



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Cu- és Cu₂O-nanorészecskékkel adalékolt TiO₂ szol-gél bevonatok előállítása és fotoaktivitásuk vizsgálata

TDK dolgozat

Szerző: Demény Petra

II. évfolyam, Vegyészmérnök MSc

Témavezető: Dr. Hórvölgyi Zoltán

egyetemi tanár, BME VBK Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Konzulens: Dr. Tegze Borbála

tanársegéd, BME VBK Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Lezárva: 2024. május 27.

Tartalmi összefoglaló.

A TiO_2 *n*-típusú félvezető fém-oxid, mely fotokatalitikus aktivitást mutat UV-fényben: egy foton elnyelésével a TiO_2 elektronjai a vegyértéksávból a vezetési sávba kerülnek, lyukakat hagyva maguk után. Az így létrejött fotogerjesztett töltéshordozók képesek redox-reakciók katalizálására, mely tulajdonság kihasználható többek között a víz- és levegőtisztításban (pl. öntisztító felületek). Annak érdekében, hogy az elektromágneses sugárzás minél nagyobb tartományán aktívvá váljon a TiO_2 , bevett módszer a fém- és félvezető-részecskékkel - például Cu- és Cu_2O -részecskékkel - történő adalékolás. Az így kialakított bevonatok látható fényben is aktívvá válnak, továbbá megfelelő rendszer kialakítása esetében UV-fényben is növekedhet a fotoaktivitás.

A kutatómunka során anatóz kristályfázisú, mezopórusos TiO_2 -bevonatokat állítottam elő szol-gél eljárással. A redukciós módszerrel szintetizált Cu- és Cu_2O -nanorészecskéket *in situ* leválasztással (heterogén nukleáció) és fogótárcsás módszerrel (homogén nukleációs folyamatban képződött részecskék szuszpenzióját felhasználva) juttattam a TiO_2 -bevonat felületére. Előállítottam csak Cu- és csak Cu_2O -részecskéket tartalmazó, valamint Cu- és Cu_2O -részecskéket is tartalmazó bevonatokat. Az előállított mintákat jellemeztem UV-látható spektroszkópiai, elektronmikroszkópiai (HRTEM, FE-SEM) és por röntgendiffrakciós (XRD) módszerekkel. A minták fotoaktivitását színezék degradációs módszerrel jellemeztem látható és UV-fényű bevilágítás alkalmazásával, vizsgáltam milyen hatással van a fotoaktivításra a Cu- és Cu_2O -részecskék együttes jelenléte. Tanulmányoztam az alkalmazott modell színezékanyagok szerepét a fotodegradációs tesztekben, ehhez metilnarancs, metilénkék és rodamin 6G színezékeket hasonlítottam össze. A fotoaktivitás tesztek igazolták, hogy a Cu- és Cu_2O -részecskék aktívvá teszik a TiO_2 -ot látható fényben H_2O_2 ko-katalizátor jelenlétében, és bizonyos minták növelik a fotoaktivitást UV-fényben is.

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	1
2.	Irodalmi összefoglaló.....	2
2.1	A TiO_2 tulajdonságai.....	2
2.2	A TiO_2 fotoaktivitása	2
2.3	A TiO_2 adalékolása Cu- és Cu_2O -részecskékkel.....	4
2.4	Fotoaktív TiO_2 -bevonatok alkalmazási lehetőségei.....	7
2.5	A szol-gél eljárás.....	8
2.6	Bevonatok kialakítási lehetőségei.....	9
2.7	Fotokatalízis jellemzése színezékdegradációval	10
3.	Célkitűzés.....	13
4.	Kísérleti rész	14
4.1	Felhasznált anyagok, eszközök és műszerek	14
4.1.1	Vegyszerek.....	14
4.1.2	Eszközök, műszerek.....	14
4.2	Cu- és Cu_2O -részecskékkel adalékolt pórusos TiO_2 -, pórusos SiO_2 -bevonatok előállítása	15
4.2.1	Hordozók előkészítése.....	17
4.2.2	Kompakt szilika bevonat előállítására alkalmas prekursor szol	17
4.2.3	Pórusos szilika bevonat előállítására alkalmas prekursor szol.....	17
4.2.4	Pórusos TiO_2 -bevonat előállítására alkalmas prekursor szol.....	17
4.2.5	Bevonatok kialakítása „mártásos” technikával	18
4.2.6	Hőkezelés	18
4.2.7	Cu- és Cu_2O -részecskék előállítására alkalmas szintézis.....	19
4.2.8	Bevonatok adalékolása Cu_2O -részecskékkel <i>in situ</i> leválasztással.....	20
4.2.9	Bevonatok adalékolása Cu- és Cu_2O -részecskékkel „forgótárcsás” technika segítségével	20
4.3	UV-látható spektrofotometriás mérések	21
4.4	Röntgendiffrakciós mérések.....	22
4.5	Téremissziós pásztázó elektronmikroszkópos mérés (FE-SEM).....	23
4.6	Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos mérés (HRTEM)	23

4.7	Fotokatalitikus aktivitás mérése	24
5.	Eredmények	25
5.1	Minták jellemzése röntgendiffrakcióval	25
5.2	Az előállított bevonatok vizsgálata optikai spektroszkópai módszerrel	28
5.2.1	Szilika- és TiO_2 -bevonatok jellemzése	28
5.2.2	Cu- és Cu_2O -részecskékkel adalékolt bevonatok jellemzése	29
5.3	Minták jellemzése nagy felbontású transzmissziós elektron-mikroszkópiával	32
5.4	Minták jellemzése téremissziós pásztázó elektronmikroszkópiával	34
5.5	Fotokatalitikus aktivitás vizsgálatának eredményei	38
5.5.1	Modell színezékanyagok hatásának összehasonlítása fotodegradációs tesztekkel	38
5.5.2	<i>In situ</i> részecskeleválasztással előállított minták vizsgálatának eredményei	40
5.5.3	Forgótárcsás módszerrel előállított minták vizsgálatának eredményei	43
5.5.4	Cu- és/vagy Cu_2O -részecskékkel adalékolt bevonatok jellemzése optikai spektroszkópai módszerrel a színezékdegradációs mérés után	47
6.	Összefoglalás	49
	Függelék: vékonyréteg optikai modell alkalmazása	51
	Köszönetnyilvánítás	53
	Irodalomjegyzék	54

1. Bevezetés

Öntisztuló felületnek tekintjük azokat a felületeket, melyek képesek a rajtuk megkötődő szennyeződések, mikroorganizmusokat eltávolítani. Elsőként két német botanikus, Barthlott és Neinhuis vizsgáltak öntisztuló felületeket, mely során azt találták, hogy a lótosz leveléről az eső lemossa a rátapadt pollen szemcséket (*lótusz-effektus*). [1]

Az öntisztuló bevonatok esetében megkülönböztetnek két mechanizmust, mellyel a bevonat felületéről a szennyeződés eltűnik. Az egyik esetben a bevonat szuperhidrofób és vízlepergető tulajdonságú, a vízcseppek szinte egyáltalán nem nedvesítik a felületet, így az ilyen bevonaton megkötődő szilárd szennyezőket az esőzés során a vízcseppek magukkal ragadják, ezzel megtisztítva a felületet. A másik esetben az öntisztuló bevonatok fotokatalitikus hatásúak, így felületükön fény hatására kialakulnak reaktív töltéshordozók. A töltéshordozók és a belőlük kialakuló gyökök képesek redox reakciókon keresztül a megkötődött szerves szennyezőket elbontani. Fotokatalitikus aktivitást jellemzően a félvezető felületek mutatnak, köztük is kiemelkedő jelentőségűek a TiO_2 -bevonatok. [2]

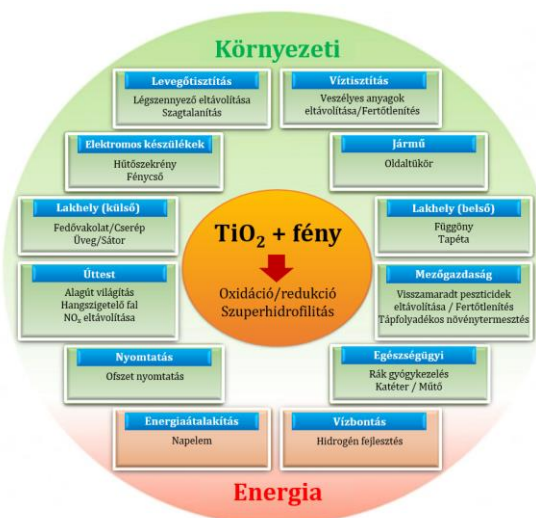
Kutatómunkám során – perspektivikusan – öntisztuló felületként is alkalmazható, Cu- és Cu_2O -nanorészecskékkel adalékolt TiO_2 -bevonatokat állítottam elő, és célom volt, hogy a kialakított fotokatalizátor-rendszerek a napsugárzás minél nagyobb tartományában alkalmazhatóak legyenek. A TiO_2 széles tiltott sávval rendelkező félvezető, csak az UV-fény hullámhossztartományán mutat aktivitást, ezért fontos feladat volt, hogy az aktivitást a látható fény hullámhossztartományára kiterjesszem. Ehhez olyan részecskékkel – félvezetővel, illetve fémmel – adalékoltam a TiO_2 -ot, melyek aktivitást mutatnak látható fényben, és a TiO_2 -dal való kölcsönhatás során eredményesen bontják a szennyezőket látható fényben is. A Cu_2O félvezetőnek keskenyebb a tiltott sávja, így a látható fény hullámhossztartományába tartozó fotonokat is el tudja nyelni. A Cu-részecskék esetében megfigyelhető a felületi plazmon rezonancia effektus a látható fény hullámhossztartományába eső sajátfrekvenciával történő gerjesztés során.

Az előállított bevonatok és a részecskék minőségéről műszeres vizsgálati módszerekkel (optikai spektroszkópia, elektronmikroszkópia, röntgendiffrakció) győződtem meg. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálatához látható és UV-fényű megvilágításnak tettem ki a mintákat, mely során modellanyagként alkalmazott színezékoldatok degradációját mértem.

2. Irodalmi összefoglaló

2.1 A TiO_2 tulajdonságai

A TiO_2 széles körű felhasználási lehetőségeinek köszönhetően már a múlt század hatvanas éveitől kezdve a kutatók érdeklődésének a középpontjában állt. Számos előnyös tulajdonsággal rendelkezik: nagy a kémiai és a fotokatalitikus stabilitása, viszonylag olcsó, könnyű előállítani és felhasználni, valamint a környezetre nem káros. Számos termékben megtalálható fehér pigmentként, a világ összes TiO_2 termelésének ez teszi ki a 70%-át. Többek között festékekben, műanyagokban, kerámiákban, gyógyszerekben és egyes kozmetikai termékekben használják fel. [3] Egyre szélesebb körben használják ki a TiO_2 fényindukált tulajdonságait, többek között a levegő- és víztisztításban, a mezőgazdaságban, a nyomtatásban, vagy akár energiatermelésben. Konkrét megvalósítási példákat tartalmaz a 1. ábra.



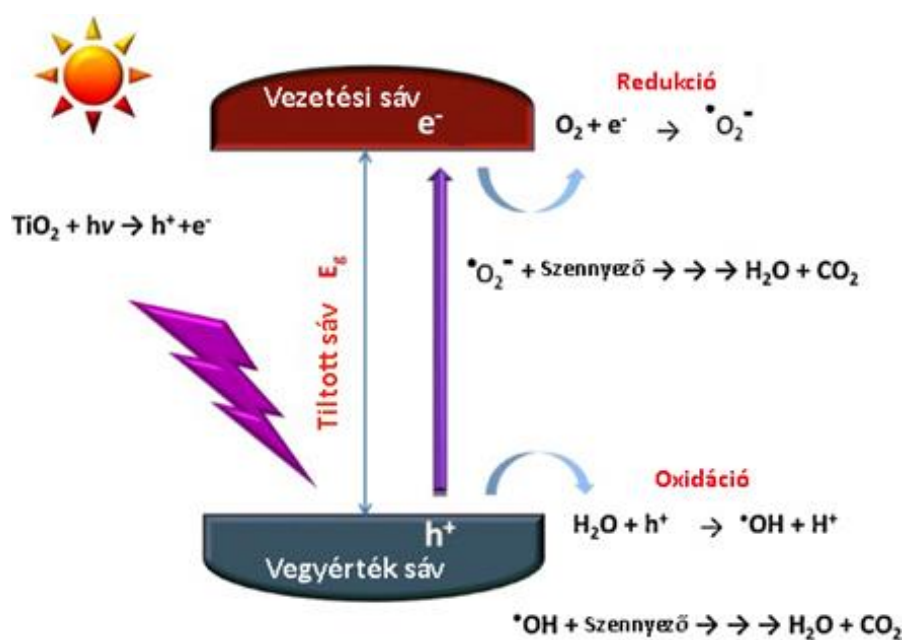
1. ábra: A TiO_2 fényindukált felhasználási lehetőségei [4]

A közelmúltban végzett kutatások alapján a nanorészecskék rendelkezhetnek toxicitással és aggályok merültek fel a részecskék nagymértékű expozíciójával kapcsolatban, melyek hosszútávon képesek akumulálódni a szervezetben és káros hatást fejthetnek ki (pl. oxidatív stresszt a sejtekben). Az Európai Unió 2022-ben betiltotta a TiO_2 -nanorészecskék felhasználását élelmiszerekben (E171 adalékanyag). [5] Azonban, nem merültek fel aggályok a TiO_2 egyéb alkalmazását tekintve (pl. kozmetikumok [6]) és többek között a vékony bevonatként való alkalmazása továbbra is biztonságosnak tekinthető, például víz- és levegőtisztításban. [3]

2.2 A TiO_2 fotoaktivitása

A TiO_2 *n*-típusú félvezető, amely fotokatalitikus aktivitást mutat UV-fényben. A vezetési sáv (*valence band*, VB) legalsó és a vegyérték sáv (*conduction band*, CB) legfelső pontjának a különbségével egyenlő a tiltott sáv szélessége, mely a TiO_2 esetében viszonylag széles (anatáz forma: 3,20 eV). A tiltott

sáv energiáját meghaladó energiájú fotonok energiáját hasznosítva a TiO_2 elektronjai (e^-) a vegyérték sávból a vezetési sávba kerülnek, így „lyukakat” (h^+) hagyva maguk után (2. ábra). Ez az energiatartomány a 380-390 nm-nél kisebb hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást jelenti. Az elnyelt UV-foton energiájának hatására létrejött fotogerjesztett töltéshordozók képesek reakcióba lépni további molekulákkal, gyökökkel. A „lyukak” és elektronok a TiO_2 felületére diffundálnak, ahol redox reakciókban vehetnek részt a felületen megkötött vagy ahhoz közeli molekulákkal: a „lyukak” oxidációs reakciókban vesznek részt, így képesek reagálni az adszorbeált víz molekulákkal, hidroxil-gyököket képezve, míg az elektronok redukációs reakciókban vesznek részt, a levegőben lévő oxigénnel képeznek szuperoxid-gyököket. Az így kialakult gyökök további redox reakciókban vehetnek részt, így a teljes folyamat akár szerves vegyületek degradációjához vezethet. [4]



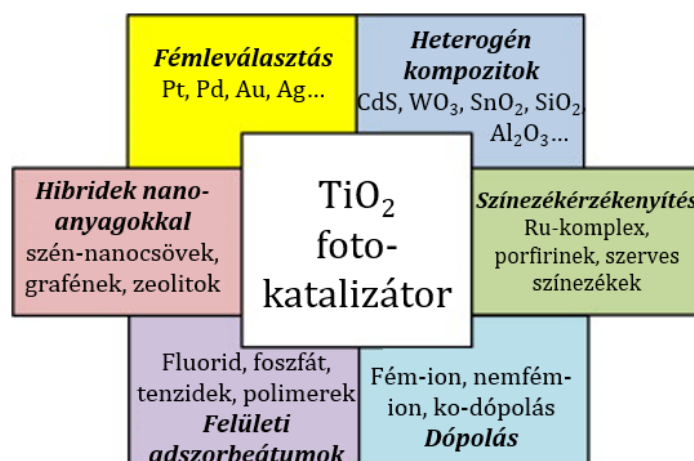
2. ábra: A fotogerjesztett töltéshordozók létrejöttének és további redox reakcióinak vázlatos rajza [2]

A TiO_2 nagy tiltott sáv energiával rendelkezik, így a napsugárzás energiájának csak kis részét, mindössze nagyjából 5%-át tudja hasznosítani. [7] Gyakorlati felhasználásának szempontjából az lenne a legjobb, ha ez minél nagyobb hullámhossztartományon tudna megvalósulni.

A TiO_2 több polimorf módosulattal is rendelkezik, ezek közül a természetben megtalálható az anatáz (tetragonális kristályrács), a rutil (tetragonális kristályrács) és a brookit (ortorombos kristályrács) forma, mint kísérő ásvány. [8] Ezek közül a rutil forma stabilis, míg az anatáz és a brookit metastabil. Megfelelő hőmérsékleten a metastabil formák irreverzibilisen a stabil rutillá alakulnak át. [7] A különböző polimorf módosulatok eltérő tiltott sáv energiával rendelkeznek (anatáz: 3,20 eV, rutil: 3,02 eV, brookit: 2,96 eV). Kutatások igazolták, mind az anatáz, mind a rutil forma fotokatalitikus aktivitását, általában az anatáz forma mutat magasabb fotoaktivitást, melynek több oka is lehet (pl. több oxigénvakancia van felületén). [7], [9]

2.3 A TiO_2 adalékolása Cu- és Cu_2O -részecskékkel

Fontos kutatási irány a fentiek szerint a fotoaktivitás hullámhossztartományának kiszélesítése, elsősorban a látható fény tartományára. Ennek a kihívásnak lehetséges megoldása lehet – a teljesség igénye nélkül – a színezékképzékesítés, az adalékolás (például átmeneti fém kationokkal, nemesfémekkel, félfémekkel, bizonyos anionokkal), a társítás más félvezetőkkel (3. ábra). [4], [10] Az adalékoló anyagokkal kapcsolatban fontos, hogy ne legyenek toxikusak, legyenek stabilak nagy reaktivitású részecskéket tartalmazó vizes oldatban, ne fotokorrodeálódjanak és gazdaságosan alkalmazhatóak legyenek. [11]

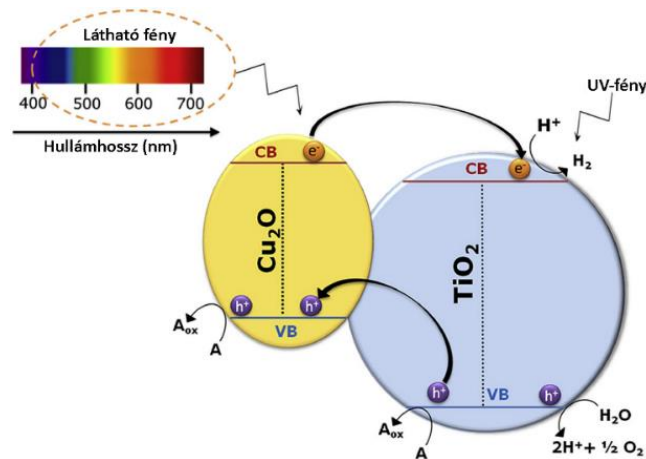


3. ábra: TiO_2 adalékolási lehetőségeinek vázlatos bemutatása [12]

A félvezetőkkel való adalékolás során a TiO_2 tiltott sávjánál keskenyebb tiltott sávú félvezetőt célszerű választani, mivel az abban felgerjesztett elektronok a TiO_2 vezetési sávjába kerülve eredményesebben fejtik ki hatásukat már látható fényben is. Ilyen anyag lehet többek között a Cu_2O és a CuO , melyek közül a Cu_2O -részecskékkel történő adalékolást fogom bemutatni részletesebben.

A Cu_2O *p*-típusú félvezető fémoxid, mely direkt tiltott sávval ($\sim 2,0\text{--}2,2$ eV) rendelkezik és a látható fény hullámhossztartományába ($\sim 560\text{--}620$ nm) eső elektromágneses sugárzás energiáját is tudja hasznosítani, valamint a vegyérték és vezetési sávja is feljebb helyezkedik el a TiO_2 azonos sávjaihoz képest. Látható fényű bevilágítás hatására egy $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -rendszerben csak a Cu_2O -ban tudnak az elektronok a vegyérték sávból a vezetési sávba kerülni, melyek ezután a TiO_2 vezetési sávjára haladnak tovább, így aktívvá válik a TiO_2 is, tehát például bekövetkezhet a felületen megkötődött szerves anyagok degradációja (4. ábra). [13], [14], [15]

Ha a rendszert olyan bevilágításnak tesszük ki, amely UV- és látható tartományba eső fotonokat is tartalmaz (ami igaz a napfényre is), akkor mindkét félvezetőben létrejönnek fotogerjesztett töltéshordozók, a Cu_2O vezetési sávjából ugyanúgy a TiO_2 vezetési sávjára kerülnek át az elektronok, de ebben az esetben a „lyukak” a TiO_2 vegyérték sávjából képesek a Cu_2O vegyérték sávjára távozni. A töltésszeparáció – mely az eredményes fotokatalitikus hatás feltétele – mindkét esetben megvalósul, továbbá ez növeli a töltéshordozók élettartamát és a fotokatalitikus aktivitást is. [13], [15]



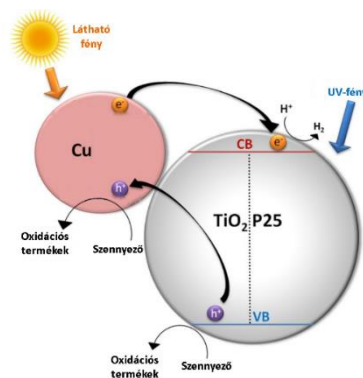
4. ábra: TiO₂/Cu₂O kompozit fotoaktivitásának mechanizmusa [16]

A CuO is *p*-típusú félvezető fémoxid, melynek a Cu₂O-nál is keskenyebb tiltott sávja van (~1,2-1,5 eV). A CuO vezetési sávja a TiO₂ vezetési sávja alatt, míg a vegyérték sávja a TiO₂ vegyérték sávja felett helyezkedik el, így UV-fényű fotogerjesztés során a TiO₂-ban létrejövő töltéshordozók a CuO-ra vándorolnak, mivel ez a termodinamikailag kedvezményezett irány. Tehát a TiO₂-CuO kompozit rendszer esetében látható fényben csak a CuO mutat fotoaktivitást, de az ideális az lenne, ha a TiO₂-ot is aktívvá tenné. Ennek a gyakorlati megvalósítása további adalékolással lehetséges. [17], [18]

A fém részecskékkel való adalékolás során többféle mechanizmus is segíthet a TiO₂-ot látható fényben aktívvá tenni, többek között: felületi plazmonrezonancia-effektus, új energiaszintek beépülése, egyenirányító gát (*gap state*) létrehozása a TiO₂ vegyérték sávjával. [19]

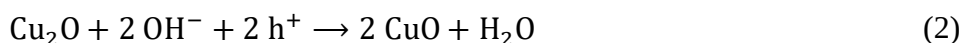
Ezek közül a Cu esetében a felületi plazmonrezonancia-effektus teszi lehetővé a 400 nm-nél nagyobb hullámhosszú elektromágneses sugárzás elnyelését. [20] A felületi plazmonrezonancia-effektus elektromágneses sugárzás hatására jön létre, mely során a részecske vezetési elektronjai együttesen oszcillálnak, vagyis a részecske sajátfrekvenciájához közeli frekvenciájú (Cu-részecskék esetében nagyjából 450 nm) elektromágneses sugárzás képes létrehozni a részecske körül olyan elektronfelhőt, mely előre és hátra rezeg az iontörzsekhez képest.

