzése, (2015).
- [94] T. Gyulavári, V. Márta, Z. Kovács, K. Magyari, Z. Kása, G. Veréb, Z. Pap, K. Hernadi, Immobilization of highly active titanium dioxide and zinc oxide hollow spheres on ceramic paper and their applicability for photocatalytic water treatment, *J. Photochem. Photobiol., A*, 427 (2022) 113791.
- [95] X. Ye, C. Zheng, L. Ma, X. Huang, Microemulsion-assisted hydrothermal preparation and infrared radiation property of TiO₂ nanomaterials with tunable morphologies and crystal form, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 31 (2015) 295-301.
- [96] M.A.J. V. M.Vinosel, S. Anand, S. Pauline, Structural and Functional Group Characterization of Nanocomposite Fe₃O₄/TiO₂ and Its Magnetic Property, *Mech. Mater. Sci. Eng*, (2017).
- [97] M. Zare, K. Namratha, S. Alghamdi, Y.H.E. Mohammad, A. Hezam, M. Zare, Q.A. Drmosh, K. Byrappa, B.N. Chandrashekar, S. Ramakrishna, X. Zhang, Novel Green Biomimetic Approach for Synthesis of ZnO-Ag Nanocomposite; Antimicrobial Activity against Food-borne Pathogen, Biocompatibility and Solar Photocatalysis, *Scientific reports*, 9 (2019) 8303.
- [98] C. Tokoro, S. Suzuki, D. Haraguchi, S. Izawa, Silicate Removal in Aluminum Hydroxide Co-Precipitation Process, *Materials*, 7 (2014) 1084-1096.

- [99] P. Padmaja, G.M. Anilkumar, P. Mukundan, G. Aruldas, K.G.K. Warriar, Characterisation of stoichiometric sol–gel mullite by fourier transform infrared spectroscopy, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (2001) 693-698.
- [100] Y. Song, F. Zhao, Z. Li, Z. Cheng, H. Huang, M. Yang, Electrospinning preparation and anti-infrared radiation performance of silica/titanium dioxide composite nanofiber membrane, *RSC Adv.*, 11 (2021) 23901-23907.
- [101] Y. Zhang, Y. Dong, L. Liu, L. Chang, B. Zhou, Q. Chi, X. Wang, High filling alumina/epoxy nanocomposite as coating layer for Fe-based amorphous powder cores with enhanced magnetic performance, *J. Mater. Sci. - Mater. Electron.*, 30 (2019) 14869-14877.
- [102] A.C.S. Talari, M.A.G. Martinez, Z. Movasaghi, S. Rehman, I.U. Rehman, Advances in Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of biological tissues, *Applied Spectroscopy Reviews*, 52 (2016) 456-506.
- [103] V. Etacheri, M.K. Seery, S.J. Hinder, S.C. Pillai, Oxygen Rich Titania: A Dopant Free, High Temperature Stable, and Visible-Light Active Anatase Photocatalyst, *Advanced Functional Materials*, 21 (2011) 3744-3752.
- [104] T.X. Liu, F.B. Li, X.Z. Li, TiO₂ hydrosols with high activity for photocatalytic degradation of formaldehyde in a gaseous phase, *J Hazard Mater*, 152 (2008) 347-355.
- [105] J. Lyu, L. Zhou, J. Shao, Z. Zhou, J. Gao, Y. Dong, Z. Wang, J. Li, TiO₂ hollow heterophase junction with enhanced pollutant adsorption, light harvesting, and charge separation for photocatalytic degradation of volatile organic compounds, *Chem. Eng. J.*, 391 (2020) 123602.
- [106] R. Zha, R. Nadimicherla, X. Guo, Ultraviolet photocatalytic degradation of methyl orange by nanostructured TiO₂/ZnO heterojunctions, *J. Mater. Chem. A: Chem*, 3 (2015) 6565-6574.
- [107] W.J. Tseng, S.-M. Kao, Effect of seed particles on crystallization and crystallite size of anatase TiO₂ nanocrystals by solvothermal treatment, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 1225-1229.

10. Nyilatkozat

Alulírott **Márta Viktória Alexandra, vegyész mesterszakos** hallgató, kijelentem, hogy a tudományos diákköri dolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi és Informatikai Karának Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén készítettem el.

Kijelentem, hogy a kutatómunkámban foglaltak saját munkám eredményei, és csak a hivatkozott forrásokat (szakirodalom, eszközök stb.) használtam fel.

Szeged, 2022.04.25.

.....
Márta Viktória Alexandra