A Cu-részecskékkel adalékolt rendszerek azonban sok esetben nemcsak a 450 nm-es bevilágítás hatására mutatnak fotoaktivitást, hanem a látható fény hullámhossztartományát is képesek hasznosítani, amely azzal magyarázható, hogy az aggregálódott Cu-részecskék szélesítik a plazmonrezonanciához szükséges frekvencia tartományát. [21] A létrejött gerjesztett elektronok képesek a TiO₂ vezetési sávjára kerülni, mellyel a félvezető is aktívvá válik látható fényben (5. ábra). A TiO₂/Cu rendszerek is képesek látható fényben, hatékonyan szerves anyagokat degradálni [22], [23], [24] és hidrogént fejleszteni [20], [21], [24]. Ha UV- és látható tartományba eső fénynek tesszük ki a TiO₂/Cu-rendszert, akkor a TiO₂-ban létrejött „lyukak” a rézre migrálnak, az elektronok pedig ugyanúgy a TiO₂ vezetési sávjára kerülnek. Így biztosított a töltésszeparáció is, mindkét esetben. [20]



5. ábra: TiO₂/Cu kompozit fotoaktivitásának mechanizmusa [20]

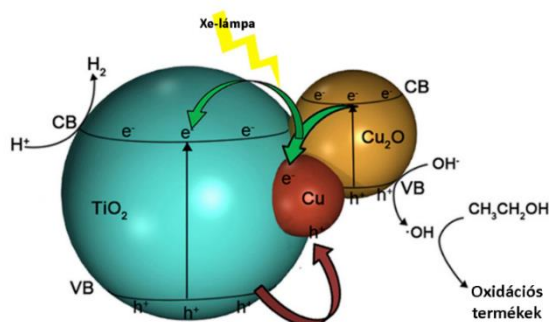
A Cu₂O fotokatalizátorként való alkalmazása során lejátszódhat fotokorrózió is, melynek hatására önredukció (1) és önoxidáció (2) is megtörténhet (diszproporcionálódás):



A jelenség rontja a Cu₂O fotoaktivitását, így ennek a problémának a megoldására különböző megoldási javaslatokat dolgoztak ki, melyek a részecskék morfológiájának, méretének és a reakciókörülményeknek a kontrollálásától várnak kedvezőbb eredményeket. [25]

Aguirre és munkatársai szerint a TiO₂ hatásosan megvédi a Cu₂O-t az önredukciótól, nem tudtak réz(0)-részecskéket kimutatni az UV-látható fényű fotokatalízis tesztek után. [26]

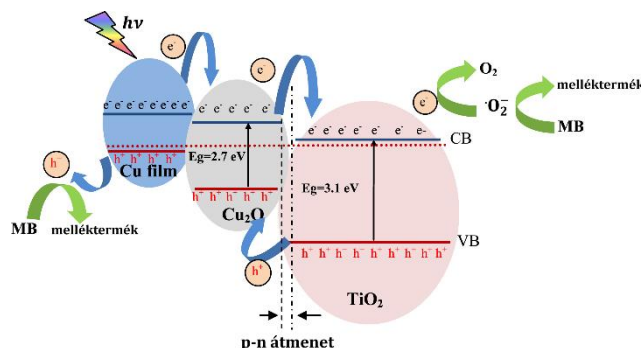
Azonban, Xi és munkatársai azt tapasztalták, keletkeznek Cu-részecskék UV- és látható fényű bevilágítás hatására, de eredményeik szerint ez a folyamat jelentősen növelte a fotoaktivitást, előnyösnek bizonyult, ha nemcsak a Cu₂O, hanem a Cu₂O és a Cu is jelen van a TiO₂ felületén. Ebben a rendszerben a Cu-részecskék elektron-transzferhídként működnek, vagyis a Cu₂O vezetési sávjában felhalmozódó elektronok először a rézre kerülnek, majd onnan távozva, a TiO₂ vezetési sávjára. (6. ábra) Ezzel megnövekszik a töltéshordozó élettartama és a rekombinációs sebesség is csökken. [27]



6. ábra: TiO₂/Cu+Cu₂O kompozit fotoaktivitásának lehetséges mechanizmusa [27]

Rekeb és munkatársai is úgy találták, hogy a Cu- és Cu₂O-részecskéket együttesen tartalmazó TiO₂ minták sokkal hatékonyabban bontották a modell színezékanyagot látható fényben, mint csak a Cu- vagy a csak Cu₂O-részecskéket tartalmazó minták. Ebben az esetben a Cu-részecskéken a felületi

plazmonrezonancia-effektusa miatt létrejönnek fotogerjesztett elektronok, melyek a Schottky-gátat kihasználva a Cu_2O -részecskékre tudnak vándorolni. A Cu_2O -részecskék is tudnak gerjesztődni látható fényben, ami a korábban ismertetett módon képes aktívvá tenni a TiO_2 -ot. Tehát, ebben az esetben a rendszer hatékonyabban tudja a töltésszeparációt megvalósítani, mint ha csak Cu- vagy csak Cu_2O -részecskét tartalmazna a TiO_2 (7. ábra). [28]

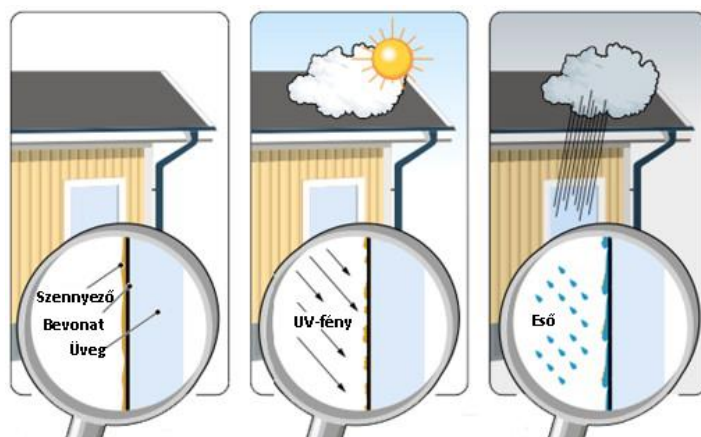


7. ábra: $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ kompozit fotoaktivitásának lehetséges mechanizmusa [28]

2.4 Fotoaktív TiO_2 -bevonatok alkalmazási lehetőségei

A TiO_2 általános alkalmazási lehetőséget már bemutattam korábban (2.1 fejezet), ebben a fejezetben szeretném a vékony bevonatként való felhasználási lehetőségeket ismertetni, amelyek a fotoaktív tulajdonságán alapulnak, például antibakteriális, antimikrobális és öntisztuló felületek beltéri és kültéri alkalmazásokban, szennyvíztisztításban. Ezek közül az öntisztuló bevonatokra szeretnék részletesen kitérni.

A TiO_2 -tartalmú öntisztuló bevonatokat különböző alkalmazási célokkal alakítanak ki üvegen, textilen, műanyaghordozókon. Az üveghordozón kialakított bevonatok (pl. ablaküveg, világítótest búrá) esetében az üvegre rakódott szerves szennyezőket a fotogerjesztett töltéshordozók és a belőlük képződött reaktív gyökök elbontják. Ezt a folyamatot az esőzés is segítheti a szilárd szennyező anyagok eltávolításával a felületről (8. ábra). [2]



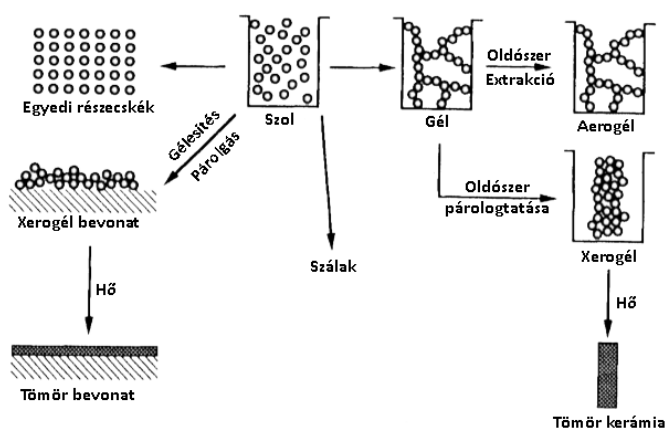
8. ábra: Öntisztuló ablaküveg sematikus rajza [29]

TiO₂-nanorészecskéket alkalmaznak festékek és fedővakolatok adalékanyagaként is, például a Dubaiban található krikett stadion teteje és a római *Misericordia* templom fala TiO₂-tartalmú fedővakolattal rendelkezik, melyek nemcsak az épületeket tartják tisztán, hanem kimutatható mértékben a levegőt is tisztítják. [30]

A TiO₂-bevonatok nemcsak öntisztuló, hanem antibakteriális hatásúak is lehetnek. [31] Az elnyelt fotonok energiájának hasznosításából keletkező reaktív gyökök megtámadják a felülettel érintkező baktériumok sejtfalát, mely sejthalálhoz vezet. Az ilyen bevonatok víztisztításban, egészségügyi és lakossági területen is alkalmazhatók. [32] A réz- és réz-oxid-részecskéknél ismert az antimikrobiális hatása, mely nanorészecskés bevonatok kialakítása során is jól mérhető. [33]

2.5 A szol-gél eljárás

Vékony TiO₂-bevonatokat különböző módszerekkel állíthatunk elő, melyek közé tartozik a nedves kolloidkémiai szol-gél eljárás. Az eljárás nagyon változatos rendszerek kialakítását teszi lehetővé, többek között aerogéleket, egyedi részecskéket, tömör filmeket és akár tömör kerámiákat is lehet így kialakítani (9. ábra). A bevonatok előállítása három fő lépésből áll: először a folyékony közegű prekursor szolt készítenek el, ezt követi a szolból való bevonatképzés egy hordozó felületére, így kialakul egy gélfilm, ezt szárítják, melyet követhetnek még utókezelési lépések. [34]



9. ábra: Szol-gél eljárással előállítható rendszerek [34]

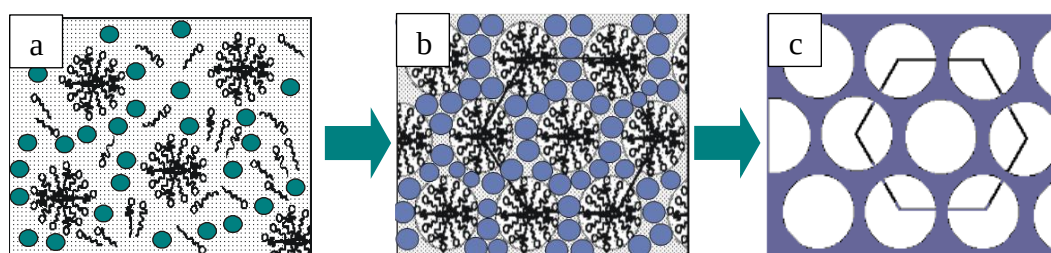
A prekursor szol készítése többféle eljárással is történhet, jellemző módszer a kontrollált hidrolízis. Ehhez első lépésben a kiindulási anyag oldódása – jellemzően alkohol (pl. etanol) közegben –, majd kis mennyiségű víz hozzáadásával a hidrolízise történik meg. A hidrolízist savval (pl. sósav) vagy bázissal (pl. ammónia vizes oldata) lehet katalizálni, melytől függően eltérő szerkezetű gél fog keletkezni, majd ezt követően polikondenzációs reakció történik. [34]

Többféle bevonatképzési módszerrel lehet a szolt a hordozóra juttatni attól függően, milyen felhasználási céllal készítik. Vékony bevonatok előállításához jól használható eljárás a mártásos és a

forgótárcsás módszer. A szárítás – melyet sok esetben hőkezelés követ – fontos lépés, ekkor távozik a diszperziós közeg a rendszerből és befejeződnék a kondenzációs folyamatok, azaz stabil, kémiai térháló alakul ki. [34]

A szol-gél eljárással elő lehet állítani pórusos rendszereket is, templát anyag segítségével. A templát anyag lehet kemény, lágy és kolloidális, melyekkel különböző pórusszerkezetű rendszereket lehet készíteni. Ezek közül a kísérleti munkámban a lágy templát anyagok közé tartozó blokk kopolimereket alkalmaztam, így ennek a mechanizmusát mutatom be részletesen.

A folyamat elején a blokk kopolimer molekulák a prekursor szolban micellákat képeznek (10. ábra, a), majd a diszperziós közeg elpárolgásával a szerves anyagú kolloidrészecskék a micellák között felhalmozódnak és a diszperziós közeg további párolgása során kvázi megszilárdul a rendszer, kialakul a liogél-bevonat (10. ábra, b). Ezután a templát eltávolítása következik, mely többnyire hőkezelést jelent, ennek hatására távozik a maradék oldószer és a szerves templát anyag is. A kialakult rendszerben a szerves anyagú kolloidrészecskékből lesz a vázszerkezet, és a templát helyén a pórusok (10. ábra, c). [35]

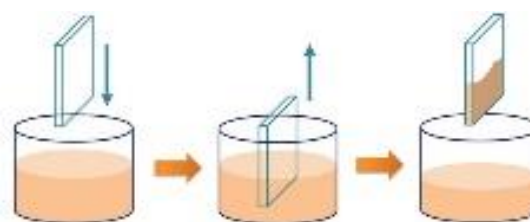


10. ábra: Szol-gél módszer lágy templát alkalmazásával: a blokk kopolimer molekulák micellaképzése (a), liogél kialakulása (b), a kialakult vázszerkezet és a pórusok (c) [36]

2.6 Bevonatok kialakítási lehetőségei

A bevonatok kialakítási lehetőségei közül viszonylag egyszerűen és hatékonyan kivitelezhető a mártásos (*dip-coating*) és a forgótárcsás módszer (*spin-coating*). Mindkét esetben fontos az, hogy a prekursor szol tökéletesen nedvesítse a hordozót.

A mártásos eljárás során a hordozót kontrollált sebességgel a prekursor szolba merítik, majd ugyanúgy kontrollált sebességgel kiemelik (általában a folyadékfelszínre merőlegesen) (11. ábra).



11. ábra: A mártásos eljárás lépései [37]

A prekursor szolból kialakítható filmréteg vastagságát elsősorban a réteghúzási sebesség határozza meg a *Landau-Levich*-egyenlet (3) szerint. Ahol h a hordozón kialakult tiszta folyadék filmjének vastagsága, η a folyadék dinamikai viszkozitása, v a réteghúzás sebessége, γ_{LG} a folyadék-gőz határfelület felületi feszültsége, ρ a folyadék sűrűsége és g a nehézségi gyorsulás. [34]

$$h = 0,94 \frac{(\eta v)^{\frac{2}{3}}}{\gamma_{LG}^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \quad (3)$$

A forgótárcsás módszer esetében a hordozót egy forgó elemre helyezik, erre rácseppentik a prekursor szolt, amely a centrifugális erő hatására sugárirányban szétterül és folyadékfilmet képez (12. ábra).



12. ábra: A forgótárcsás módszer lépései [37]

A bevonat tulajdonságait legegyszerűbben a fordulatszámmal és a bevonatképzési idővel lehet befolyásolni. A kialakuló folyadékfilm vastagságát (h) adja meg az alábbi egyenlet (4) (*Emslie, Bonner, Peck*), melyben h_0 a kezdeti rétegvastagság, ρ a folyadék sűrűsége, ω a fordulatszám, t a bevonat kialakításához használt idő és η a folyadék dinamikai viszkozitása. [34]

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 \frac{t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (4)$$

2.7 Fotokatalízis jellemzése színezékdegradációval

A fotokatalitikus tulajdonságot lehet jellemezni különböző modellanyagok degradációjával, ilyenek lehetnek többek között a gyógyszerhatóanyagok, a színezékek, a kőolaj, valamint a növényvédőszer komponensei. [38]

A lehetőségek közül a színezék fotodegradációs méréseket ismertettem, mely során a színezék mennyiségének változását követik nyomon a bevilágítási idő függvényében. A színezékek degradációját szemmel is jól lehet követni, mivel az oldat elszíntelenedésével jár a folyamat és a vizsgálat egyszerűen mérhető UV-látható spektrofotométerrel. A színezékekre jellemző abszorbanca csúcs(ok) csökkenésével jellemezhető a degradáció hatására bekövetkező koncentráció csökkenés. Irodalmi források alapján a TiO_2 -fotokatalízissel végzett degradáció során a legtöbb szerves színezék teljesen mineralizálódik, azaz széndioxid és víz keletkezik belőle. [39], [40], [41]

A TiO₂ UV-fényben hatékonyan képes lebontani szerves színezékeket, a létrejövő fotogerjesztett töltéshordozók reaktív gyököket képeznek az adszorbeált vízzel és a jelenlévő oxigénnel. A reaktív gyökök pedig reakcióba tudnak lépni a színezék molekulával az alábbiak szerint:

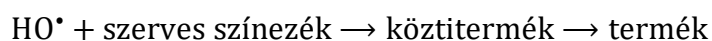
Fotogerjesztett töltéshordozók létrejötte:



Reaktív gyökök létrejötte:



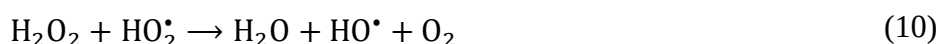
Színezék degradációjának lehetséges általános mechanizmusa [42], [43], [44]:



A Cu- és Cu₂O-részecskékkel adalékolt TiO₂ látható fényben mutatott fotoaktivitásának mérése során gyakran alkalmazzák a H₂O₂-ot segédanyagként, a bomlási folyamatok felgyorsítására. [39], [40]

A H₂O₂-nak kettős hatása figyelhető meg a rendszerben. Egyrészt az elektromágneses sugárzás energiájának ($\lambda < 300$ nm) hatására hidroxil-gyökök keletkeznek, amely részt vesz a színezék degradációs reakciókban, másrészt lassítja az elektron-„lyuk” rekombinációt, ugyanis a H₂O₂ molekula reakcióba lép a töltéshordozókkal. A mechanizmus az alábbi egyenletek alapján történik [42]:

Hidroxil-gyökök keletkezése:



Elektron-„lyuk” rekombináció csökkentése:



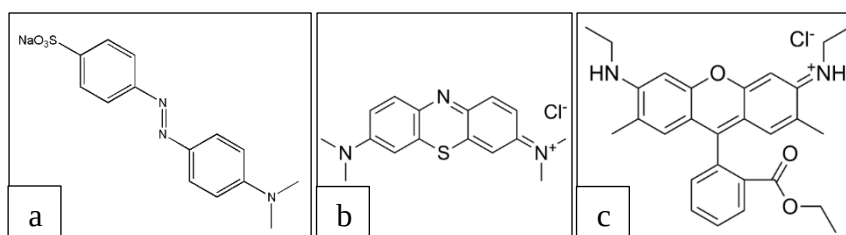
Színezék degradációja:



Kísérleti munkám során metilnarancs, metilénkék és rodamin 6G színezéket alkalmaztam szerves modellanyagként. Mindhárom gyakran alkalmazzák ilyen célokra, mivel kémiaiilag stabil, olcsó és hozzáférhető színezékek. A metilnarancs (13. ábra, a) egy vízzel oldható, anionos azo-színezék, melyet széleskörűen alkalmaznak a nyomda-, a textil- és az élelmiszeriparban, valamint analitikai célokra titrimetriás méréseknél. Vizes oldatának kettő abszorbancia csúcsa van az UV-látható spektrumon. [45], [46]

A metilénkék (13. ábra, b) kationos fenotiazin származék, mely karcinogén szennyező, jelentős mértékben károsíthatja a vízi élővilágot. Az iparban színezékként, élelmiszeripari teszterként és analitikai indikátorként is alkalmazzák. A színezék szilárd formában zöldes kristályos anyag, vizes oldatban pedig kék színű. Egy abszorbancia csúcsa van a látható spektrumon, melyhez egy váll is tartozik, ez utóbbi a dimer, trimer forma jelenlétére utal. [47], [48]

A rodamin 6G (13. ábra, c) a fluoreszcens rodamin színezékcsoportba tartozó kationos színezék. Elsősorban a fluoreszcencia jelenségét kihasználó analitikai vizsgálatok során alkalmazzák (pl. fluoreszcens mikroszkópia), de elterjedt a festéklézerként való felhasználása is. A látható tartományban van egy abszorbancia csúcsa, melynek van egy válla, ez a dimer formájához tartozik. [49], [50]



13. ábra: A metilnarancs (a), a metilénkék (b) és a rodamin 6G (c) molekulaszervezete

3. Célkitűzés

Kutatómunkám célja a napsugárzás minél nagyobb hullámhossztartományán fotoaktivitást mutató TiO_2 -bevonatok előállítása. Az irodalmi források alapján ezt Cu- és Cu_2O -részecskék adalékolásával szeretném elérni.

A vizsgálathoz üveghordozón alakítok ki mezopórusos TiO_2 -bevonatokat, szol-gél eljárással, lágy templát módszerrel, blokk kopolimerrel. Az adalékoláshoz a Cu- és Cu_2O -részecskéket Cu^{2+} -iontartalmú reagensekből állítom elő. A részecskéket *in situ* leválasztással (heterogén nukleáció) és forgótárcsás módszerrel (homogén nukleációs folyamatban keletkezett részecskék szuszpenzióját felhasználva) juttatom a felületre.

Az előállított bevonatokat UV-látható spektroszkópiai módszerrel jellemzem. A mintákat elektronmikroszkópiás, az adalékoló részecskéket por röntgendiffrakciós módszerrel jellemzem. A fotokatalitikus aktivitást színezék degradációs méréssel vizsgálom. A fotoaktivitás növelése érdekében a látható fényű megvilágítás során minden esetben H_2O_2 -olt oldok fel a színezékek oldatában.

Céлом részletesen tanulmányozni a kialakított bevonatok fotoaktivitását látható fényben, valamint UV-fényben is vizsgálni kívánom a Cu- és/vagy Cu_2O -részecskék jelenlétének a hatását. Ezeket a vizsgálatokat színezék fotodegradációs mérésekkel végzem, különböző modellanyagokat alkalmazva.

Céлом vizsgálni, hogy a Cu, a Cu_2O vagy pedig ezek keveréke milyen mértékben növeli a TiO_2 fotoaktivitását, és ezt milyen körülmények befolyásolják (pl. részecskék tulajdonságai, adalékolás módja).

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok, eszközök és műszerek

4.1.1 Vegyszerek

- Tetraetil-ortoszilikát (>99% for analysis, Reanal)
- Ti-izopropoxid (>98% for analysis, Reanal)
- Pluronic P123 (nemionos felületaktív anyag, PE-PP-PEO triblokk kopolimer, átlagos móltömeg: 5800 Da, >99% for analysis, Sigma-Aldrich)
- Réz(II)-acetát monohidrát (>98%, Reanal)
- Etanol (>99,7% for analysis, Reanal)
- Izopropanol (>99,7% for analysis, Reanal)
- Acetil-aceton (pentán-2,4-dion, >99%, Reanal)
- Sósav-oldat (37% for analysis, Reanal)
- 10%-os kénsav oldat (hígítással, 96%, Reanal)
- L-aszkorbinsav (>99%, Sigma-Aldrich)
- 30%-os hidrogén-peroxid (Lach-Ner)
- Nátrium-hidroxid (>99%, Reanal)
- Metilnarancs színezék (>99%, Reanal)
- Metilénkék színezék (>99%, Sigma Aldrich)
- Rodamin 6G színezék (~95%, Sigma Aldrich)
- Ultratiszta desztillált víz (Adrona Integrity+ víztisztító berendezéssel (14. ábra) tisztított desztillált víz, fajlagos ellenállás: 18,2 MΩcm)
- Desztillált víz
- Ultra mosogatópor (Florin)

4.1.2 Eszközök, műszerek

- Mikroszkóp tárgylemezek (nátronüveg, 76×26×1 mm, Thermo Scientific, Menzel Gläser)
- Szilícium lap (Siegert, (100), *p*-type, prime grade)
- Optikai üveg küvetta (Hellma Analytics, 6030 OG, High Precision Cell, 10×10 mm)
- Mérőhengerek, főzőpoharak, pipetták, vasmag
- Fűthető mágneses keverő
- Üvegágó, csipesz, papírvatta, papírcsipeszek
- Petri-csészék, kristályosító csészék, óraüvegek

- UV-A fényű reflektor lámpa (Phillips CLEO HPA 400 S, 400 W, emissziós maximum: 365 nm, intenzitás körülbelül 30 cm minta – izzó távolságban mérve: $47,1 \text{ mW cm}^{-2}$)
- Halogén lámpa (Life Light LED, 48 W, E27)
- Réteghúzó berendezés (Plósz Mérnökiroda Kft., Budapest)
- Spin-coater (Specialty Coating Systems 6800 Spin Coater Series)
- Kemence (Nabertherm Controller B 170, Nabertherm B 180)
- Szárítószekrény (Mettler Basic UNB 100)
- Inkubálószekrény (Pol-Eko-Aparatura Cooled Incubator STD ILW 115)
- Centrifuga (Hermle Z 36 K)
- Ultrahang fürdő (Elma S 15 H Elmasonic)
- UV-látható spektrofotométer (Hanon i9, Analytic Jena Specord 200–0318)
- Téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp (Field Emission Scanning Electron Microscope, Zeiss Leo 1540XB FE-SEM)
- Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóp (High Resolution Transmission Electron Microscope, 300 kV JEOL 3010 HRTEM)
- Röntgen diffraktométer (X-ray Diffractometer, Philips PANalytical X'pert Pro, Cu-K α radiation)



14. ábra: Adrona Integrity+ víztisztító készülék

4.2 Cu- és Cu₂O-részecskékkel adalékolt pórusos TiO₂-, pórusos SiO₂-bevonatok előállítása

A kísérleti munkám során üveghordozón állítottam elő bevonatokat szol-gél eljárással. Ehhez első lépésben előállítottam prekursor szolokat, majd az üveghordozók tisztítása után mártásos módszerrel alakítottam ki bevonatokat, melyeket ezután hőkezelttem. A pórusos bevonatokat „lágyméplát” módszerrel, Pluronic P123 adalékanyag segítségével alakítottam ki. A pórusos SiO₂-(pSiO₂-) bevonatokat az üveghordozón, a pórusos TiO₂-bevonatokat kompakt szilika-(kSiO₂-) bevonatokon alakítottam ki. A

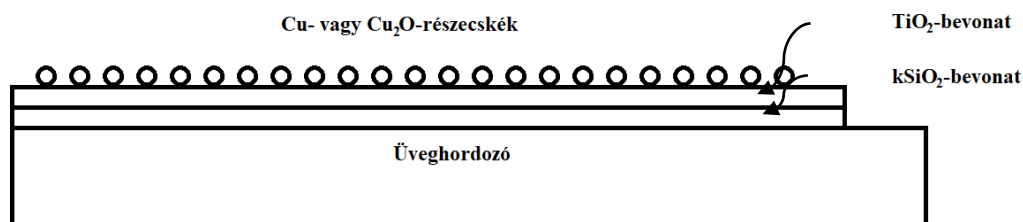
kSiO₂-bevonat célja, hogy megakadályozza a Na-ionok diffúzióját az üveghordozóból a rétegbe, mely nagyobb hőmérsékleten (néhány száz °C-on) válik jelentőssé. Így a minták hőkezelése során nagy mennyiségű Na-ion kerülne a TiO₂-bevonatba, amennyiben nem alkalmaznánk védőbevonatot, ez pedig jelentősen csökkentené a TiO₂ fotoaktivitását. [51], [52] A kétrétegű minták esetében először kialakítottam a kSiO₂-bevonatot mártásos módszerrel, hőkezelttem, majd réteghúzással felvittem a TiO₂-bevonatot, melyet egy újabb hőkezelési lépés következett. A pSiO₂-bevonatokat csak a fotodegradációs mérések során alkalmaztam referencia rendszerekként (melyek nem tartalmaztak TiO₂-ot).

A TiO₂-bevonatot Cu- és/vagy Cu₂O-részecskékkel adalékoltam, melyeket redukációs módszerrel állítottam elő, különböző körülmények között (pH, termosztálás hőmérséklete). Az adalékolást az *in situ* részecskeleválasztással (4.2.8 fejezet) és forgótárcsás módszerrel (4.2.9 fejezet), *spin-coater* berendezéssel végeztem. Az *in situ* leválasztás során az adalékolni kívánt mintát merőlegesen a reakciótérbe helyeztem és a reakcióidő letelte után eltávolítottam onnan. A forgótárcsás módszer esetében *spin-coater* berendezéssel terítettem a már egy előzetes lépésben szintetizált részecskéket az adalékolni kívánt minta felületére.

Az 1. táblázat a vizsgált mintákat, a 15. ábra pedig a vizsgált minták vázlatos rajzát mutatja be. Az *in* rövidítés jelöli az *in situ* részecskeleválasztást, a *spin* pedig a *spin coater* berendezéssel, forgótárcsás módszerrel végzett adalékolást. A mosási lépés előtt alkalmazott egynapos várakozási időt is feltüntettem, minden egyéb esetben a reakcióidő letelte után tisztítottam meg a részecskéket. A szintézist 3-as és 11-as pH-ra állítottam be, melyeket rendre a pH 3 és pH 11 jelöl. A termosztálást pedig vagy szobahőmérsékleten vagy 35°C-on végeztem, ezeket rendre az RT (room temperature) és a 35 °C jelöli. A keverék jelölés a 35 °C-on termosztálva előállított Cu- és Cu₂O-részecskék 1:1 térfogatarányú szuszpenzióját jelenti.

1. táblázat: A vizsgált minták és jelölésük

<i>Minta</i>	<i>Adalékolás módja</i>	<i>Jelölés</i>
kSiO ₂ / TiO ₂ / Cu ₂ O	<i>in situ</i>	kSiO ₂ / TiO ₂ / Cu ₂ O (in)
pSiO ₂ / Cu ₂ O	<i>in situ</i>	pSiO ₂ / Cu ₂ O (in)
kSiO ₂ / TiO ₂ / Cu + Cu ₂ O	forgótárcsás	kSiO ₂ / TiO ₂ /Cu+ Cu ₂ O (spin, RT, pH 3, azonnal)
kSiO ₂ / TiO ₂ / Cu	forgótárcsás	kSiO ₂ / TiO ₂ /Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap)
kSiO ₂ / TiO ₂ /Cu	forgótárcsás	kSiO ₂ / TiO ₂ /Cu (spin, 35 °C, pH 3)
kSiO ₂ / TiO ₂ / Cu ₂ O	forgótárcsás	kSiO ₂ / TiO ₂ /Cu ₂ O (spin, 35 °C, pH 11)
kSiO ₂ / TiO ₂ / Cu + Cu ₂ O	forgótárcsás	kSiO ₂ / TiO ₂ /Cu+Cu ₂ O (spin, 35 °C, keverék)
pSiO ₂ / Cu ₂ O	forgótárcsás	pSiO ₂ /Cu ₂ O (spin, 35 °C, pH 11)



15. ábra: Minták vázlatos rajza

4.2.1 Hordozók előkészítése

Az üveghordozók mikroszkóp tárgylemezek voltak, melyeket üvegágó eszközzel feleztem meg. Az üveglapok előkészítéséhez alapos mosási eljárás szükséges, mely során a hordozókat végig csipesszel fogtam. Először 5 vegyes%-os Ultra mosószeres oldatban mostam a hordozókat, majd ultratiszta vízzel leöblítettem. Ezután 10%-os kénsav oldatban mostam és leöblítettem ultratiszta vízzel. Vattagalacsint benedvesítettem izopropanollal és egy másik csipesz segítségével letöröltem a hordozót, majd leöblítettem izopropanollal, melyet ismét egy ultratiszta vizes öblítés követett. A nedves üveglapokra csipeszt helyeztem és a szárítószekrénybe (70 °C) helyeztem, ahol nagyjából 10 perc alatt megszáradtak.

4.2.2 Kompakt szilika bevonat előállítására alkalmas prekursor szol

A kompakt szilika szol előállításához bemértem 38,5 ml etanolt, 10 ml HCl (0,1 M) oldatot és 31 ml tetraetil-ortoszilikátot egy főzőpohárba, melyet 1 órán keresztül kevertettem, szobahőmérsékleten. A szol egy napnyi öregítés után használható fel.

4.2.3 Pórusos szilika bevonat előállítására alkalmas prekursor szol

A pórusos szilika szol előállításához két külön főzőpohárban mértem össze a szükséges reagenseket. Az egyikben 22 ml etanolt, 4 ml HCl (0,1 M) oldatot és 8,8 ml tetraetil-ortoszilikátot mértem be, a másikba pedig 22 ml etanolban oldottam 2 g Pluronic P123 pórusképzőt. Az oldatokat fél órán keresztül kevertettem, majd összeöntöttem őket és további fél órán keresztül kevertettem, szobahőmérsékleten. A szolt csak az elkészítés napján lehet felhasználni.

4.2.4 Pórusos TiO₂-bevonat előállítására alkalmas prekursor szol

A pórusos TiO₂-szol előállításához 2,5 g Pluronic P123 pórusképzőt oldottam fel 25 ml etanolban, majd automata pipettával hozzáadtam 3,75 ml Ti-izopropoxidot és 1,25 ml acetil-acetont. A rendszert egy óráig kevertettem szobahőmérsékleten, majd 0,5 ml ultratiszta vizet adtam hozzá automata pipettával.

Ezután fél órán keresztül ultrahang fürdőbe helyeztem, mely után újabb egy óráig kevertetem szobahőmérsékleten. A szolt egy napnyi öregítés után lehet felhasználni.

4.2.5 Bevonatok kialakítása „mártásos” technikával

Mártásos technikával kompakt szilika-, pórusos szilika- és mezopórusos TiO_2 -bevonatokat állítottam elő réteghúzó berendezéssel (16. ábra). A réteghúzás során egy termosztát biztosította a prekursor szol állandó hőmérsékletét (25°C). A különböző bevonatok réteghúzási sebességeit tartalmazza az 2. táblázat. A bemerítés és a kihúzás sebessége megegyezett, valamint azonnal kihúztam a hordozót a bemerítés után. A réteghúzást követően a mintákat levegőn szárítottam, majd hőkezelési lépés következett.

2. táblázat: A bevonatok előállításánál alkalmazott réteghúzási sebességek

<i>Bevonat</i>	<i>Réteghúzás sebessége (cm/perc)</i>
kompakt SiO_2	6
pórusos SiO_2	6
pórusos TiO_2	12



16. ábra: Réteghúzó berendezés

4.2.6 Hőkezelés

Az elkészített szilika- és TiO_2 -bevonatokat hőkezelttem, mely során izopropanollal megtisztított porcelánkádbakba helyeztem a mintákat, figyelve arra, hogy ne érjenek egymáshoz (17. ábra). A hőkezelési paramétereket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: A bevonatok hőkezelési paraméterei

<i>Bevonat</i>	<i>Felfűtés sebessége ($^\circ\text{C}/\text{min}$)</i>	<i>Hőntartás hőmérséklete ($^\circ\text{C}$)</i>	<i>Hőntartás ideje (min)</i>
pórusos SiO_2	20	480	60
kompakt SiO_2	20	450	30
pórusos TiO_2	5	480	60



17. ábra: Kemence és minták porcelán tégelyben

4.2.7 Cu- és Cu₂O-részecskék előállítására alkalmas szintézis

A kísérleti munka elején Covarrubias és munkatársai munkája [53] alapján 36 ml ultratiszta vízhez 9 ml 0,06 M koncentrációjú réz-acetát oldatot és 9 ml 0,24 M koncentrációjú aszkorbinsav oldatot mértem be egy főzőpohárba. A szintézist szobahőmérsékleten végeztem és a reakcióközeg pH-ja 3 volt. Beméréskor a vizes közegű réz-acetát oldat kék színű volt, aszkorbinsav hozzáadására sárga lett. A reakció során az elegy színe folyamatosan mélyült, narancssárga, majd piros színű lett, a részecskék kiüledtek a főzőpohár aljára.

A szintézis további vizsgálata során arra jutottam, hogy megfelelő pH és termosztálás esetén befolyásolható, milyen részecskék (Cu és/vagy Cu₂O) keletkeznek. Ehhez a szintézist 35 °C-on termosztáltam, a pH-t pedig vagy változatlanul hagytam vagy 11-es értékre állítottam be 2 M koncentrációjú NaOH oldat segítségével (600 µl a Cu-acetát és 1400 µl az aszkorbinsav oldathoz szükséges). A NaOH oldatot külön-külön mértem be az oldatokhoz, mely hatására a réz-acetát oldatban kismértékben sötétkék csapadék keletkezett, majd a beállított pH-jú aszkorbinsav hozzáadására narancssárga lett, mely szintén tartalmazott csapadékot. Az elegyet minden esetben egy órán keresztül kevertettem és az így keletkező részecskék *in situ* leváltak a minta felületén, valamint a végső, megtisztított részecskékből forgótárcsás módszerrel készítettem bevonatokat.

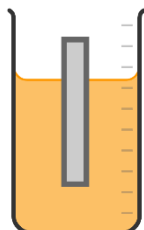
Cu- és Cu₂O-részecskék szintézise (18. ábra) során az előállítási körülményeinek változtatásával különböző összetételű rendszereket kaptam, melyek kémiai összetételéről röntgendiffrakciós (XRD) méréssel (5.1 fejezet) bizonyosodtam meg, valamint az elektronmikroszkópiás felvételek (5.3 és 5.4 fejezet) is biztosítottak információt számomra. A részecskéket vagy *in situ* módon választottam le vagy forgótárcsás módszerrel juttattam a felületre.



18. ábra: Előállított Cu_2O - (bal) és Cu-szuszpenzió (jobb) etanolban

4.2.8 Bevonatok adalékolása Cu_2O -részecskékkel *in situ* leválasztással

Az *in situ* részecskeleválasztás során egy csipesszel rögzítettem az adalékolni kívánt mintát (üveg/ $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2$ -bevonat, üveg/ pSiO_2 -bevonat) és drótok segítségével merőlegesen a főzőpohárba, a reakcióelegybe helyeztem (19. ábra). A mintákat 1, 10, 30 és 60 perces tartózkodási idővel állítottam elő. A reakcióidő letelte után, a mintákat ezután kiemelttem a reakciótérből és szárítószekrényben ($70\text{ }^\circ\text{C}$ -on) szárítottam.



19. ábra: A reakcióelegybe helyezett üveghordozó, a részecskék heterogén nukleációval a felületen válnak le

4.2.9 Bevonatok adalékolása Cu- és Cu_2O -részecskékkel „forgótárcsás” technika segítségével

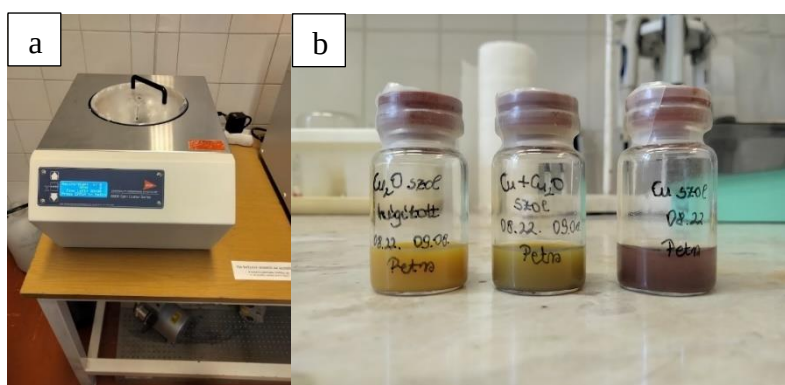
A forgótárcsás módszerrel, vagy csak Cu-, vagy csak Cu_2O -részecskéket, vagy ezek keverékét juttattam a hordozóra. A szintézis kevertetetését egy óra után leállítottam és vagy azonnal, vagy egy nap várakozási idő után lecentrifugáltam (5 perc, 5000 rpm) és mostam a részecskéket. A részecskék tisztítása során először lecentrifugáltam a reakcióidő letelte után kapott elegyet, leöntöttem a felülúszót, hozzáadtam 20 ml ultratiszta vizet és diszpergáltam a részecskéket. A vizes mosási lépést megismételttem még egyszer, majd etanollal is elvégeztem az ismertetett folyamatot. A kapott részecskéket közelítőleg 10 ml térfogatú etanolban szuszpendáltam.

Ezután a részecskéket forgótárcsás módszerrel *spin-coater* berendezés (20. ábra, a) segítségével terítettem a minta felületén. Az adalékolni kívánt mintát behelyeztem a berendezés mintatartójára, melyet a program elindításakor vákuum rögzített. A program elindítását követően a mintatartó elkezdett forogni, a

kívánt fordulatszám elérésekor automata pipettával cseppentettem a szuszpenzióból a minta közepére. A terítőszolt (20. ábra, b) a cseppentés előtt ultrahang fürdőn 3 percig homogenizáltam.

Minden minta mindkét oldalára készítettem bevonatot, oldalanként 3 réteget vittem fel, melyhez 100 μ l terítőszolt cseppentettem rétegenként és az egyes rétegek között 5 perc száradási időt hagytam. Az alábbi mérési paramétereket alkalmaztam:

- 7000 rpm
- 20 s gyorsulás a megadott fordulatszámig
- 60 s megadott fordulatszámon tartás
- 5 s lassulás



20. ábra: A spin-coater berendezés (a), az adalékoláshoz alkalmazott szuszpenziók: Cu_2O -szol (bal), Cu- és Cu_2O -részecskék keveréke (középen) és Cu-szol (jobb) (b)

4.3 UV-látható spektrofotometriás mérések

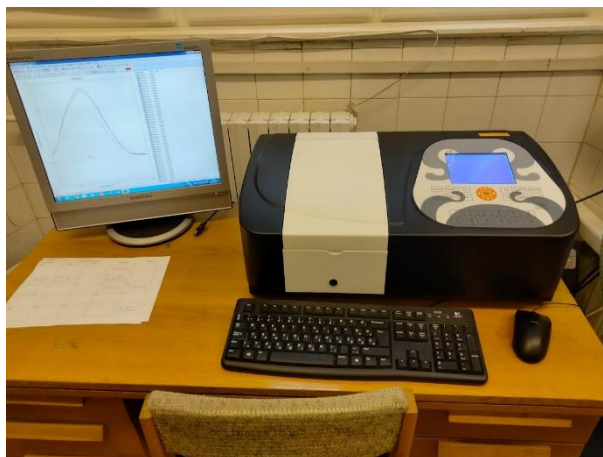
Az UV-látható spektrofotometriás méréseket Hanon i9 (21. ábra) és Analytic Jena Specord 200–0318 berendezésekkel végeztem, az alábbi mérési paraméterekkel:

- hullámhossztartomány: 350–1100 nm
- lépésköz: 1 nm
- pásztázási sebesség: 10 nm/s
- résszélesség: 1 nm

Mindkét spektrofotométert egy fényutas mérési móddal használtam, ezért referencia felvétele volt szükséges a mérések megkezdése előtt. Az üveghordozó és a minták esetében ez a levegő, míg a színezék oldatok vizsgálata esetén pedig optikai üveg küvettában ultratiszta víz spektrumának felvételét jelentette.

A bevonatok vizsgálata esetében minden alkalommal felvettem az üveghordozó transzmittancia spektrumát, majd az egyes bevonatok elkészülte után megismételtem ezt. Az elkészült bevonatokat (kSiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{kSiO}_2$, pSiO_2) vékonyréteg optikai modell [54] illesztésével jellemeztem.

A Cu- és/vagy Cu₂O-részecskékkel adalékolt bevonatoknak pedig csak a transzmittancia spektrumát vettem fel: mivel ezek a minták jelentős abszorbanáciát mutattak a részecskék jelenléte miatt, az általunk használt optikai modell [54] nem alkalmazható, mivel a modell feltételezi, hogy csak elhanyagolható mértékű abszorpció és fényszórás történik a mintában. A vékonyréteg optikai modell alkalmazását részletesen ismertetem a *Függelékben*.



21. ábra: Hanon i9 spektrofotométer

4.4 Röntgendiffrakciós mérések

A röntgendiffrakciós méréseket Philips PANalytical X'pert Pro berendezéssel végeztük el. Porminták esetében az alábbi paraméterekkel dolgoztunk:

- mérési tartomány: $2\theta = 4-84^\circ$
- lépésköz: $0,0167^\circ$
- pásztázási sebesség: 5 s/lépés
- röntgen-sugárzás hullámhossza: 0,154 nm

A vizsgálathoz a Cu- és/vagy Cu₂O-részecskék szintéziséből készítettem mintákat, melyek vizsgálatának az volt a célja, hogy beazonosítsuk, Cu- vagy Cu₂O-nanokristályok váltak le adott körülmények között. Ehhez porcelán tégelyekbe a szuszpenziókból ismert térfogatot pipettáztam és a kemencében hőkezelttem (80 °C, 60 perc), hogy az etanol maradéktalanul elpárologjon.

Az XRD mérések felvétele a bevonat mintákról nem minden esetben lehetséges, ugyanis a nagyon vékony, illetve kevés kristályos Cu- vagy Cu₂O-részecskét tartalmazó mintákról nem kapunk elég XRD-jelet. A minták közül az *in situ* leválasztással Cu₂O-részecskékkel adalékolt TiO₂-bevonatok esetében kaptam jól értelmezhető XRD-spektrumot. A leválasztott Cu₂O-részecskék megméréséhez a *grazing angle* üzemmódot alkalmaztuk, mely mérési mód segítségével vékony bevonatokat is lehet vizsgálni. Ebben az esetben a mintára kis szög alatt érkező sugár nem hatol be a mintába, hanem a felületen elhajol, így

szolgáltatva a bevonatról információt. Ebben a mérési elrendezésben a fent ismertetettekhez képest, a mérési tartomány $2\theta = 25-50^\circ$ és a pásztázási sebesség 30 s/lépés volt.

4.5 Téremissziós pásztázó elektronmikroszkópos mérés (FE-SEM)

A téremissziós pásztázó elektronmikroszkópos méréseket Zeiss Leo 1540XB FE-SEM berendezéssel végeztük, 5 kV gyorsítófeszültséggel. A mintákról felülnézeti felvételek készültek. Egyes mintákat energia diszperzív röntgen spektroszkópiás (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) méréssel is vizsgáltunk, ehhez FEI Themis pásztázó-transzmissziós elektronmikroszkópot alkalmaztunk, 200 kV-on.

A vizsgálathoz szilíciumhordozón állítottam elő mintákat. Ehhez először pórusos TiO_2 -bevonatot alakítottam ki a hordozón réteghúzással, majd adalékoltam a Cu- és/vagy Cu_2O -részecskékkel. Többféle rendszert vizsgáltunk meg:

- *in situ* választottam le a Cu_2O -részecskéket a TiO_2 -bevonatra (minta jelölése: Si/ TiO_2 / Cu_2O (in)),
- forgótárcsás módszerrel vittem fel az egynapos várakozási idő után mosott Cu-részecskéket (minta jelölése: Si/ TiO_2 /Cu (spin, RT, pH 3, 1nap)),
- forgótárcsás módszerrel vittem fel a beállított 11-es pH-jú, 35 °C-on termosztált szintézisből származó Cu_2O -részecskéket (minta jelölése: Si/ TiO_2 / Cu_2O (spin, 35 °C, pH 11)),
- forgótárcsás módszerrel vittem fel megtisztított Cu- és Cu_2O -részecskék 1:1 arányú keverékét (minta jelölése: Si/ TiO_2 /Cu+ Cu_2O (spin, 35 °C, keverék)).

4.6 Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos mérés (HRTEM)

A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek 0,17 nm térbeli felbontással, 300 kV JEOL 3010 HRTEM berendezéssel készültek. A mintákról ebben az esetben is energia diszperzív röntgen spektroszkópiás (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) méréseket végeztünk, amihez Cs-korrigált FEI Themis pásztázó-transzmissziós elektronmikroszkópot alkalmaztunk, 200 kV-on.

A vizsgálathoz közelítőleg 1 mg/ml szárazanyagtartalmú szolt használtunk. Három szolt vizsgáltunk, egyik esetben a szobahőmérsékleten végzett szintézist, a reakció leállítását követően azonnal centrifugáltam és mostam a részecskéket (jelölése: RT, azonnal), másik esetben az egynapos várakozási idő után tettem ezt meg (jelölése: RT, 1 nap), a harmadik esetben pedig a 11-es pH-jú, 35 °C-on termosztált szintézisből származó részecskéket (jelölése: 35 °C, pH 11). A szolból 1 perces ultrahang fürdős kezelés után szénhártyával borított réz-grid vagy nikkel-grid felületére cseppentettünk. A mintát néhány percig infravörös lámpa alatt szárítottuk, majd behelyeztük az elektronmikroszkópba.

4.7 Fotokatalitikus aktivitás mérése

A fotokatalitikus aktivitás méréséhez többféle modell színezékanyagot használtam: metilnarancs-, metilénkék- és rodamin 6G-színezék-oldatot. Először törzsoldatot (10^{-2} M) készítettem, a szilárd színezéket ultratiszta vízben oldva, majd hígítási sort (10^{-3} M, 10^{-4} M) készítve jutottam el a vizsgálatokhoz szükséges koncentrációig (10^{-5} M metilnarancs és rodamin 6G esetében, illetve $5 \cdot 10^{-6}$ M metilénkéknél).

A mérés kivitelezése érdemben nem tért el az UV és a látható fényű besugárzás során. A vizsgálni kívánt mintákat egy-egy kristályosító csészébe helyeztem, mely 25 ml 10^{-5} M (22. ábra, jobb oldali kép) vagy $5 \cdot 10^{-6}$ M koncentrációjú színezékoldatot tartalmazott, továbbá látható fényű bevilágítás során 125 μ l 30%-os H_2O_2 -ot is. A kristályosító csészéket mágneses keverőre helyeztem és vasmag segítségével a teljes vizsgálat ideje alatt kevertettem az oldatokat. A csészék felett helyezkedett el a lámpa, a minták így merőlegesen voltak a fényforráshoz képest, 15 cm-es minta-lámpa távolsággal (22. ábra, bal oldali kép).

A vizsgálatot egyórás adszorpciós lépéssel kezdtem, annak érdekében, hogy beálljon az adszorpciós egyensúly, a lépés kivitelezésének ideje alatt sötétben tartottam a rendszert. Az adszorpciós lépés után UV-látható spektrofotométerrel felvett abszorbancia spektrumhoz viszonyítottam a későbbi mérési eredményeket. Ezután megkezdtem a minták bevilágítását és attól függően, milyen sebességgel zajlott a degradáció, a bevilágítás során meghatározott időközönként mintát vettem a színezékoldatból és felvettem az abszorbancia spektrumát optikai üvegkuvettában. A mintavételezéshez nagyjából 3 ml színezékoldatot használtam és a spektrum felvétele után visszaöntöttem a megfelelő oldatba.



22. ábra: Színezékdegradációs mérés elvi elrendezése (bal) és a méréshez használt 10^{-5} M koncentrációjú metilnarancsszínezék-oldatok (jobb)

5. Eredmények

5.1 Minták jellemzése röntgendiffrakcióval

A Cu- és Cu₂O-részecskék kristályszerkezetét röntgendiffrakcióval vizsgáltuk, ehhez pormintákat állítottam elő. A mérés eredményei alapján beazonosítható, hogy Cu- vagy Cu₂O-részecskék keletkeztek az adott szintéziskörülmények mellett, irodalmi adatok alapján [55]:

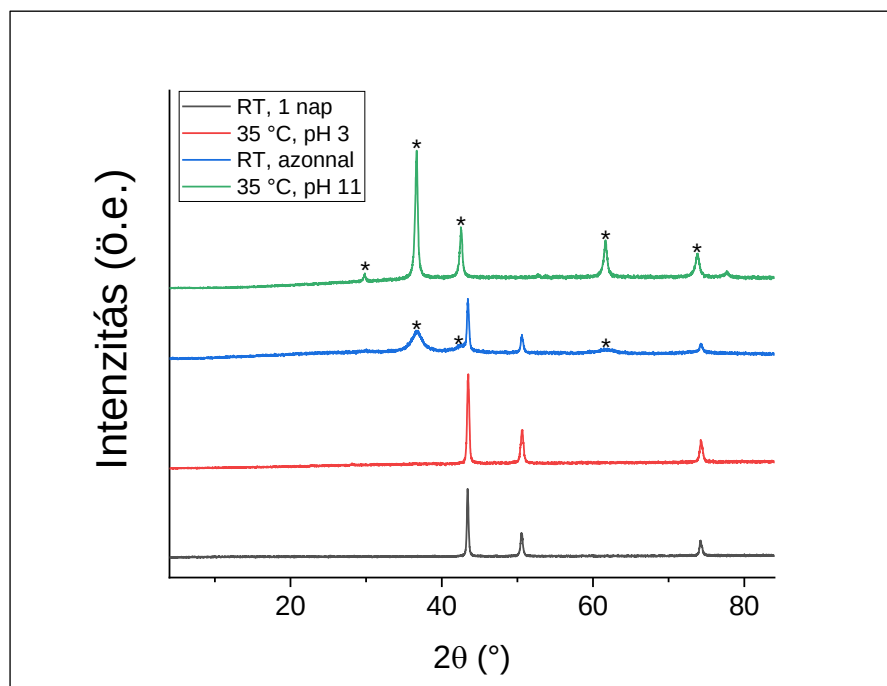
A Cu-részecskékre jellemző csúcsok (lapcentrált köbös kristályszerkezet):

$$2\theta = 44^\circ, 51^\circ, 74^\circ$$

A Cu₂O-részecskékre jellemző csúcsok (köbös kristályszerkezet):

$$2\theta = 30^\circ, 36^\circ, 42^\circ, 62^\circ, 74^\circ$$

Az XRD-mérést elvégeztük a szobahőmérsékleten termosztált szintézis (pH 3) esetében úgy, hogy a reakcióidő letelte után közvetlenül (jelölés: RT, azonnal), illetve 1 napnyi várakozási idő (jelölés: RT, 1 nap) után mostam a részecskéket. Továbbá, a 35 °C-on termosztált szintézis esetében azt vizsgáltam, milyen hatással van a pH a szintézisre, ebben az esetben 3-as (jelölés: 35 °C, pH 3) és 11-es pH-jú (jelölés: 35 °C, pH 11) reakcióközegekből készítettem mintákat. Az eredményeket a 23. ábra mutatja be.

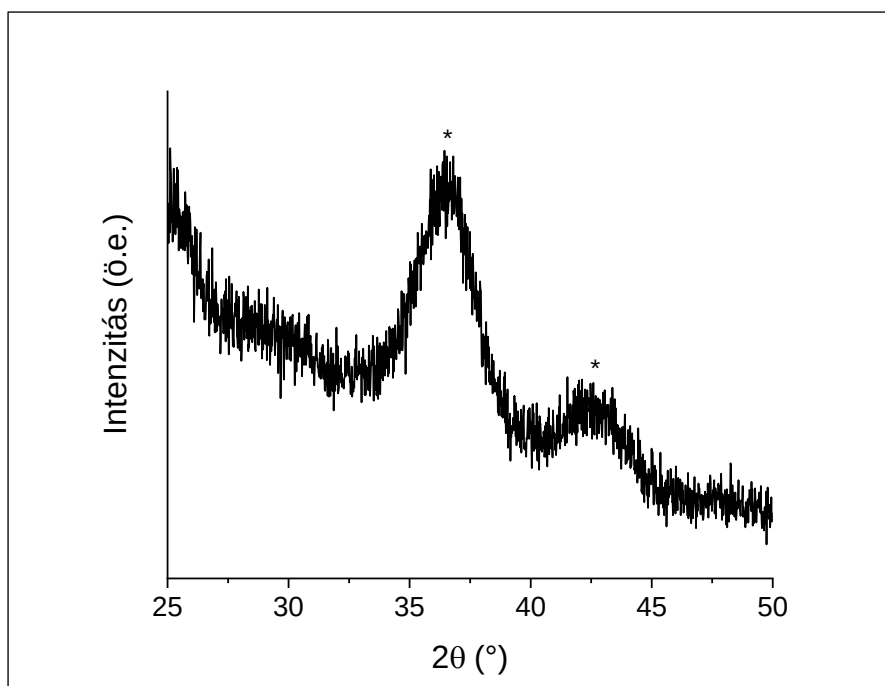


23. ábra: XRD eredmények szobahőmérsékleten termosztált szintézisből származó mintáról azonnali és 1 napos várakozási idővel végzett tisztítási lépéssel, valamint 35 °C-on termosztált szintézisből kapott mintáról 3-as és 11-es pH-n, a keverék rendszerben a Cu₂O jellemző csúcsokat *-gal jelöltem

A szobahőmérsékleten termosztált szintézisből a várakozás nélkül elvégzett tisztítási lépések Cu- és Cu₂O-részecskék keverékét eredményezték, míg egy nap várakozási idő után csak Cu-részecskéket tartalmazott a minta. Ennek oka feltételezhetően az, hogy az alkalmazott 1 órányi reakcióidő alatt nem

alakult át az összes részecske rézzé(0), viszont amennyiben a mosási lépést nem végeztem el azonnal, további redukciós folyamatok mehettek végbe, és ebben a mintában már csak Cu-részecskék jelenléte volt kimutatható. A 35 °C-on termosztált szintézisből származó részecskéket minden esetben várákozás nélkül mostam és ebben az esetben a 3-as pH-jú rendszerből csak Cu-részecskék keletkeztek. Ennek oka, hogy a reakció nagyobb hőmérsékleten gyorsabban lejátsszódik és így már nem maradnak benne detektálható mennyiségben Cu₂O-részecskék. A 11-es pH-jú, 35 °C-on termosztált szintézisből pedig csak Cu₂O-részecskék keletkeztek, tehát a pH-nak fontos szerepe volt a reakcióban. [56]

A részecskékkel adalékolt bevonat mintákat is szerettem volna XRD módszerrel jellemezni, azonban mivel ezek nagyon vékony bevonatok, a pormintáknál alkalmazott mérési beállításokkal nem kapunk elegendő jelet a kiértékeléshez. A transzmittancia spektrumok alapján (5.2.2 fejezet) az *in situ* leválasztással (1 h tartózkodási idő mellett) készült bevonat tartalmazza a legtöbb részecskét, erről a mintáról a grazing angle mérési mód segítségével a 24. ábrán látható XRD spektrumot kaptuk. Az *in situ* leválasztást szobahőmérsékleten és 3-as pH-n valósítottam meg, ennek ellenére nem Cu-részecskék váltak le a felületen, valószínű, hogy a szintézis során a felületen alakulnak ki a Cu₂O-mikrofázisok és a reakciótérből kiemelve a mintát már nem alakulhatnak tovább Cu-részecskékké.



24. ábra: XRD-eredmény grazing angle mérési móddal *in situ* adalékolású TiO₂-bevonatról, a Cu₂O jellemző csúcsokat *-gal jelöltem

Az XRD eredményekből kristallitméreteket számítottam a legnagyobb intenzitású csúcs alapján, a Scherrer-egyenlet (15) segítségével:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (15)$$

Az egyenletben τ fejezi ki a krisztallitméretet, ami nem feltétlenül egyenlő a részecskék méretével, K az alaki tényező (értéke 0,87 és 1 között változik [57]), λ a röntgen-sugárzás hullámhossza nm-ben, β a csúcshoz tartozó félértékszélesség és θ a *Bragg*-szöge a csúcsnak radiánban. Az alábbi ismert adatokat alkalmaztam a számítások során:

- $K = 0,9$ – ez a közel gömb alakú részecskékhez tartozó alaki tényező, mely az irodalmi források alapján alkalmas Cu- és Cu₂O részecskék méretének meghatározásához [20], [58]
- $\lambda = 0,154$ nm

Az 4. táblázat tartalmazza az XRD-spektrumokból (23. ábra és 24. ábra) számított krisztallitméreteket. A Cu- és Cu₂O-részecskéket is tartalmazó minta esetében a legnagyobb Cu- és a legnagyobb Cu₂O-csúcs alapján is elvégeztem a krisztallitméret meghatározást.

4. táblázat: Számított krisztallitmérek

<i>Minta</i>	<i>Bragg-szög</i>	<i>Krisztallitméret</i>
<i>in situ</i> bevonat – Cu ₂ O	36,4°	4 nm
porminta, RT, azonnali mosás– Cu és Cu ₂ O keveréke: Cu	43,9°	30 nm
porminta, RT, azonnali mosás– Cu és Cu ₂ O keveréke: Cu ₂ O	36,6°	4 nm
porminta, RT, 1 napos várakozás utáni mosás: Cu	43,4°	37 nm
porminta, 35 °C, pH 11 – Cu ₂ O	36,7°	22 nm
porminta, 35°C, pH 3 – Cu	43,5°	28 nm

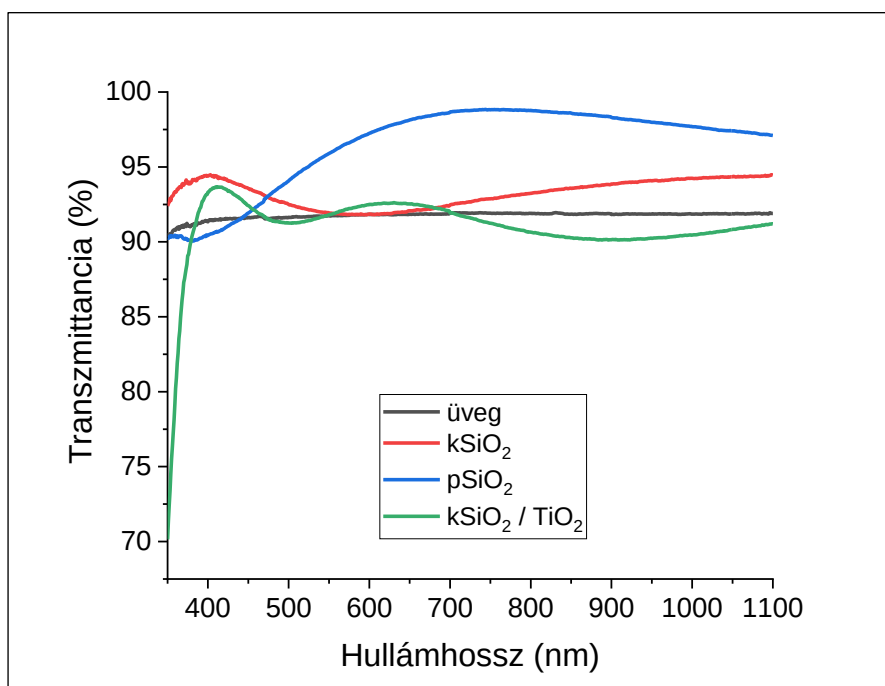
A számított krisztallitmérek alapján általában a Cu-krisztallitok nagyobbak voltak a Cu₂O-krisztallitoknál. A keverék rendszerben és az *in situ* bevonatban hasonlóan kicsi krisztallitok voltak, de a 11-es pH-n kapott, csak Cu₂O-ot tartalmazó porminta krisztallitmérete már egy nagyságrendbe esik a Cu mintákéval.

5.2 Az előállított bevonatok vizsgálata optikai spektroszkópai módszerrel

5.2.1 Szilika- és TiO_2 -bevonatok jellemzése

A bevonatok transzmittancia spektrumán a rétegvastagságától függően akár több extrémum is megfigyelhető, melyek a fény interferenciája miatt alakulnak ki. [59]

Az UV-látható spektrofotométerrel felvettem minden előállított bevonatnak és az üveghordozónak a transzmittancia spektrumát, 350-1100 nm hullámhossz tartományon. A bevonatok jellemző transzmittancia spektrumait mutatja be a 25. ábra.



25. ábra: Üveghordozó, kompakt szilika (kSiO_2)-, pórusos szilika (pSiO_2)- és $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2$ -bevonatok transzmittancia spektrumai

A kompakt és a pórusos szilika is növeli a hordozó fényáteresztőképességét, melynek oka, hogy a szilika kisebb törésmutatóval ($n=1,462$ [60]) rendelkezik az üveghordozónál ($n=1,52$), a pórusos réteg esetében pedig még kisebb törésmutató várható. A $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2$ -mintának kisebb a transzmittanciája, mint a kSiO_2 -bevonatnak, ugyanis a TiO_2 -nak nagyobb a törésmutatója ($n=2,4$ [61]) az üveghordozónál.

A transzmittancia spektrumokból vékonyréteg-optikai modell illesztésével meghatároztam az egyes bevonatok rétegvastagságát és törésmutatóját, az eredményeket az 5. táblázat tartalmazza.

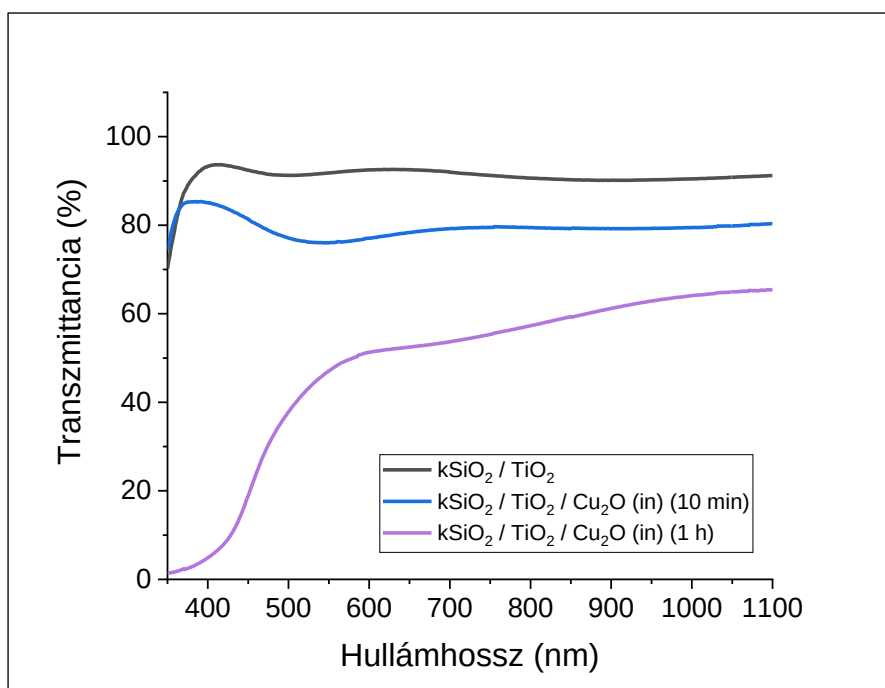
5. táblázat: A transzmittancia spektrumokból vékonyréteg optikai modell illesztéssel meghatározott paraméterek

Réteg	Törésmutató	Rétegvastagság	Porozitás
kSiO_2	$1,449 \pm 0,002$	208 ± 3 nm	-
TiO_2	$1,576 \pm 0,005$	122 ± 2 nm	$49 \pm 1\%$
pSiO_2	$1,323 \pm 0,003$	145 ± 3 nm	$27 \pm 1\%$

A törésmutató értékekből számított porozitás alapján látható, hogy valóban pórusos a TiO_2 -bevonat és a pórusos SiO_2 -bevonat is. A kompakt SiO_2 -bevonat előállítása során ténylegesen tömör bevonatot kaptam, mivel a számított törésmutatója nagyon közel van az irodalmi értékhez ($n=1,462$). A bevonatok nagyjából 100-200 nm vastagságúak voltak, a rétegvastagság és a törésmutató értékek is viszonylag kicsi szórást mutattak, tehát megbízhatóan tudtam előállítani ugyanolyan mintákat az ismertetett előállítási módszerrel.

5.2.2 Cu- és Cu_2O -részecskékkel adalékolt bevonatok jellemzése

A Cu-, illetve Cu_2O -részecskékkel adalékolt rendszerek változatos transzmittancia spektrumokat mutattak. Az *in situ* leválasztott részecskék hatását szemlélteti a 26. ábra.



26. ábra: Cu_2O (in) – részecskék hatása a transzmittancia spektrumra

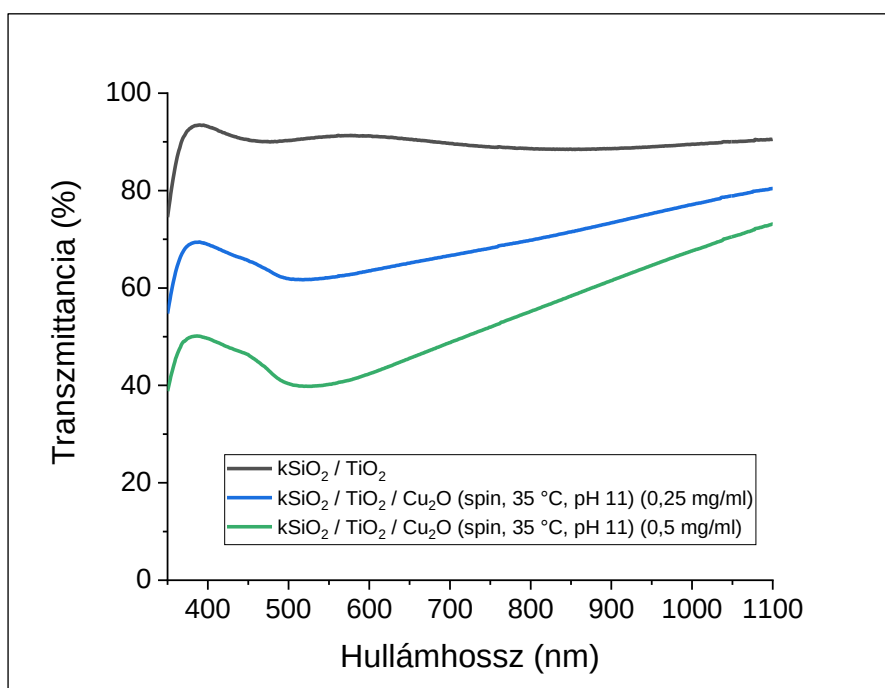
A transzmittancia a részecskék leválasztása után jelentősen csökkent mindkét esetben. Ha növeltem a tartózkodási időt, akkor a csökkenés nagyobb volt, ami azt mutatja, hogy nagyobb mennyiségű és/vagy nagyobb méretű részecske vált le a felületre. Ezt alátámasztja az is, hogy az 1 órás tartózkodási idővel előállított mintán ($\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in)) a Cu_2O -részecskék összefüggő, folytonos bevonatot képeztek (

27. ábra). A Cu- és Cu_2O -részecskékkel adalékolt p SiO_2 mintáknál hasonló változást tapasztaltam a transzmittancia spektrumon, ami alapján feltételezhető, hogy hasonló mennyiségű részecske van a felületen.



27. ábra: *In situ* leválasztott Cu_2O részecskék TiO_2 -bevonaton (1 h tartózkodási idő)

Az előzetesen előállított (35 °C, pH 11), majd forgótárcsás módszerrel felszínre jutott Cu_2O -részecskék hatását mutatja be a 28. ábra.



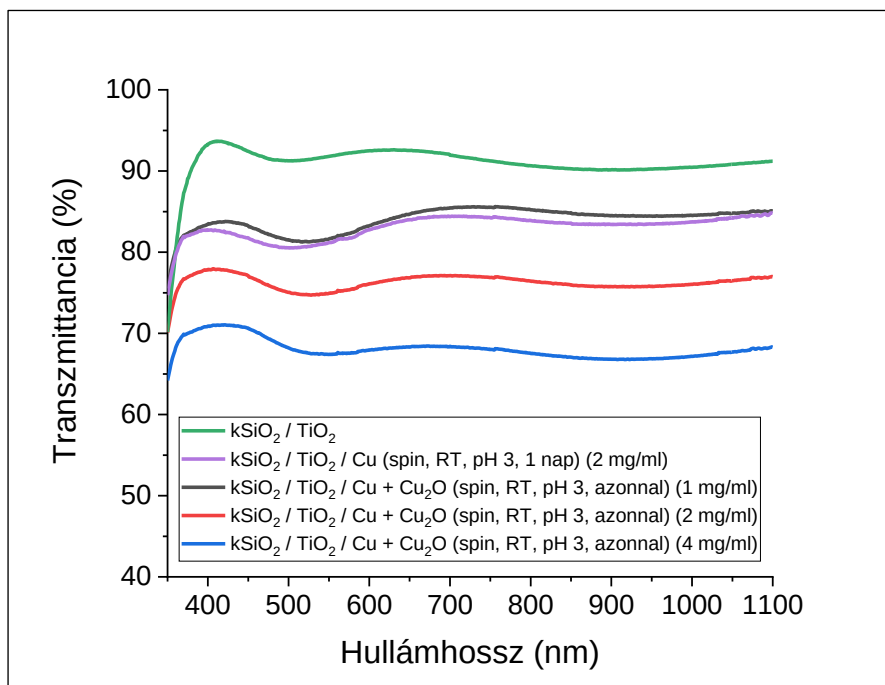
28. ábra: Cu_2O (spin, 35 °C, pH 11) – részecskék hatása a transzmittanciára

A Cu_2O -részecskék jelenléte minden esetben csökkentette a transzmittanciát a teljes hullámhossztartományon. A cseppentéshez használt Cu_2O -szuszpenzió szárazanyag-tartalmának mennyiségi változása is jól látható, a töményebb (0,5 mg/ml) kiindulási szol nagyobb csökkenést eredményezett, mint a hígabb (0,25 mg/ml), de kisebb a fényszórás, mint az *in situ* leválasztott rétegeken. Az adalékolt minták transzmittancia spektrumán megjelent egy lokális minimum 500 és 600 nm között, ezen a tartományon a legnagyobb a transzmittancia csökkenés mértéke az adalékoltatlan bevonathoz képest. Ez jellemzően 530 nm-en megfigyelhető minimum az irodalom szerint [13] a Cu_2O -részecskékre jellemző elnyelés miatt jelenik meg. Az így előállított minták (29. ábra) halványsárga színűek voltak, melyen a részecskék egyenletesen oszlottak el.



29. ábra: Forgótárcsás módszerrel készült $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (spin, 35 °C, pH11) minta

A 30. ábrán a szobahőmérsékleten, 3-as pH-n kapott Cu- és Cu_2O -részecskék keverékét tartalmazó rendszer hatását vizsgáltam, különböző mennyiségben forgótárcsás módszerrel adalékolt TiO_2 -bevonatokon. Ehhez eltérő szárazanyagtartalmú terítőszollal (1, 2 és 4 mg/ml) végeztem az adalékolást, forgótárcsás módszerrel. Továbbá, feltüntettem egy csak Cu-részecskéket (spin, RT, pH 3, 1 nap) tartalmazó spektrumot is.



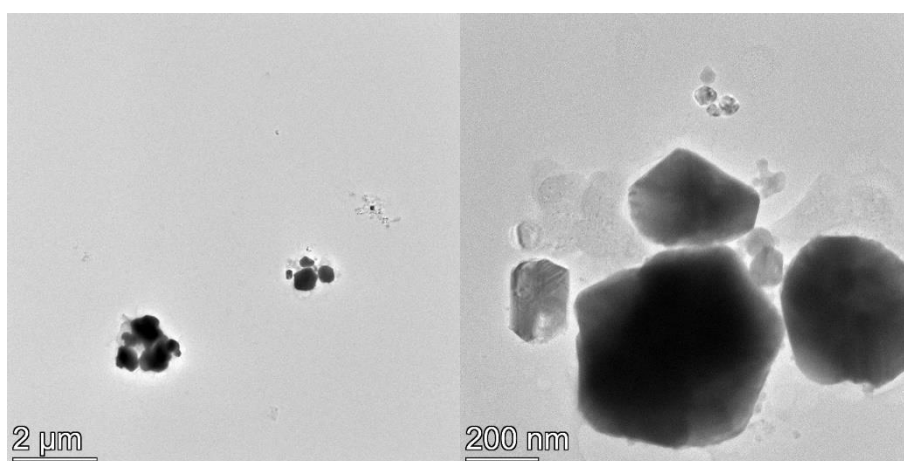
30. ábra: Cu- és Cu_2O (spin, RT, pH 3, azonnal) – részecskék mennyiségének és a Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) hatása a transzmittancia spektrumra

Azt találtam, hogy a részecskék mennyiségének növekedésével a várakozásoknak megfelelően a transzmittancia csökkent és az azonos szárazanyagtartalmú terítőszollal készült minták közül, a csak Cu-részecskéket tartalmazó esetben kevésbé csökkent a transzmittancia, mint a keverék rendszerénél.

5.3 Minták jellemzése nagy felbontású transzmissziós elektron-mikroszkópiával

TEM-méréseket végeztünk Cu- és Cu₂O-részecskés szuszpenziók felhasználásával is. Az egyik szuszpenzió (jelölése: RT, pH 3, azonnal) esetében a reakcióidő letelte után azonnal elvégeztem a mosási lépéseket, ebből az XRD eredmények (5.1 fejezet) alapján Cu- és Cu₂O-részecskék keveréke keletkezett. A másik szuszpenzió (jelölése: RT, pH 3, 1 nap) esetében egynapos várakozási idő után mostam a részecskéket, ebből Cu-részecskék keletkeztek. Továbbá készítettünk felvételeket a 35 °C-on termosztált és 11-es pH-jú szuszpenzióról (jelölés: 35 °C, pH 11), mely a korábbi eredmények alapján Cu₂O-részecskéket tartalmazott.

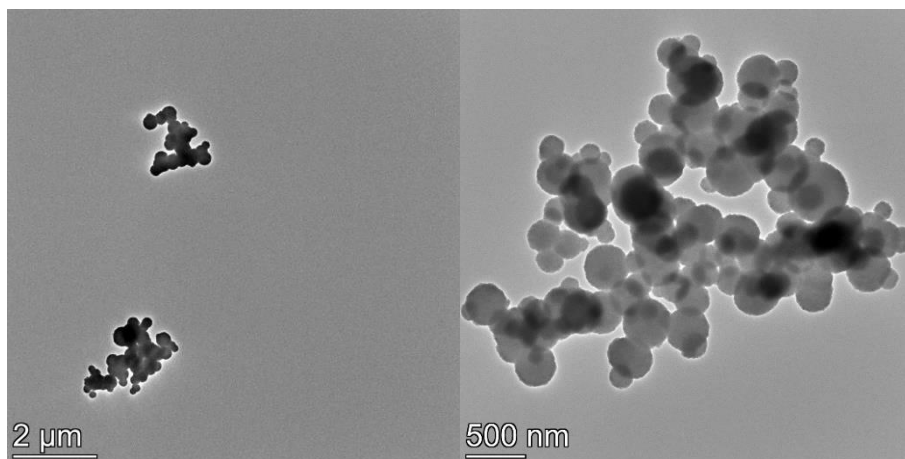
Ahogy azt a 31. ábra alapján megfigyelhetjük a Cu-részecskéket tartalmazó felvételeken (RT, pH 3, 1 nap) jelentős mértékben aggregálódtak a részecskék. A rendszer polidiszperz, a jellemző mérettartomány 120-430 nm. A mintáról felvettünk EDS spektrumot, mely megerősítve az XRD eredményeket Cu-részecskék jelenlétét mutatta ki.



31. ábra: Cu (RT, pH 3, 1 nap) – részecskékről készült TEM-felvételek

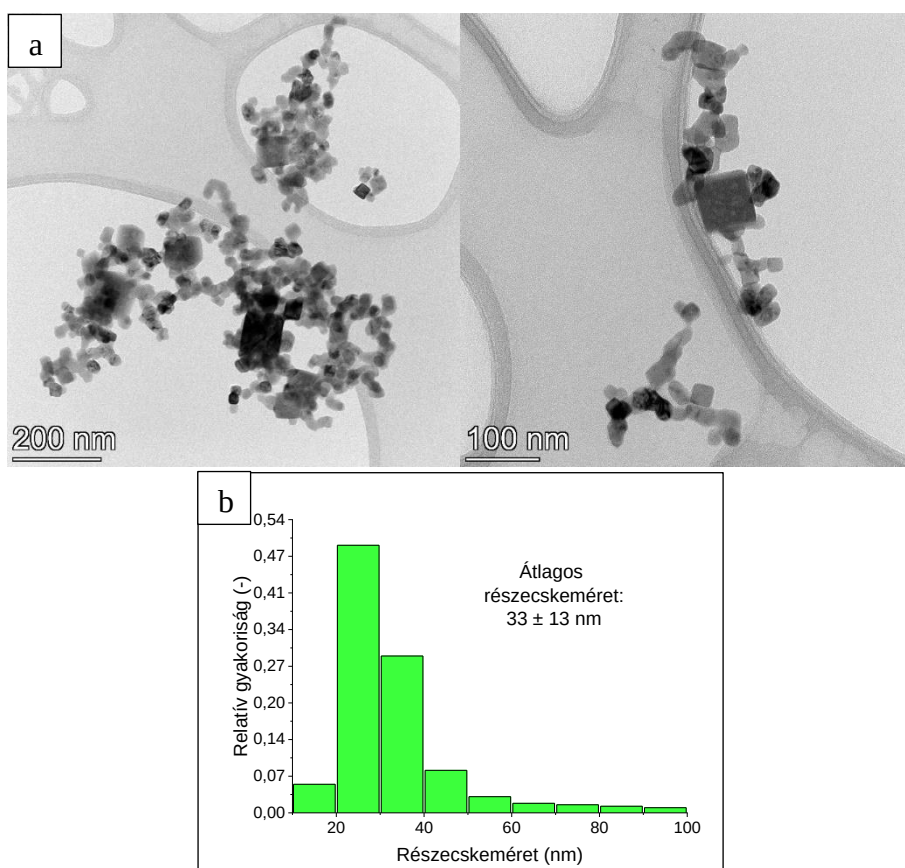
A reakcióidő letelte után várakozási idő nélkül elvégzett mosási lépésekkel készült szuszpenzió (RT, pH 3, azonnal) TEM-felvételeit mutatja a 32. ábra. A felvételeken részecske aggregátumok figyelhetők meg, a rendszer polidiszperz, jellemzően 200-370 nm-es átmérőjű, izometrikus, gömbszerű részecskéket tartalmaz.

A TEM-mérés során felvettünk EDS-spektrumokat, melyek szerint a részecskék körülbelül 2:1 arányban tartalmaznak Cu és O atomokat tehát Cu₂O-részecskék vannak jelen a mintában. Ehhez képest az XRD mérés (5.1 fejezet) alapján a rendszer tartalmazott Cu-részecskéket is a Cu₂O-részecskék mellett. Az eltérést okozhatta az, hogy a vizsgálathoz használt réz-gridből is kaptunk jelet, emiatt nehezebben voltak kimutathatók a kis mennyiségben jelen lévő Cu-részecskék. Az EDS-spektrum felvétele során viszonylag kis területen jelenlévő részecskékről jutottunk információhoz, lehet nem volt elegendő mennyiségű Cu-részecske ahhoz, hogy a Cu₂O-részecskéktől függetlenül kimutatható legyen.



32. ábra: Cu₂O (RT, pH 3, azonnal) – részecskékről készült TEM-felvételek

A 35 °C-on, 11-es pH mellett készült Cu₂O-részecskék felvételeit mutatja be a 33. ábra. A részecskék aggregálódtak és a méreteloszlás (33. ábra) alapján nagy hányaduk a 20-40 nm-es tartományba esik, de vannak jelen nagyobb, 60-100 nm-es részecskék is, melyeknek jól kivehető kocka alakja van. Ehhez a mintához nikkel-gridet alkalmaztunk, így az EDS spektrum felvételekor a réz-grid jele nem zavarta a mérést. Az EDS alapján a Cu:O csúcsok aránya 62:38, ez a korábbi eredményekkel összevetve jellemezheti a Cu₂O-ot.

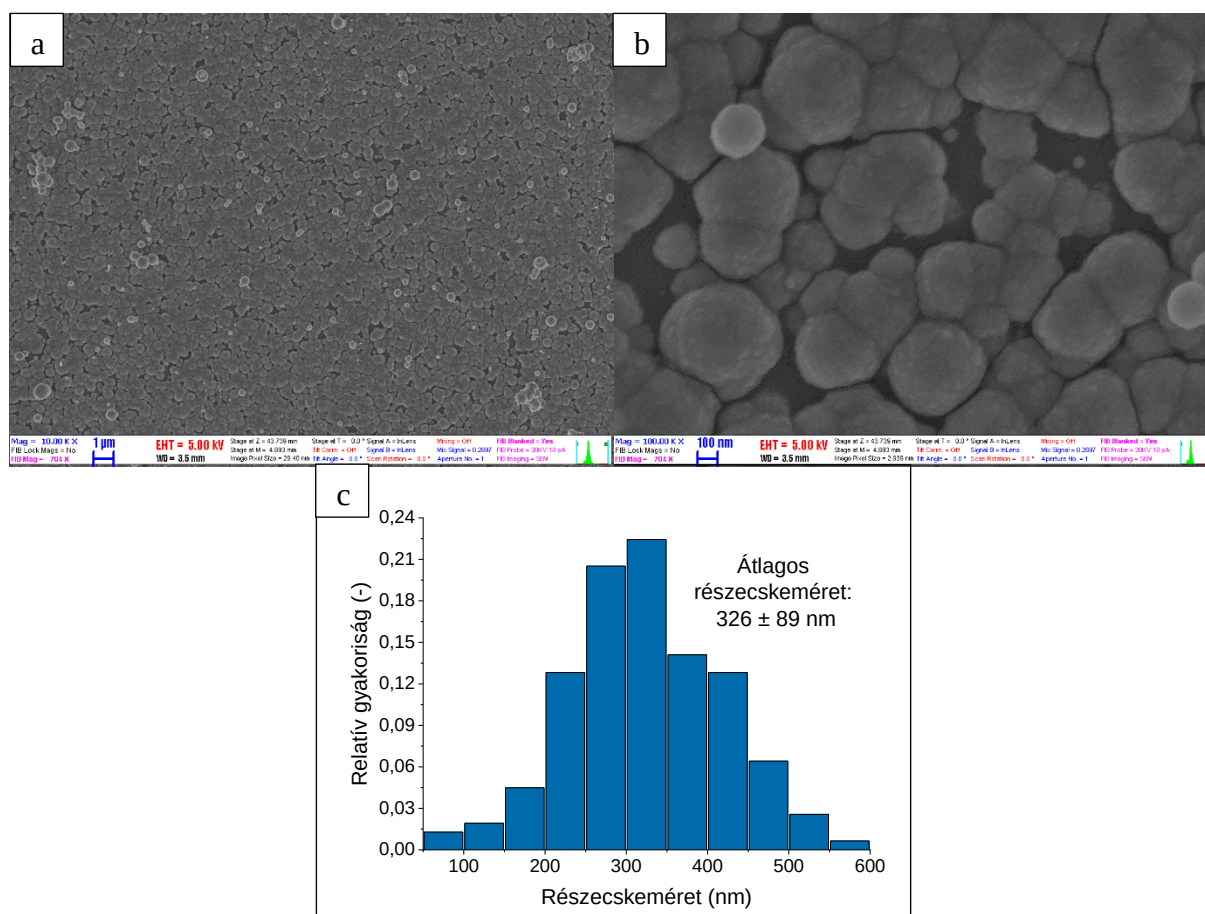


33. ábra: Cu₂O (35 °C, pH 11) – részecskékről készült TEM-felvételek (a) és a részecskék méreteloszlása (b)

5.4 Minták jellemzése téremissziós pásztázó elektronmikroszkópiával

A FE-SEM-méréseket szilícium hordozós mintákon végeztük el. A hordozókon pórusos TiO_2 -bevonatok voltak, melyek felületére vagy *in situ* részecskeleválasztással ($\text{Si/TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in)) vagy forgótárcsás módszerrel ($\text{Si/TiO}_2/\text{Cu}$ (spin, RT, pH 3, 1 nap), $\text{Si/TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (spin, 35 °C, pH 11), $\text{Si/TiO}_2/\text{Cu}+\text{Cu}_2\text{O}$ (spin, 35 °C, keverék)) vittem fel Cu- és Cu_2O -részecskéket.

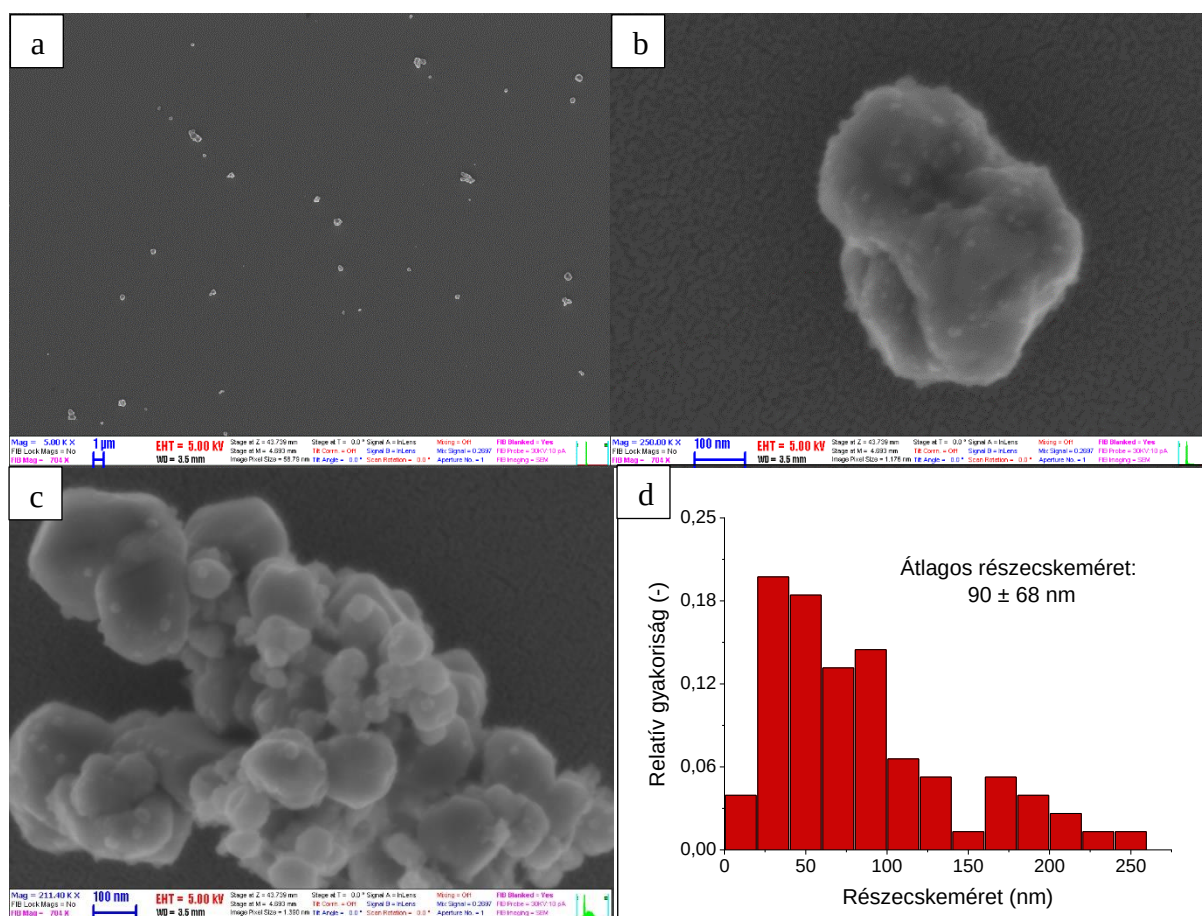
Az *in situ* leválasztás során nagy mennyiségben, izometrikus és gömbszerű Cu_2O -részecskék váltak le a felületre, majd a részecskék növekedése során ezek összenőttek és közöttük alig látszik szabadon maradt TiO_2 -felület. Néhol ezekre a TiO_2 -felületre levált részecskékre második rétegben újabb, többnyire gömbalakú Cu_2O -részecskék is leváltak. (34. ábra, a). A pórusos réteget alkotó összenőtt Cu_2O -részecskék között sötétebb színnel látszik a mezopórusos TiO_2 -felület (34. ábra, b). A részecskék jellemzően a 240-420 nm mérettartományba esnek, nagyon polidiszperz a rendszer (34. ábra, c). Az „egyedi” részecskék nagy méretük miatt jelentősen szórják a fényt, ami jól érzékelhető az UV-látható spektrumokon (26. ábra).



34. ábra: $\text{Si/TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in, 1h) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a), nagyobb (b) nagyítással és a részecskék méreteloszlása (c)

A forgótárcsás módszerrel felvitt Cu-részecskék szigetekként helyezkedtek el a felületen (35. ábra, a), jelentősen kisebb mennyiségben, mint az előző esetben. A Cu-részecskéknek polidiszperz a méreteloszlása, a nagyobb részecskéken (nagyjából 200 nm) kisebb részecskék (nagyjából 10 nm)

találhatóak (35. ábra, b) és a nagyobb részecskék sok esetekben aggregálódtak is a felületen. (35. ábra, c) A 35. ábra b és c képén megfigyelhető a TiO_2 -bevonat mezopórusos struktúrája is. A részecskék jellemzően a 20-160 nm mérettartományba esnek, nagyobb hányadban vannak jelen kisebb méretű, 100 nm alatti részecskék. (35. ábra, d)

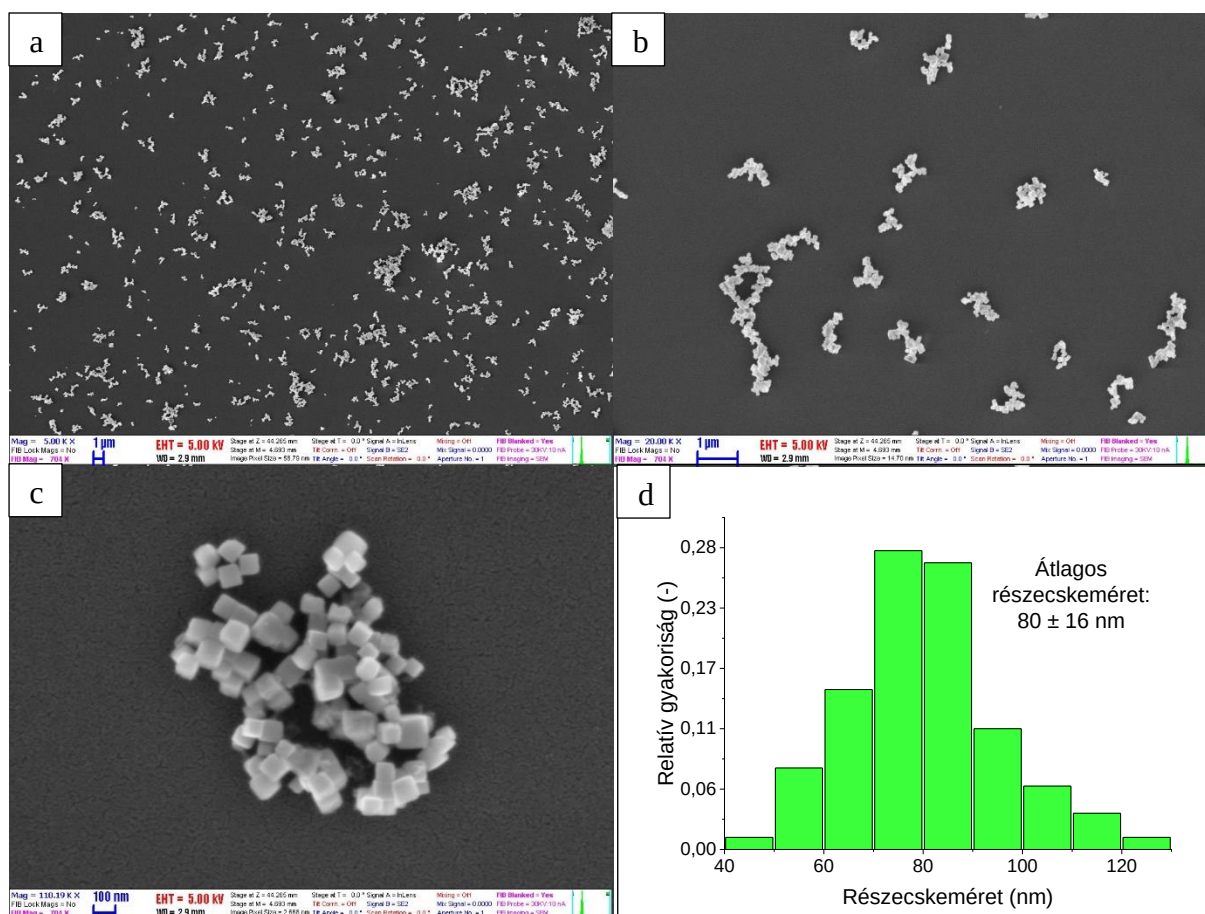


35. ábra: Si/ TiO_2 /Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a), nagyobb (b,c) nagyítással és a részecskék méreteloszlása (d)

A forgótárcsás módszerrel felvitt Cu_2O -részecskék (35 °C, 11-es pH) nagyjából egyenletesen helyezkednek el a TiO_2 felületén, jelentősen több szabad felület maradt, mint az *in situ* részecskeleválasztásnál. (36. ábra, a) A részecskék izometrikusak, kocka alakúak és aggregálódva helyezkednek el a felületen. (36. ábra, b és c) A részecskék szűkebb méreteloszlásúak ebben az esetben, mint a korábban bemutatott rendszerekben, a kockák élhosszúsága 60-100 nm-es mérettartományba esik. (36. ábra, d)

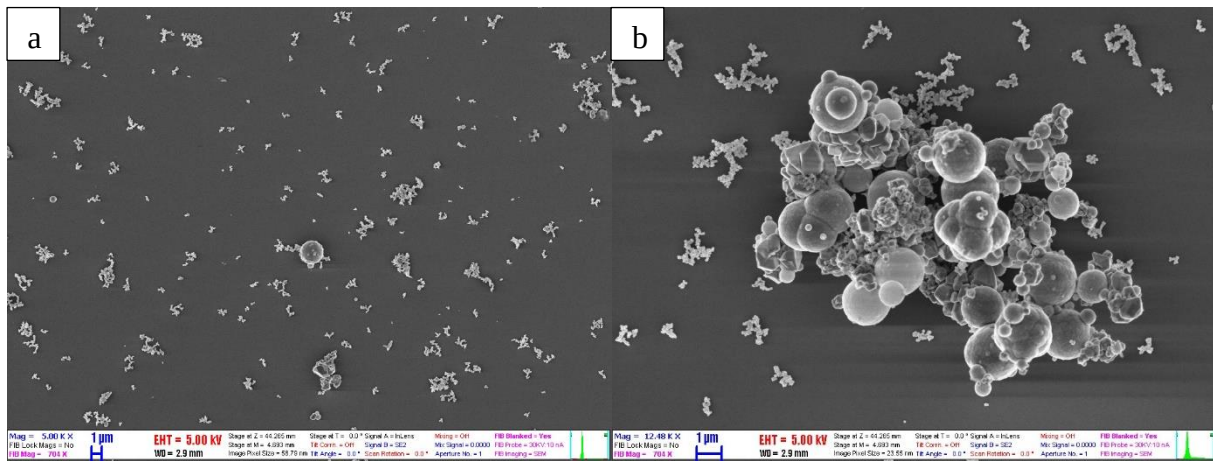
Ebben az esetben az átlagos mérettartomány nagyobb, mint a korábbi, TEM-mérés (32. ábra) esetén volt, mely jellemzően 20-40 nm-es részecskéket mutatott, de tartalmazott nagyobb, 60-100 nm-es kocka alakú részecskéket is, amelyek viszont jó egyezést mutatnak a SEM felvételekkel. Az eltérés oka lehet, hogy a TEM mérések esetében a szuszpenzióból a nagyobb méretű részecskék kiülepedtek, így a mintavétel során elképzelhető, hogy a részecskék kerültek többségbe, illetve, a forgótárcsás módszer alkalmazása

során lehet a kisebb részecskék kevésbé tudnak megtapadni a felületen, ezért nincsenek jelen nagyobb részben a felvételeken.



36. ábra: Si/TiO₂/Cu₂O (spin, 35 °C, pH 11) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a), nagyobb (b, c) nagyítással és a részecskék méreteloszlása (d)

A Cu- és Cu₂O-részecskék 1:1 arányú keverékét tartalmazó mintákról (35°C-on, pH=3 és pH=11-en készült részecskék keveréke, forgótárcsás módszerrel feljuttatva) készült felvételeket mutatja be a 37. ábra. A szintézisből származó Cu₂O-részecskék hasonlóan helyezkednek el és néznek ki, mint a csak ilyen részecskéket tartalmazó mintán (36. ábra). A feltehetően a Cu-részecskés szintézisből (35 °C, 3-as pH) származó részecskék azonban nagy méretű aggregátumokat képeztek (37. ábra, b). A képről felvett EDS-spektrum alapján a nagy méretű, nagyjából 2 µm-es gömbök Cu₂O-részecskék (melyek az XRD és EDS szerint amorfak), a mellettük lévő kristályos rész pedig a Cu. A rendszer előnyös tulajdonsága, hogy a Cu- és Cu₂O-részecskék együttesen vannak jelen a felületen, a TiO₂ felülete is hozzáférhető. Azonban, a viszonylag szűk méreteloszlású Cu₂O és az igen polidiszperz Cu-részecskék mellett nem kívánt gömb alakú, amorf részecskék is megjelentek.

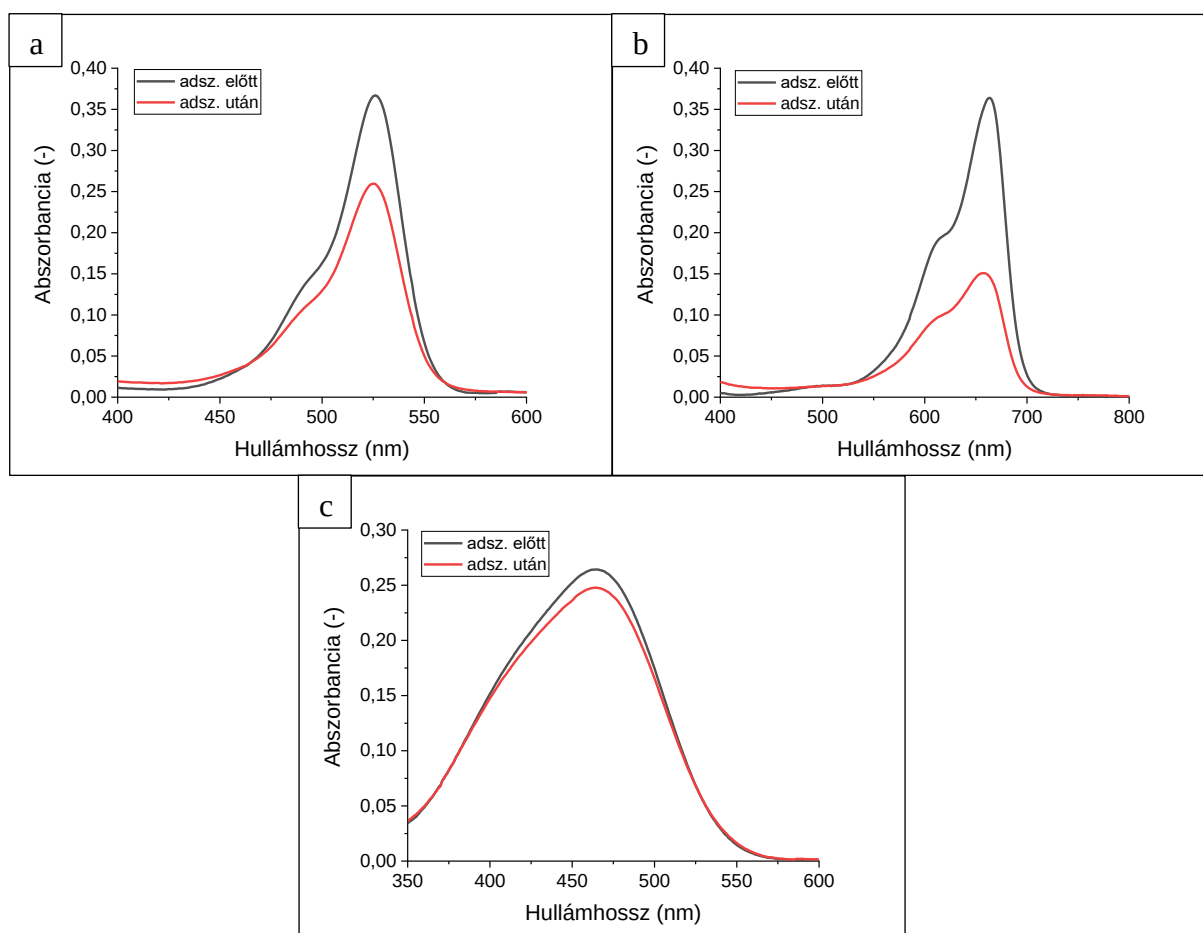


37. ábra: Si/TiO₂/Cu+Cu₂O (spin, 35°C, keverék) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a) és nagyobb (b) nagyítással

5.5 Fotokatalitikus aktivitás vizsgálatának eredményei

5.5.1 Modell színezékanyagok hatásának összehasonlítása fotodegradációs tesztekkel

A kísérleti munka során metilnarancs, metilénkék és rodamin 6G színezékek adszorpcióját és fotodegradációját hasonlítottam össze, azonos mintákat ($\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in, 10 min)), látható fényű bevilágítást és minden esetben H_2O_2 segédanyagot (125 μl , 30%-os töménységű) alkalmazva. (A továbbiakban bemutatott látható fényű fotodegradációs tesztek során is azonos mennyiségű, koncentrációjú H_2O_2 segédanyagot alkalmaztam.) Az első lépés az adszorpció mértékének összehasonlítása volt, ehhez a mintákat a színezék oldatban elhelyezve egy órán keresztül sötétben tartottam. Ezeknek eredményét mutatja a 38. ábra.



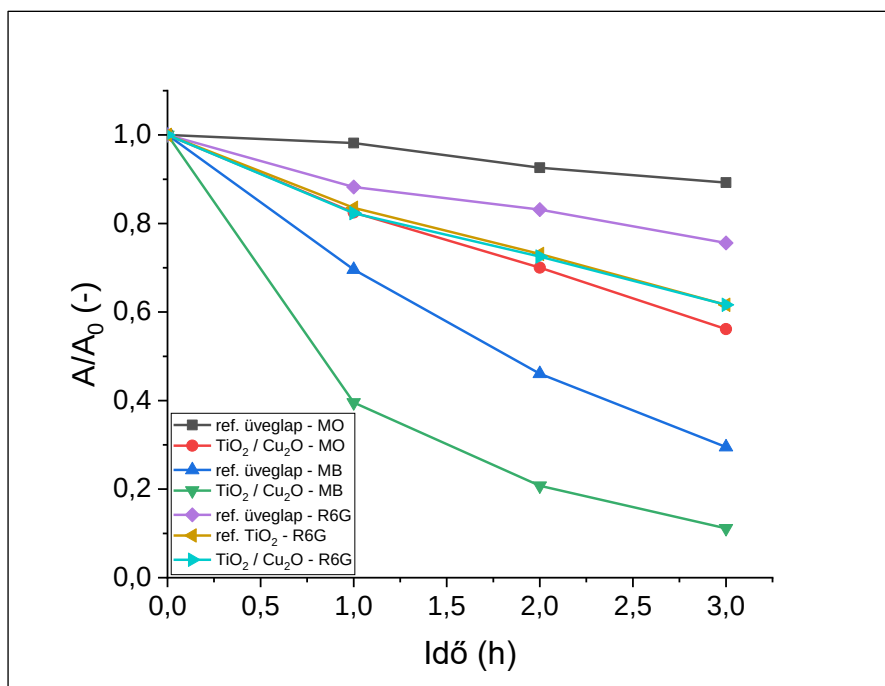
38. ábra: Adszorpciós lépés előtt és után felvett abszorbancia spektrumok a rodamin 6G (a), a metilénkék (b) és a metilnarancs (c) színezék esetében, $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in, 10min) mintát alkalmazva

A színezékoldatok abszorbancia csökkenésének oka a színezék adszorpciója a minta felületén, valamint a színezék degradációja a H_2O_2 jelenléte miatt – ez a két folyamat a rodamin 6G és a metilénkék színezékek esetében sokkal jelentősebbnek mutatkozott, mint a metilnarancs színezék esetében, a metilénkék esetében kifejezetten nagy mértékű volt a csökkenés. Az adszorpció mértékében jelentkező különbséget okozhatja az is, hogy a színezékek eltérő töltésűek: eszerint a bevonat alapvetően negatív

töltésű, amelyen ezért nem adszorbeálódik számottevően az anionos metilnarancs és adszorbeálódik jelentősen a kationos metilénkék és rodamin 6G. (ld. 13. ábra)

A fotokatalitikus aktivitás mérése során a színezékoldatok abszorbancia spektrumának változásából határoztam meg a degradáció mértékét, látható fényű bevilágítás során. Az adszorpciós lépés után felvett abszorbancia spektrumon a színezékre jellemző csúcs maximum helyén (metilnarancsnál 465 nm-en, metilénkéknél 663 nm-en, rodamin 6G esetében 526 nm-en) leolvasott abszorbancia értéket tekintettem kiindulási értéknek (A_0), majd a különböző bevilágítási idők után a maximumon leolvasott abszorbancia értékeket (A) ezzel az értékkel osztottam le. A fotoaktivitást jellemző diagramokon a relatív abszorbancia változást (A/A_0) ábrázoltam a bevilágítási idő függvényében (39. ábra).

A vizsgálathoz referenciaként üveglapot alkalmaztam mindegyik színezék esetében, hogy össze lehessen hasonlítani a színezék H_2O_2 és látható fényű bevilágítás hatására végbemenő bomlását a fotokatalizátor jelenlétéből adódó bomlással. A rodamin 6G esetében egy $kSiO_2/TiO_2$ -bevonattal rendelkező mintát is alkalmaztam referenciának, mivel a rodamin 6G a másik két színezékkel ellentétben színezékérzékenyítésre képes a TiO_2 -bevonatok esetében [62] és emiatt látható fényben is elbomlik a TiO_2 felületén, Cu- vagy Cu_2O -részecskék jelenléte nélkül.

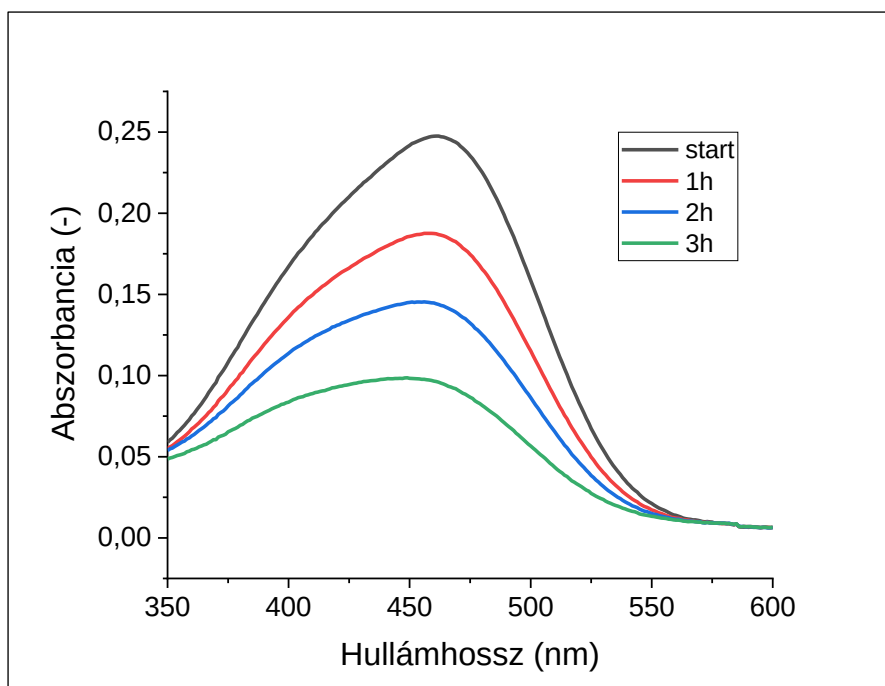


39. ábra: Különböző színezékoldatokkal végzett fotodegradációs tesztek eredménye, $kSiO_2/TiO_2/Cu_2O$ (in, 10min) mintát alkalmazva (MO: metilnarancs, MB: metilénkék, R6G: rodamin 6G), látható fényű bevilágítás hatására

Az eredmények alapján látható, hogy a metilénkék nagy mértékben bomlik H_2O_2 jelenlétében, a színezék több, mint 70%-a degradálódott a referencia üveglapot tartalmazó oldat esetében is. A TiO_2/Cu_2O -minta jelentősen több színezéket tudott elbontani, de ez a modellszínezék nem előnyös abból a szempontból, hogy a beállított körülmények mellett fotokatalizátor nélkül is nagy mértékű bomlást mutat.

A rodamin 6G esetében a $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ - minta hasonló mértékben degradálta a színezéket, mint a referencia TiO_2 -bevonat: feltételezhetően a Cu_2O jelenlétéből adódó bomlást ellensúlyozza a csökkenő hozzáférhető TiO_2 felület, ami a színezékérzékenyítésből származó bomlás mértékét csökkenti, így ez a színezék sem alkalmas a további vizsgálatokra. A metilnarancs-színezék a referencia üveglap esetében kis mértékben bomlott, mindössze az 5%-a degradálódott a vizsgálat végére. Ehhez képest a $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -minta sokkal több színezéket bontott el, mindezek alapján a metilnarancsot választottam modellanyagnak a további fotodegradáció tesztekhez.

A 40. ábra tartalmaz egy jellemző metilnarancs abszorbancia spektrumot, melyen 465 nm-nél megjelenik a színezékre jellemző csúcs, amely a látható fényű bevilágítás során fokozatosan csökken. A degradáció során enyhe kék eltolódás figyelhető meg az abszorbancia spektrumokon, ennek oka, hogy a metilnarancs molekula az azo-csoport (l. 13. ábra) mentén felhasad, a létrejövő molekuláknak a rövidebb hullámhosszaknál van abszorbancia csúcsuk, mint a metilnarancs molekulának, így kis mértékben a rövidebb hullámhosszak felé tolják el az oldat abszorbancia csúcsát. [63] Az eredmények további ismertetése során – a következőkben – csak az idő függvényében ábrázolt A/A_0 görbéket tartalmazó diagramokat tüntetem fel.

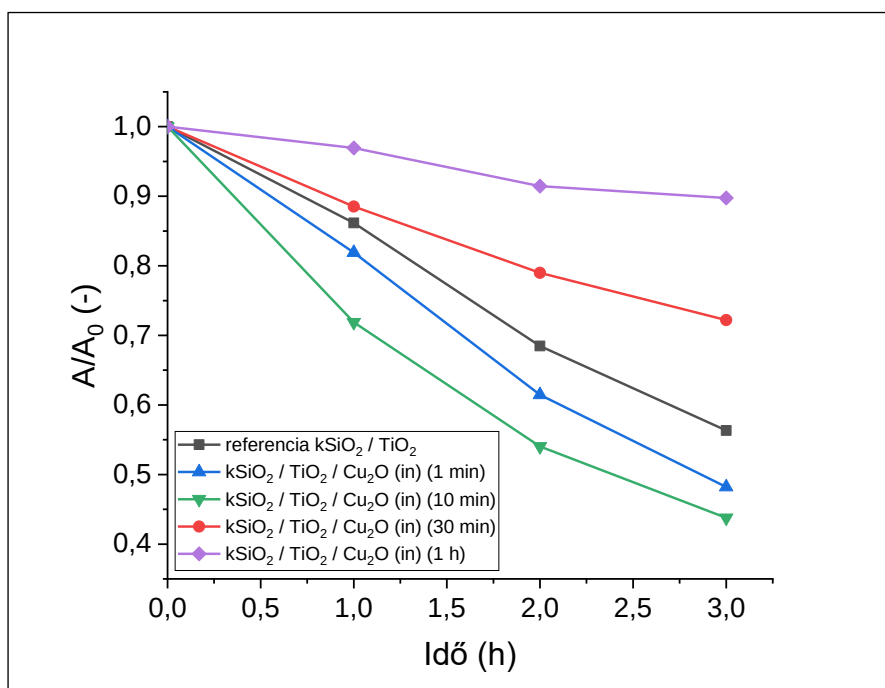


40. ábra: Metilnarancs oldat abszorbanciájának változása $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ (spin, RT, pH 3, 1 nap) minta vizsgálata során, látható fényű bevilágítás hatására, H_2O_2 jelenléte mellett

5.5.2 In situ részecskeleválasztással előállított minták vizsgálatának eredményei

Az *in situ* részecskeleválasztással előállított $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -minták esetében látható és UV-fényű megvilágítást is alkalmaztam a fotodegradációs tesztek során. Az adalékolás során különböző tartózkodási

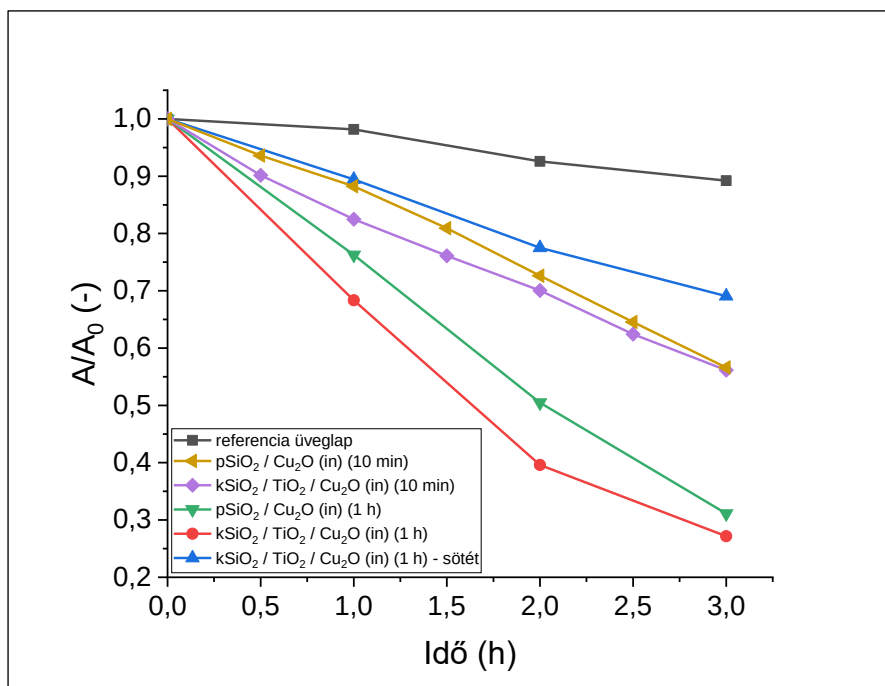
idők mellett állítottam elő mintákat (a bevonatok 1-60 percig tartózkodtak a reakcióelegyben), és vizsgáltam, hogy UV-fény alatt milyen eltérések figyelhetők meg a minták fotoaktivitásában (41. ábra). A referencia minta egy adalékoltalan TiO_2 -bevonat volt.



41. ábra: A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata in situ előállított minták esetében, UV-fényben

A vizsgálat alapján a referencia TiO_2 -bevonathoz képest csak az 1 és 10 perces tartózkodási idővel készített minták tudtak több színezéket elbontani. Az eredmények szerint a referencia TiO_2 -bevonathoz képest gyorsabban bontották a színezéket azok a minták, amelyek esetében 1 és 10 perces tartózkodási időt alkalmaztam, míg az ennél hosszabb tartózkodási idő lassabb degradációhoz vezetett.

Ugyanilyen mintákon látható fényben is elvégeztem fotoaktivitás teszteket, ebben az esetben 10 és 60 perces tartózkodási idővel készített mintákat vizsgáltam. A látható fényű vizsgálatnál referenciaként üveglapot, valamint $\text{pSiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -bevonatot alkalmaztam, utóbbi esetben azt kívántam vizsgálni van-e szerepe a TiO_2 -nak a bomlási folyamatok elősegítésében. Végeztem olyan referencia mérést is, mely során a $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in, 1 h) mintát azonos körülmények között sötétben tartottam, ez alapján tudtam megvizsgálni a nem fotoaktivitásból származó bomlást (42. ábra).



42. ábra: A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata in situ előállított minták esetében, látható fényben, H₂O₂ jelenléte mellett

Mindkét referencia minta (üveg és kSiO₂/TiO₂/Cu₂O (in, 1 h) sötétben) esetében látható színezékbomlás, ami nem a fotoaktivitásból származik. A sötétben tartott kSiO₂/TiO₂/Cu₂O (in, 1 h) minta esetében a színezék degradációját többféle mechanizmus is okozhatja. Egyrészt elképzelhető, hogy a Cu₂O felületén megkötődni képes oxigén molekulák reaktív szuperoxid gyökökké oxidálódnak, melyek képesek a metilnarancs molekulával redox reakcióba lépni. [39] Másrészt, a Cu₂O-részecskék ciklikus redox reakcióba léphetnek a H₂O₂-molekulákkal, mely során a Cu²⁺-ion egy H₂O₂-molekulával reakcióba lépve Cu⁺-ionná redukálódik, majd egy újabb H₂O₂-molekulával oxidálódik Cu²⁺-ionná. Eközben a H₂O₂-molekulákból reaktív hidroxil- és perhidroxil-gyökök keletkeznek, melyek képesek a metilnarancs molekulával redox reakcióba lépni. [64]

Ezekhez a referenciákhoz képest minden Cu₂O-részecskét tartalmazó minta látható fény megvilágítás hatására nagyobb mértékű színezékdegradációt mutatott. A 10 perces tartózkodási idővel készült Cu₂O-tartalmú minták esetében ez viszonylag kis növekedés volt, ehhez képest az 1 órás tartózkodási idővel előállított minták esetében már biztosan kijelenthető, hogy jelentős fotoaktivitást mutattak látható fényben. Valószínűleg a 10 perces tartózkodási idő esetében nem alakul ki elég Cu₂O-részecske a felületen ahhoz, hogy jelentős fotoaktivitást lehessen mérni.

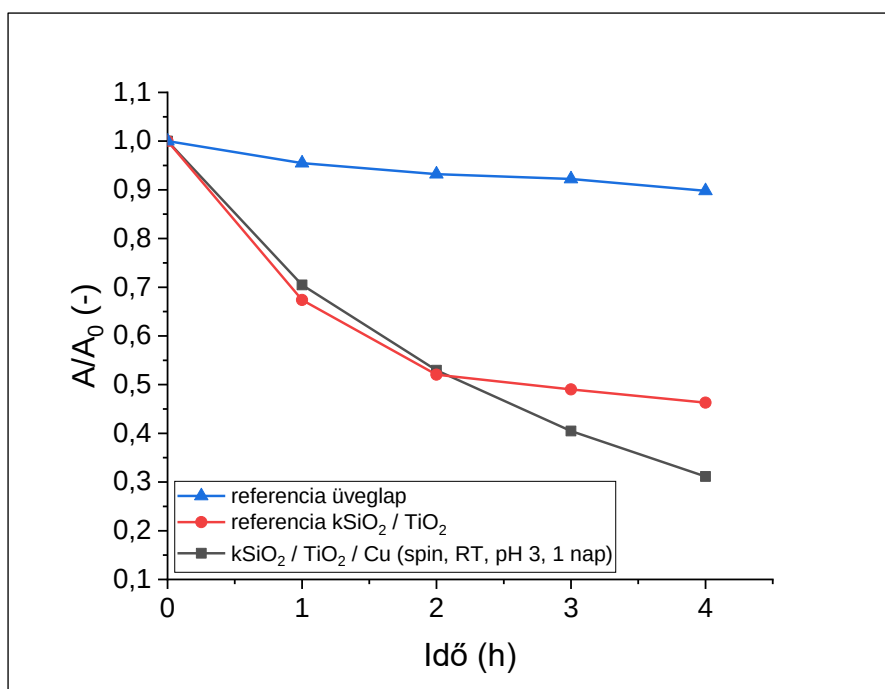
Adott tartózkodási idő mellett a pSiO₂/Cu₂O-bevonatokhoz képest kis mértékben gyorsabb színezékbomlást mutattak a kSiO₂/TiO₂/Cu₂O-bevonatok, tehát látható fényben is előnyös volt a TiO₂ jelenléte (a 2.7 fejezetben ismertetett degradációt elősegítő folyamatok ezekben a rendszerekben is lejátszódnak). A legfontosabb szerepe a látható fénynek abban volt, hogy milyen mennyiségben

tartalmazott a minta Cu_2O -részecskéket, sokkal kevésbé volt meghatározó, mennyire hozzáférhető a TiO_2 felülete.

Összehasonlítva a látható és az UV-fényben végzett méréseket, látható fényben előnyös volt a Cu_2O -részecskék nagy mennyiségű jelenléte, de UV-fényben hátrányos volt, ha szinte teljes mértékben lefedték a TiO_2 -ot, mivel UV-fényben a TiO_2 is fotoaktív és fontos, hogy legyen elegendő hozzáférhető felület a színezékmolekulák számára. Ezzel szemben látható fényben a TiO_2 csak kis mértékben tudott hozzájárulni a fotoaktivitás növeléséhez, amit jól mutat, hogy a $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ és a $\text{pSiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ minták fotoaktivitásában nem volt nagy eltérés ezekben a tesztekben.

5.5.3 Forgótárcsás módszerrel előállított minták vizsgálatának eredményei

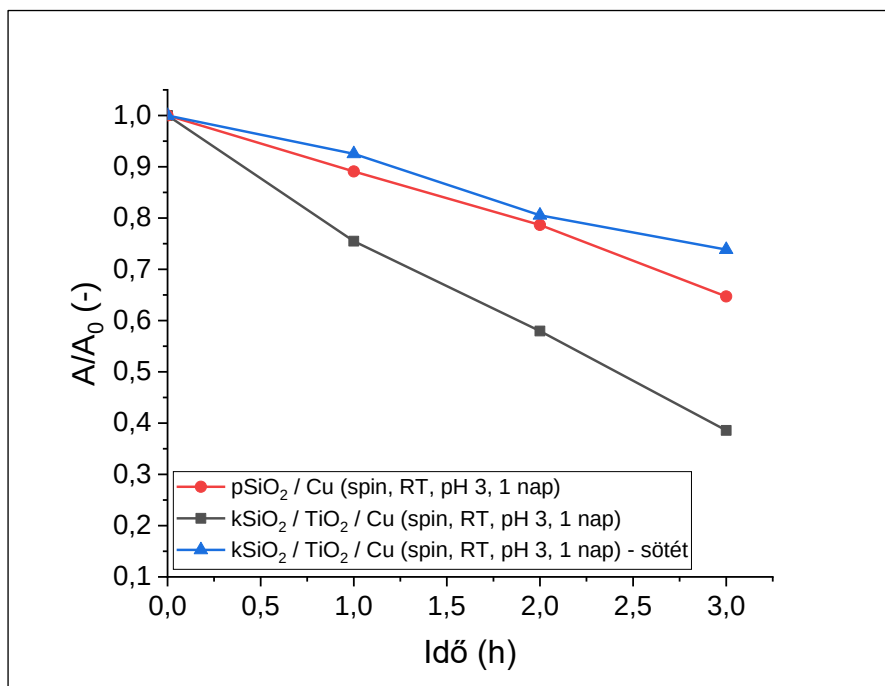
A forgótárcsás módszerrel való adalékolás során többféle szuszpenziót alkalmaztam terítőszolként, melyek kétféle mosási eljárással, illetve eltérő hőmérsékleten és pH-n készültek. Először a Cu-részecskés szolból (spin, RT, pH 3, 1 nap) készült mintákra nyert eredményeket mutatom be (43. ábra). A terítőszol szárazanyagtartalma 2 mg/ml volt. Az UV-fényű bevilágítás során referenciaként üveghordozót és TiO_2 -bevonatot alkalmaztam.



43. ábra: Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) – részecskéket tartalmazó bevonatok fotoaktivitásának vizsgálata, UV-fényben

Az adalékolt és az adalékolatlan TiO_2 -minta hasonló mértékben bontotta el a színezéket az első két órában. Ezután a $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2$ -minta esetében kis mértékben csökkent tovább a színezék mennyisége, míg a Cu-részecskékkel adalékolt mintánál gyorsabb volt a színezékbomlás. Tehát, kismértékben a Cu-részecskék jelenléte növelte a fotoaktivitást UV-fényben is.

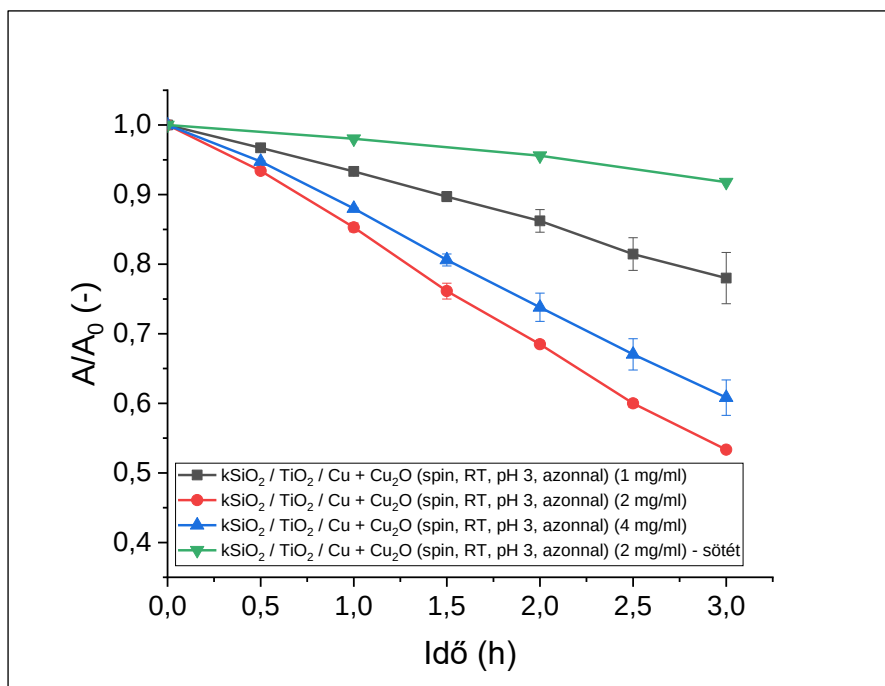
A Cu-részecskékkel adalékolt TiO_2 -bevonatot látható fényben is megvizsgáltam (44. ábra), ehhez pSiO_2 -bevonatra leválasztott Cu-részecskés referenciát alkalmaztam. Valamint végeztem olyan referencia mérést, mely során TiO_2/Cu -mintát azonos körülmények között sötétben tartottam.



44. ábra: Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) – részecskéket tartalmazó bevonatok fotoaktivitásának vizsgálata, látható fényben, H_2O_2 jelenléte mellett

A pSiO_2/Cu -minta több színezéket tudott elbontani, mint a sötétben tartott $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ -minta, de nem jelentős a különbség. Ehhez képest $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ -minta jelentős fotoaktivitást mutatott látható fényben. Tehát, az eredmények azt mutatják, hogy a $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ -rendszerek látható és UV-fényben is jelentős fotoaktivitást mutatnak, továbbá a fotoaktivitás megnőtt mind a csak Cu-részecskéket, mind a csak TiO_2 -bevonatot tartalmazó rendszerhez képest.

A Cu- és Cu_2O -részecskéket is tartalmazó szol (spin, RT, pH 3, azonnal) segítségével azt is vizsgáltam, hogy a részecskék mennyiségének változtatása milyen hatással van a fotokatalitikus aktivitásra, látható fényben. Ehhez 1, 2 és 4 mg/ml szárazanyagtartalmú szollal alkalmaztam. Végeztem egy referenciamérést, ahol a 2 mg/ml szárazanyagtartalmú szollal adalékolt mintát azonos körülmények között sötétben tartottam. A méréseket 3 párhuzamos mintával végeztem (45. ábra).

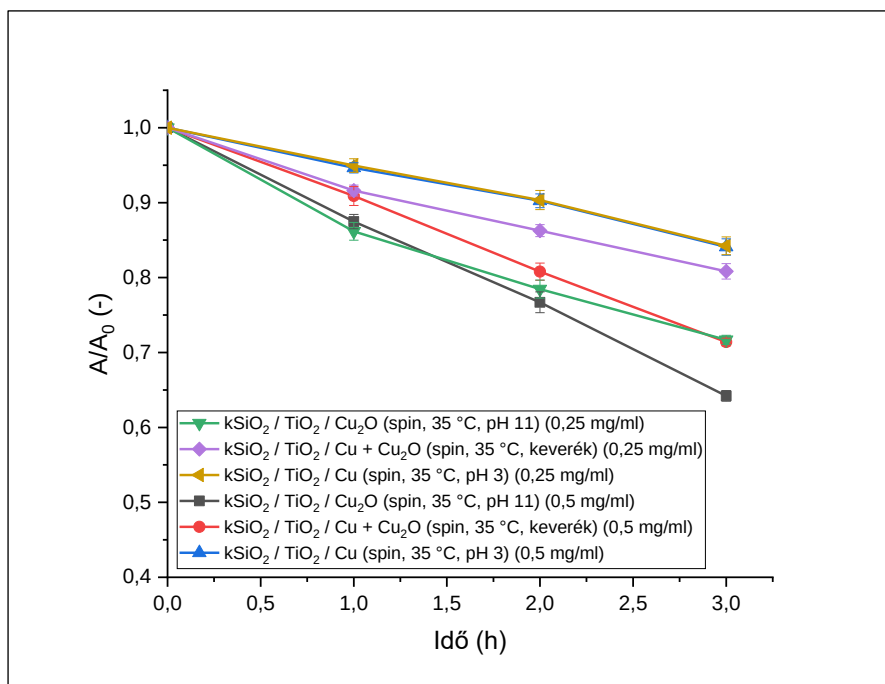


45. ábra: Cu+Cu₂O (spin, RT, pH 3, azonnal) – részecskékkel adalékolt minták fotoaktivitásának összehasonlítása, látható fényben, H₂O₂ jelenléte mellett

A vizsgálat alapján a 2 mg/ml szárazanyagtartalmú szolból készített minta rendelkezett a legjobb fotoaktivitással, de ez kis mértékben tér el a 4 mg/ml szárazanyagtartalmúnál. Ennek oka valószínűleg az, hogy az 1 mg/ml szárazanyagtartalmú terítőszol esetében kevés Cu- és Cu₂O-részecske került a felületre ahhoz, hogy jelentős fotokatalitikus aktivitás legyen elérhető, a 4 mg/ml szárazanyagtartalmú esetben pedig elképzelhető, hogy nem maradt annyi szabad TiO₂-felület, ami segítette volna a töltéshordozók vándorlását.

Érdekes módon, a Cu- és Cu₂O-részecskének az együttes jelenléte nem mutatott nagyobb fotoaktivitást, mint a csak Cu-tartalmú rendszerek, az azonos szárazanyagtartalmú mérés esetében sem (44. ábra). Feltételezhetően függ a fotoaktivitás attól, hogy a Cu- és a Cu₂O-részecskék egymáshoz és a TiO₂-felülethez képest, hogyan helyezkednek el, milyen szerkezetet alkotnak, milyen határfelületek jönnek létre. A Cu- és a Cu₂O-részecskék egymáshoz viszonyított mennyisége nem ismert ebben a rendszerben, elképzelhető, hogy kevés és kis méretű Cu-részecske van jelen, ami nem előnyös a fotoaktivitás szempontjából.

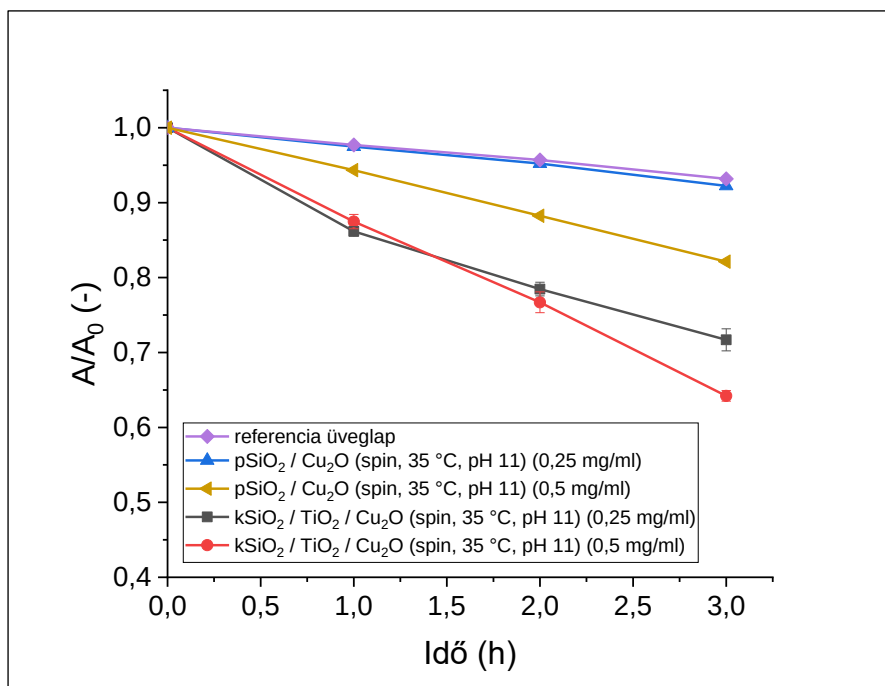
További kísérleteket végeztem (látható fényben) annak tanulmányozására, hogy a Cu-, a Cu₂O-részecskék, vagy ezek együttes jelenléte mutatja-e a legnagyobb fotoaktivitást. A hőmérséklet és a pH szabályozásával (35 °C, pH 11) előállítottam olyan szolokat is, amelyek csak Cu₂O-részecskéket tartalmaztak. Ezeket ugyanolyan hőmérsékleten, 3-as pH-n előállított, Cu-részecskéket tartalmazó rendszerekkel hasonlítottam össze. Egy keverék szolt is készítettem a Cu- és Cu₂O-részecskék 1:1 térfogatarányú keverékével. Továbbá kétféle szárazanyagtartalmú szolt alkalmaztam. Az eredményeket mutatja be a 46. ábra.



46. ábra: Cu (spin, 35 °C, pH 3) –, Cu₂O (spin, 35 °C, pH 11) – és Cu+Cu₂O (spin, 35 °C, keverék) – részecskékkel adalékolt minták fotoaktivitásának összehasonlítása, látható fényben, H₂O₂ jelenléte mellett

A kSiO₂/TiO₂/Cu-bevonatok mutatták a legkisebb fotoaktivitást és ezeknél a mintáknál nem mértem szignifikáns különbséget a részecskék mennyiségének változtatásának hatására. A keverék, kSiO₂/TiO₂/Cu+Cu₂O-rendszerek több színezéket bontottak el a Cu-részecskés rendszereknél, de az azonos szárazanyagtartalmú, csak Cu₂O-részecskéket tartalmazó rendszerek mindkét esetben jobbnak bizonyultak. A két különböző szárazanyagtartalmú, Cu₂O-részecskéket tartalmazó rendszer a vizsgálat elején hasonló mértékben bontotta a színezéket, de hosszabb távon a nagyobb szárazanyagtartalmú terítőszollal készült minta tudott több színezéket degradálni.

Mivel a csak Cu₂O-részecskéket tartalmazó minták bizonyultak a fenti összehasonlításban (46. ábra) a leghatékonyabbnak, elvégeztem referencia vizsgálatokat, melyhez alkalmaztam kétféle szárazanyagtartalom mellett (0,25 mg/ml és 0,5 mg/ml) Cu₂O-részecskékkel adalékolt pSiO₂-bevonatokat és bevonat nélküli üveglapot (47. ábra).



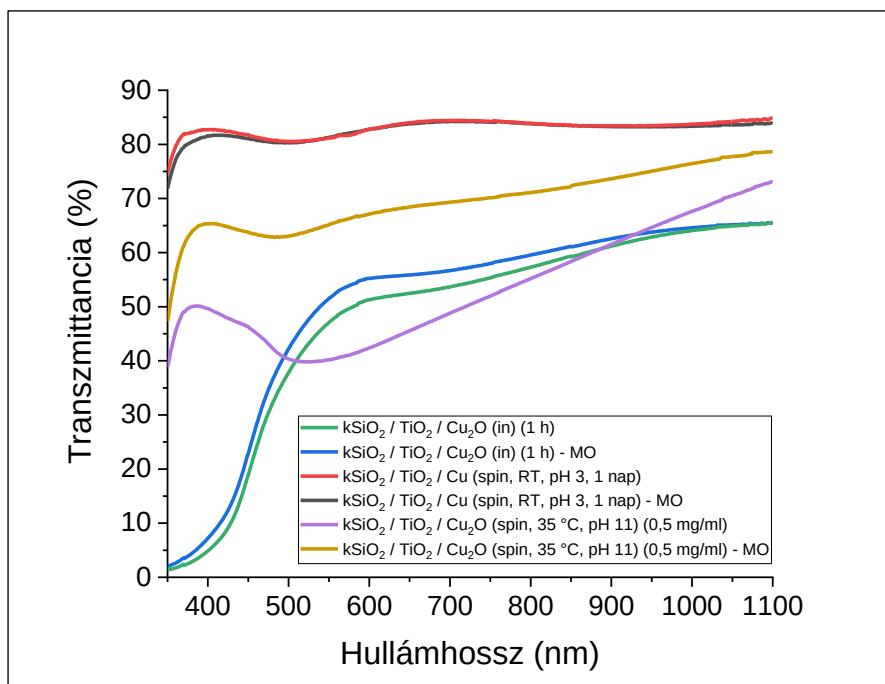
47. ábra: Cu₂O (spin, 35 °C, pH 11) – részecskékkel adalékolt minták fotoaktivitásának összehasonlítása, látható fényben, H₂O₂ jelenléte mellett

Az eredmények alapján elmondható, hogy a Cu₂O-részecskék látható fényben a TiO₂ jelenléte nélkül is bontják a színezéket, a nagyobb szárazanyagtartalmú terítoszollal készült pSiO₂/Cu₂O minta a referencia üveglaphoz képest több színezéket degradált. A kSiO₂/TiO₂/Cu₂O minták, viszont a referencia mintákhoz képest sokkal nagyobb degradációra képesek és várható módon a részecskék mennyiségének növelése kis mértékben növeli a fotoaktivitást.

Általánosságban elmondható, hogy a forgótárcsás módszerrel a felületre juttatott Cu- és Cu₂O-részecskékkel is jelentős fotoaktivitást lehetett elérni látható fényben, melyben fontos szerepe van az adalékolt részecskék mennyiségének és a felületi borítottságnak.

5.5.4 Cu- és/vagy Cu₂O-részecskékkel adalékolt bevonatok jellemzése optikai spektroszkópiai módszerrel a színezékdegradációs mérés után

A színezékdegradációs vizsgálatok után is felvettem a minták transzmittancia spektrumait, mely információt adott arról, milyen mértékben áztak le a részecskék a bevonatok felületéről. A fotodegradációs tesztek során a leghatékonyabbnak bizonyult mintákról felvett jellemző spektrumokat a 48. ábra szemlélteti. Ezek a következők voltak: kSiO₂/TiO₂/Cu₂O (in, 1 h), kSiO₂/TiO₂/Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) és kSiO₂/TiO₂/Cu₂O (spin, 35 °C, pH 11). „MO” rövidítéssel jelöltem, hogy a színezékdegradációs vizsgálat után készült a spektrum.



48. ábra: A fotodegradációs vizsgálatok alapján leghatékonyabb minták transzmittancia spektrumainak változása a színezékdegradációs vizsgálat hatására (MO: a színezékdegradációs vizsgálat után felvett spektrum)

A Cu-részecskékkel adalékolt TiO_2 -bevonatról ($\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ (spin, RT, pH 3, 1 nap)) szinte egyáltalán nem áztak le a részecskék, az *in situ* leválasztott Cu_2O -részecskék ($\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in, 1 h)) közül már több távozott, de nem jelentős mértékben. A forgótárcsás módszerrel adalékolt Cu_2O -részecskék ($\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (spin, 35 °C, pH 11)) azonban nagy mértékben leáztak. Fontos feladat lenne a további kísérleti munkában annak megoldása, hogy a részecskéket nagyobb hatékonysággal lehessen rögzíteni a felületen, ugyanis ezeknek a $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ bevonatoknak az újrafelhasználhatósága feltételezhetően nem megfelelő.

6. Összefoglalás

Kutatómunkám célja a napsugárzás minél nagyobb hullámhossztartományán fotoaktivitást mutató TiO_2 -bevonatok előállítása. Az irodalmi források alapján ezt Cu- és Cu_2O -részecskék adalékolásával kívántam elérni. Munkám eredményeit a következőkben foglalom össze.

1. A munka során mezopórusos TiO_2 -bevonatokat állítottam elő szol-gél eljárással, kompakt szilika védőréteggel ellátott üveghordozókon. A lágy templát módszerrel előállított TiO_2 -bevonat porozitása jellemzően 49%, rétegvastagsága 122 ± 2 nm volt.

2. Cu- és Cu_2O -nanorészecskék vizes közegű szuszpenzióját állítottam elő redukciós módszerrel, különböző paramétereket (hőmérséklet, pH, mosási lépés) változtatva. Megállapítottam, hogy szobahőmérsékleten meghatározó volt a szintézist követően a mosási lépés megkezdéséig eltelt idő, egy napos várakozási idő esetén csak Cu-részecskék voltak a szuszpenzióban, míg rövidebb időtartam után Cu- és Cu_2O -részecskéket is tartalmazott a rendszer. Kimutattam, hogy savas oldatokban ($\text{pH} = 3$), 35°C -on végezve a szintézist csak Cu-részecskék keletkeztek, míg lúgos közegben ($\text{pH} = 11$) csak Cu_2O -részecskéket tartalmazó rendszerhez jutottam.

3. A TiO_2 -bevonatok Cu-, ill. Cu_2O -részecskékkel való borítását két különböző eljárással valósítottam meg: *in situ* leválasztással (szobahőmérséklet, 3-as pH) egy heterogén nukleációs folyamatban vagy a 2. pontban leírtak szerint nyert szintézisek eredményeképpen kapott szuszpenziók forgótárcsás módszerrel a felületre való terítésével.

4. TEM- és SEM-mérések alapján jellemeztem az előállított részecskék méreteloszlását és a TiO_2 -bevonat felületén való elhelyezkedését. XRD- és EDS-mérésekkel pedig az egyedi krisztallitok méretét és összetételét. Megállapítottam, hogy az *in situ* adalékolás során közel gömb alakú Cu_2O -részecskék váltak le a felületre, ezeknek a mérete jellemzően 240-420 nm, melyek szinte teljesen befedték a TiO_2 felületét. Igazoltam, hogy a forgótárcsás módszerrel Cu- és Cu_2O -részecskéket, illetve ezek keverékét is fel tudtam vinni a felületre, és befolyásolni tudtam a felületi borítottságot is a felvitt részecskék mennyiségével. Megállapítottam továbbá, hogy a Cu-részecskék mérete 20-160 nm-es tartományba esett, és szigetszerűen helyezkedtek el a felületen. A Cu_2O -részecskék kocka alakúak voltak, átlagosan 60-100 nm-es élhosszúsággal, azaz viszonylag szűk méreteloszlásúak voltak, és a felületen szigetszerűen helyezkedtek el.

5. Úgy találtam, hogy a TiO_2 -bevonatok jelentős fotoaktivitást mutattak UV-fényben. Amennyiben Cu- és Cu_2O -részecskéket választottam le a felületre, a minták látható fényben is mutattak fotoaktivitást H_2O_2 adalékanyag jelenlétében. A fotoaktivitás mértéke függött a részecskék előállítási és a felületre való leválasztási körülményeitől is. Az *in situ* leválasztással készült $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ -minták közül a legjobbnak az egyórás tartózkodási idővel előállított minta bizonyult. Fontos eredmény, hogy a Cu_2O -

részecskék jelenléte UV-fényben is növelte a TiO_2 fotoaktivitását, ebben az esetben a 10 perces tartózkodási idővel kialakított minta bontotta el a legtöbb színezéket. A forgótárcsás módszerrel adalékolt minták közül a $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ (spin, RT, pH 3, 1 nap)-minta jelentős mértékű fotoaktivitást mutatott látható fényben, a színezékbomlás egyértelműen gyorsabb volt a TiO_2 -bevonathoz képest. Tehát, a TiO_2 és a Cu együttes jelenléte okozta a legnagyobb fotoaktivitást látható fény alatt. Továbbá, a TiO_2/Cu -rendszer UV-fényben is jelentősen nagyobb mértékben tudott színezéket degradálni, mint a csupán TiO_2 -ból kialakított bevonat.

A kutatómunkám további céljai között szerepel az, hogy kolloidálisan stabil, szűkebb méreteloszlású Cu-, illetve Cu_2O -szuszpenziót tudjak előállítani pl. felületaktív anyagok hozzáadásával. Az előállított részecskéket célszerű lenne jobban rögzíteni a felületen, pl. polimer-bevonatba ágyazott részecskék alkalmazásával. Fontos cél lenne továbbá az optimális adalékolt részecske mennyiségének meghatározása, mind látható, mind UV-fényben.

Függelék: vékonyréteg optikai modell alkalmazása

A vékonyréteg optikai modell alkalmazását megelőzően a *Hild*-módszer alapján korrigáltam a bevonat transzmittancia spektrumát a bevonatképzés előtt, üveghordozóról felvett transzmittancia spektrummal. A korrekcióval az üveghordozó kis mértékű elnyeléséből adódó hibát lehet figyelembe venni. [54] Ezután a korrigált transzmittancia spektrumon kijelöltem az illesztéshez használt tartományt. A szoftveres kiértékelés során a *Hild*-módszeren alapuló modellt alkalmaztam, melyben beállítottam a fix és változtatható paramétereket. [54]

Az alábbi paraméterek találhatók a modellben egyrétegű bevonat esetében, melyet a kompakt és a pórusos szilika-bevonatoknál alkalmaztam:

- n_0 : a bevonat törésmutatója; variálható érték (a beállított kezdőérték kompakt SiO_2 esetében 1,4, pórusos SiO_2 esetében 1,3)
- g : a bevonat mélységi inhomogenitása (a beállított kezdőérték pórusos és kompakt SiO_2 esetében is 1)
- q : a bevonat diszperziós faktora, mely a törésmutató hullámhossz függését mutatja meg, ha a törésmutató független a hullámhossztól, akkor az értéke 0 (a beállított kezdőérték pórusos és kompakt SiO_2 esetében is 0)
- d : a bevonat vastagságának (nm) századrésze; variálható érték (a beállított kezdőérték kompakt SiO_2 esetében 2, pórusos SiO_2 esetében 1,5)
- p_1 : az üveghordozó 632,8 nm-en megadott törésmutatója, rögzített paraméter, értéke 1,52
- p_2 : az üveghordozó diszperziós faktora, rögzített paraméter, értéke: 0,3
- k_k : a spektrofotométer lámpájának intenzitását jellemzi, feltételeztem, hogy a mérés során állandó, ezért rögzített paraméter, értéke: 1

Az alábbi paraméterek találhatók a modellben kétrétegű minta esetében, melyet kompakt SiO_2 /pórusos TiO_2 -bevonatoknál alkalmaztam:

- n_1 : a felső bevonat törésmutatója; variálható érték (a vizsgált mintákban minden esetben a TiO_2 van felül, beállított kezdőérték: 1,55)
- n_2 : az alsó bevonat törésmutatója; variálható érték (a vizsgált mintákban minden esetben a kSiO_2 van alul, beállított kezdőérték: 1,45)
- q_1, q_2 : a felső és az alsó bevonat diszperziós faktora; variálható érték (beállított kezdőértékek: $q_1=3$ és $q_2=0,3$)
- d_1 : a felső bevonat vastagságának (nm) századrésze; variálható érték (a vizsgált mintákban minden esetben a TiO_2 van felül, beállított kezdőérték: 1,2)

- d_2 : az alsó bevonat vastagságának (nm) századrésze; variálható érték (a vizsgált mintákban minden esetben a kSiO_2 van alul, beállított kezdőérték: 2)
- p_1 : az üveghordozó 632,8 nm-en megadott törésmutatója, rögzített paraméter, értéke: 1,52
- p_2 : az üveghordozó diszperziós faktora, rögzített paraméter, értéke: 0,3
- k_k : a spektrofotométer lámpájának intenzitását jellemzi, feltételeztem, hogy a mérés során állandó, ezért rögzített paraméter, értéke: 1

A szoftver addig változtatja a paramétereket, amíg a generált és a mért adatok közötti eltérés minimális lesz, az illesztés a *Levenberg-Marquardt* algoritmus alapján működik. [65]

A meghatározott törésmutatóból közelítőleg meghatároztam a bevonatok porozitását a *Lorentz-Lorenz* összefüggést (16) felhasználva [66]:

$$\frac{n_{\text{eff}}^2 - 1}{n_{\text{eff}}^2 + 2} = \alpha \cdot \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} + (1 - \alpha) \cdot \frac{n_{\text{lev}}^2 - 1}{n_{\text{lev}}^2 + 2} \quad (16)$$

Az egyenletben n_{eff} a bevonat effektív törésmutatója, n_b a tömbi anyag törésmutatója, n_{lev} a levegő törésmutatója, α a térfogati tört. Ez alapján a porozitást az $(1 - \alpha)$ különbség fogja megadni. A számításhoz használt tömbi törésmutató irodalmi értéke a TiO_2 esetében 2,4 [61], a SiO_2 esetében 1,462 [60].

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Hórvölgyi Zoltánnak, aki lehetőséget biztosított kutatómunkám elvégzésére és iránymutatásával végig segítette szakmai fejlődésemet. Köszönöm támogató hozzáállását.

Köszönettel tartozom konzulensemnek, Dr. Tegze Borbálának, aki kiváló szakértelemmel felügyelte kísérleti munkámat és segítsége nagyban hozzájárult dolgozatom létrejöttéhez. Kérdéseimmel bármikor fordulhattam hozzá és tanácsaival folyamatosan támogatott.

Köszönöm Dr. Albert Emőkének és Márton Péternek, hogy bármikor kereshettem őket a laboratóriumi munkával kapcsolatos kérdéseimmel és meglátásaikkal hozzájárultak munkám sikerességéhez.

Köszönet illeti Dr. Madarász Jánost a röntgendiffrakciós mérések elvégzéséért, Dr. Zámbó Dánielt a téremissziós pásztázó elektronmikroszkópos és Dr. Sáfrán Györgyöt a transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért.

A kutatáshoz hozzájárult a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal (NKFIH) K-128266 számú (OTKA) pályázata. A kutatómunka az ITM NKFIA által nyújtott TKP2020 IKA támogatásból, az NKFIH által kibocsátott támogatói okirat alapján (projekt azonosító: TKP2020 IES, BME-IE-NAT); valamint a BME-EGA-02 és BME-NVA-02 számú projektek részeként az Innovációs és Technológiai Minisztérium Nemzeti Kutatási Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatással, a TKP2021 pályázati program finanszírozásában valósult meg.

Irodalomjegyzék

- [1] R. Blossey, “Self-cleaning surfaces — virtual realities,” *Nat Mater*, vol. 2, no. 5, pp. 301–306, May 2003, doi: 10.1038/nmat856.
- [2] S. Banerjee, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, “Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis,” *Appl Catal B*, vol. 176–177, pp. 396–428, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.03.058.
- [3] W. Ren and A. Wu, Eds., *TiO₂ nanoparticles: applications in nanobiotechnology and nanomedicine*. Wiley-VCH, 2020.
- [4] K. Nakata and A. Fujishima, “TiO₂ photocatalysis: Design and applications,” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [5] “COMMISSION REGULATION (EU) 2022/63 of 14 January 2022 amending Annexes II and III to Regulation (EC) No 1333/2008 of the European Parliament and of the Council as regards the food additive titanium dioxide (E 171),” *Official Journal of the European Union*, 2022.
- [6] M. D. Newman, M. Stotland, and J. I. Ellis, “The safety of nanosized particles in titanium dioxide- and zinc oxide-based sunscreens,” *J Am Acad Dermatol*, vol. 61, no. 4, pp. 685–692, Oct. 2009, doi: 10.1016/j.jaad.2009.02.051.
- [7] Q. Guo, C. Zhou, Z. Ma, and X. Yang, “Fundamentals of TiO₂ Photocatalysis: Concepts, Mechanisms, and Challenges,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 50, Dec. 2019, doi: 10.1002/adma.201901997.
- [8] S. M. Gupta and M. Tripathi, “A review of TiO₂ nanoparticles,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, Jun. 2011, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [9] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, “New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, Sep. 2014, doi: 10.1039/c4cp02201g.
- [10] L. Kőrösi, S. Papp, and I. Dékány, “Synthesis, Structure, and Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide and Some of Its Surface-Modified Derivatives,” in *Catalysis for Alternative Energy Generation*, New York, NY: Springer New York, 2012, pp. 459–489. doi: 10.1007/978-1-4614-0344-9_12.
- [11] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends,” *Catal Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.06.018.

- [12] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, "Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 15, no. 1, pp. 1–20, Jun. 2013, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001.
- [13] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J.-V. Weber, "Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions," *Catal Today*, vol. 101, no. 3–4, pp. 315–321, Apr. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.03.038.
- [14] L. Huang, F. Peng, H. Wang, H. Yu, and Z. Li, "Preparation and characterization of Cu₂O/TiO₂ nano-nano heterostructure photocatalysts," *Catal Commun*, vol. 10, no. 14, pp. 1839–1843, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.catcom.2009.06.011.
- [15] J. Wang, G. Ji, Y. Liu, M. A. Gondal, and X. Chang, "Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanotube arrays prepared by an electrodeposition method exhibiting enhanced photocatalytic activity for CO₂ reduction to methanol," *Catal Commun*, vol. 46, pp. 17–21, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.catcom.2013.11.011.
- [16] M. Muscetta, R. Andreozzi, L. Clarizia, I. di Somma, and R. Marotta, "Hydrogen production through photoreforming processes over Cu₂O/TiO₂ composite materials: A mini-review," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 53, pp. 28531–28552, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.225.
- [17] Z. Jin, X. Zhang, Y. Li, S. Li, and G. Lu, "5.1% Apparent quantum efficiency for stable hydrogen generation over eosin-sensitized CuO/TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation," *Catal Commun*, vol. 8, no. 8, pp. 1267–1273, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.catcom.2006.11.019.
- [18] J. Wu *et al.*, "Photocatalytic oxidation of gas-phase Hg⁰ by carbon spheres supported visible-light-driven CuO–TiO₂," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 46, pp. 416–425, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jiec.2016.11.012.
- [19] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, and S. C. Pillai, "Photocatalytic hydrogen production using metal doped TiO₂: A review of recent advances," *Appl Catal B*, vol. 244, pp. 1021–1064, May 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.11.080.
- [20] L. Clarizia, G. Vitiello, G. Luciani, I. di Somma, R. Andreozzi, and R. Marotta, "In situ photodeposited nanoCu on TiO₂ as a catalyst for hydrogen production under UV/visible radiation," *Appl Catal A Gen*, vol. 518, pp. 142–149, May 2016, doi: 10.1016/j.apcata.2015.07.044.
- [21] J. M. Kum, Y. J. Park, H. J. Kim, and S. O. Cho, "Plasmon-enhanced photocatalytic hydrogen production over visible-light responsive Cu/TiO₂," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 12, p. 125402, Mar. 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/12/125402.
- [22] M. Janczarek, A. Zielińska-Jurek, I. Markowska, and J. Hupka, "Transparent thin films of Cu–TiO₂ with visible light photocatalytic activity," *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 14, no. 3, pp. 591–596, Mar. 2015, doi: 10.1039/c4pp00271g.

- [23] B. Xin, P. Wang, D. Ding, J. Liu, Z. Ren, and H. Fu, "Effect of surface species on Cu-TiO₂ photocatalytic activity," *Appl Surf Sci*, vol. 254, no. 9, pp. 2569–2574, Feb. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.09.002.
- [24] B. Hampel, Z. Pap, A. Sapi, A. Szamosvolgyi, L. Baia, and K. Hernadi, "Application of TiO₂-Cu Composites in Photocatalytic Degradation Different Pollutants and Hydrogen Production," *Catalysts*, vol. 10, no. 1, p. 85, Jan. 2020, doi: 10.3390/catal10010085.
- [25] A. M. Mohammed, S. S. Mohtar, F. Aziz, S. A. Mhamad, and M. Aziz, "Review of various strategies to boost the photocatalytic activity of the cuprous oxide-based photocatalyst," *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 2, p. 105138, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105138.
- [26] M. E. Aguirre, R. Zhou, A. J. Eugene, M. I. Guzman, and M. A. Grela, "Cu₂O/TiO₂ heterostructures for CO₂ reduction through a direct Z-scheme: Protecting Cu₂O from photocorrosion," *Appl Catal B*, vol. 217, pp. 485–493, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.05.058.
- [27] Z. Xi, C. Li, L. Zhang, M. Xing, and J. Zhang, "Synergistic effect of Cu₂O/TiO₂ heterostructure nanoparticle and its high H₂ evolution activity," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 12, pp. 6345–6353, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.209.
- [28] L. Rekeb, L. Hamadou, A. Kadri, N. Benbrahim, and E. Chainet, "Highly broadband plasmonic Cu film modified Cu₂O/TiO₂ nanotube arrays for efficient photocatalytic performance," *Int J Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 21, pp. 10541–10553, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.02.188.
- [29] K. Midtdal and B. P. Jelle, "Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 109, pp. 126–141, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.solmat.2012.09.034.
- [30] L. Cassar, "Photocatalysis of Cementitious Materials: Clean Buildings and Clean Air," *MRS Bull*, vol. 29, no. 5, pp. 328–331, May 2004, doi: 10.1557/mrs2004.99.
- [31] S. P. Tallósy *et al.*, "Investigation of the antibacterial effects of silver-modified TiO₂ and ZnO plasmonic photocatalysts embedded in polymer thin films," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 19, pp. 11155–11167, Oct. 2014, doi: 10.1007/s11356-014-2568-6.
- [32] H. M. Yadav, J. S. Kim, and S. H. Pawar, "Developments in photocatalytic antibacterial activity of nano TiO₂: A review," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, no. 7. Springer New York LLC, pp. 1989–1998, Jul. 01, 2016. doi: 10.1007/s11814-016-0118-2.
- [33] X. Fan, L. Yahia, and E. Sacher, "Antimicrobial properties of the Ag, Cu nanoparticle system," *Biology (Basel)*, vol. 10, no. 2, pp. 1–37, Feb. 2021, doi: 10.3390/biology10020137.
- [34] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, 1990.

- [35] R. R. Poolakkandy and M. M. Menamparambath, "Soft-template-assisted synthesis: A promising approach for the fabrication of transition metal oxides," *Nanoscale Advances*, vol. 2, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 5015–5045, Nov. 01, 2020. doi: 10.1039/d0na00599a.
- [36] L. Cot *et al.*, "Inorganic membranes and solid state sciences," *Solid State Sci*, vol. 2, no. 3, pp. 313–334, May 2000, doi: 10.1016/S1293-2558(00)00141-2.
- [37] A. G. Ricciardulli and P. W. M. Blom, "Solution-Processable 2D Materials Applied in Light-Emitting Diodes and Solar Cells," *Advanced Materials Technologies*, vol. 5, no. 8. Wiley-Blackwell, Aug. 01, 2020. doi: 10.1002/admt.201900972.
- [38] W. S. Koe, J. W. Lee, W. C. Chong, Y. L. Pang, and L. C. Sim, "An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, no. 3. Springer, pp. 2522–2565, Jan. 01, 2020. doi: 10.1007/s11356-019-07193-5.
- [39] F. Zhang, G. Dong, M. Wang, Y. Zeng, and C. Wang, "Efficient removal of methyl orange using Cu₂O as a dual function catalyst," *Appl Surf Sci*, vol. 444, pp. 559–568, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.03.087.
- [40] H. W. P. Carvalho, A. P. L. Batista, P. Hammer, and T. C. Ramalho, "Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂–Cu thin films: Theoretical and experimental study," *J Hazard Mater*, vol. 184, no. 1–3, pp. 273–280, Dec. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.033.
- [41] T. Rasheed, M. Bilal, H. M. N. Iqbal, H. Hu, and X. Zhang, "Reaction Mechanism and Degradation Pathway of Rhodamine 6G by Photocatalytic Treatment," *Water Air Soil Pollut*, vol. 228, no. 8, p. 291, Aug. 2017, doi: 10.1007/s11270-017-3458-6.
- [42] L. Andronic, S. Manolache, and A. Duta, "Photocatalytic degradation of methyl orange: Influence of H₂O₂ in the TiO₂-based system," in *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Feb. 2008, pp. 728–732. doi: 10.1166/jnn.2008.C169.
- [43] S. Lakshmi, R. Renganathan, and S. Fujita, "Study on TiO₂-mediated photocatalytic degradation of methylene blue," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 88, no. 2–3, pp. 163–167, May 1995, doi: 10.1016/1010-6030(94)04030-6.
- [44] T. Aarthi and G. Madras, "Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano-TiO₂," *Ind Eng Chem Res*, vol. 46, no. 1, pp. 7–14, Jan. 2007, doi: 10.1021/ie060948n.
- [45] S. Haji, B. Benstaali, and N. Al-Bastaki, "Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 168, no. 1, pp. 134–139, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.cej.2010.12.050.

- [46] S. Al-Qaradawi and S. R. Salman, "Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 148, no. 1–3, pp. 161–168, May 2002, doi: 10.1016/S1010-6030(02)00086-2.
- [47] M. I. Din, R. Khalid, J. Najeeb, and Z. Hussain, "Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review," *J Clean Prod*, vol. 298, p. 126567, May 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126567.
- [48] J. Cenens, "Visible Spectroscopy of Methylene Blue on Hectorite, Laponite B, and Barasym in Aqueous Suspension," *Clays Clay Miner*, vol. 36, no. 3, pp. 214–224, 1988, doi: 10.1346/CCMN.1988.0360302.
- [49] F. M. Zehentbauer *et al.*, "Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 121, pp. 147–151, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.saa.2013.10.062.
- [50] D. Toptygin, B. Z. Packard, and L. Brand, "Resolution of absorption spectra of rhodamine 6G aggregates in aqueous solution using the law of mass action," *Chem Phys Lett*, vol. 277, no. 5–6, pp. 430–435, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0009-2614(97)00943-3.
- [51] Y. Paz and A. Heller, "Photo-oxidatively self-cleaning transparent titanium dioxide films on soda lime glass: The deleterious effect of sodium contamination and its prevention," *J Mater Res*, vol. 12, no. 10, pp. 2759–2766, Oct. 1997, doi: 10.1557/JMR.1997.0367.
- [52] P. Novotna, J. Krysa, J. Maixner, P. Kluson, and P. Novak, "Photocatalytic activity of sol–gel TiO₂ thin films deposited on soda lime glass and soda lime glass precoated with a SiO₂ layer," *Surf Coat Technol*, vol. 204, no. 16–17, pp. 2570–2575, May 2010, doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.01.043.
- [53] C. Covarrubias, D. Trepiana, and C. Corral, "Synthesis of hybrid copper-chitosan nanoparticles with antibacterial activity against cariogenic *Streptococcus mutans*," *Dent Mater J*, vol. 37, no. 3, pp. 379–384, 2018, doi: 10.4012/dmj.2017-195.
- [54] E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Seps, N. Ábrahám, and Z. Hórvölgyi, "Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films," *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, vol. 9, no. 10, pp. 920–930, Oct. 2007, doi: 10.1088/1464-4258/9/10/023.
- [55] X. Liu, B. Geng, Q. Du, J. Ma, and X. Liu, "Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu₂O and Cu nanoparticles through a single-precursor route," *Materials Science and Engineering A*, vol. 448, no. 1–2, pp. 7–14, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.msea.2006.08.104.
- [56] Q. LIU, T. YASUNAMI, K. KURUDA, and M. OKIDO, "Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 22, no. 9, pp. 2198–2203, Sep. 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61449-0.

- [57] S. M. Butte and S. A. Waghuley, "Optical properties of Cu₂O and CuO," in *3RD INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER AND APPLIED PHYSICS (ICC-2019)*, AIP Publishing, May 2020, p. 020093. doi: 10.1063/5.0001644.
- [58] A. Ait Hssi *et al.*, "Optical and dielectric properties of electrochemically deposited p-Cu₂O films," *Mater Res Express*, vol. 7, no. 1, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6772.
- [59] E. Hild, "Determination of Refractive Indices of Thin Transparent Layers From the Transmittance or Reflectance Measured at the Wavenumber of an Interference Peak," *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, vol. 19, no. 4, pp. 291–305, 1975.
- [60] L. v. Rodríguez-de Marcos, J. I. Larruquert, J. A. Méndez, and J. A. Aznárez, "Self-consistent optical constants of SiO₂ and Ta₂O₅ films," *Opt Mater Express*, vol. 6, no. 11, p. 3622, Nov. 2016, doi: 10.1364/OME.6.003622.
- [61] M. R. Saleem, S. Honkanen, and J. Turunen, "Thermal properties of TiO₂ films fabricated by atomic layer deposition," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 60, no. 1, p. 012008, Jun. 2014, doi: 10.1088/1757-899X/60/1/012008.
- [62] A. Mills, A. Belghazi, R. H. Davies, D. Worsley, and S. Morris, "A kinetic study of the bleaching of rhodamine 6G photosensitized by titanium dioxide," *J Photochem Photobiol A Chem*, vol. 79, no. 1–2, pp. 131–139, Apr. 1994, doi: 10.1016/1010-6030(93)03754-5.
- [63] S. Xu, Y. Zhu, L. Jiang, and Y. Dan, "Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Polythiophene/TiO₂ Composite Particles," *Water Air Soil Pollut*, vol. 213, no. 1–4, pp. 151–159, Nov. 2010, doi: 10.1007/s11270-010-0374-4.
- [64] C. Y. Kuo, C. H. Wu, J. T. Wu, and Y. C. Chen, "Preparation of immobilized Cu₂O using microwave irradiation and its catalytic activity for bisphenol A: comparisons of Cu₂O/H₂O₂ and visible-light/Cu₂O/H₂O₂ systems," *Water Science and Technology*, vol. 70, no. 8, pp. 1428–1433, Oct. 2014, doi: 10.2166/wst.2014.373.
- [65] J. J. Moré, "The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory," 1978, pp. 105–116. doi: 10.1007/BFb0067700.
- [66] H. A. Lorentz, *The Theory of Electrons*. Leipzig, 1906.

Ábrajegyzék

1. ábra: A TiO ₂ fényindukált felhasználási lehetőségei [4].....	2
2. ábra: A fotogerjesztett töltéshordozók létrejöttének és további redox reakcióinak vázlatos rajza [2].....	3
3. ábra: TiO ₂ adalékolási lehetőségeinek vázlatos bemutatása [12]	4
4. ábra: TiO ₂ /Cu ₂ O kompozit fotoaktivitásának mechanizmusa [16]	5
5. ábra: TiO ₂ /Cu kompozit fotoaktivitásának mechanizmusa [20]	6
6. ábra: TiO ₂ /Cu+Cu ₂ O kompozit fotoaktivitásának lehetséges mechanizmusa [27].....	6
7. ábra: TiO ₂ /Cu ₂ O/Cu kompozit fotoaktivitásának lehetséges mechanizmusa [28].....	7
8. ábra: Öntisztuló ablaküveg sematikus rajza [29]	7
9. ábra: Szol-gél eljárással előállítható rendszerek [34].....	8
10. ábra: Szol-gél módszer lágy templát alkalmazásával: a blokk kopolimer molekulák micellaképzése (a), liogél kialakulása (b), a kialakult vázszerkezet és a pórusok (c) [36]	9
11. ábra: A mártásos eljárás lépései [37]	9
12. ábra: A forgótárcsás módszer lépései [37].....	10
13. ábra: A metilnarancs (a), a metilénkék (b) és a rodamin 6G (c) molekulászerkezete	12
14. ábra: Adrona Integrity+ víztisztító készülék.....	15
15. ábra: Minták vázlatos rajza	17
16. ábra: Réteghúzó berendezés.....	18
17. ábra: Kemence és minták porcelán tégelyben.....	19
18. ábra: Előállított Cu ₂ O- (bal) és Cu-szuszpenzió (jobb) etanolban.....	20
19. ábra: A reakcióelegybe helyezett üveghordozó, a részecskék heterogén nukleációval a felületen válnak le.....	20
20. ábra: A spin-coater berendezés (a), az adalékoláshoz alkalmazott szuszpenziók: Cu ₂ O-szol (bal), Cu- és Cu ₂ O-részecskék keveréke (középen) és Cu-szol (jobb) (b).....	21
21. ábra: Hanon i9 spektrofotométer.....	22
22. ábra: Színezékdegradációs mérés elvi elrendezése (bal) és a méréshez használt 10 ⁻⁵ M koncentrációjú metilnarancsszínezék-oldatok (jobb).....	24
23. ábra: XRD eredmények szobahőmérsékleten termosztált szintézisből származó mintáról azonnali és 1 napos várakozási idővel végzett tisztítási lépéssel, valamint 35 °C-on termosztált szintézisből kapott mintáról 3-as és 11-es pH-n, a keverék rendszerben a Cu ₂ O jellemző csúcsokat *-gal jelöltem.....	25
24. ábra: XRD-eredmény grazing angle mérési móddal in situ adalékolású TiO ₂ -bevonatról, a Cu ₂ O jellemző csúcsokat *-gal jelöltem.....	26

25. ábra: Üveghordozó, kompakt szilika (kSiO_2)-, pórusos szilika (pSiO_2)- és $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2$ -bevonatok transzmittancia spektrumai	28
26. ábra: Cu_2O (in) – részecskék hatása a transzmittancia spektrumra.....	29
27. ábra: In situ leválasztott Cu_2O részecskék TiO_2 -bevonaton (1 h tartózkodási idő).....	30
28. ábra: Cu_2O (spin, 35 °C, pH 11) – részecskék hatása a transzmittanciára.....	30
29. ábra: Forgótárcsás módszerrel készült $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (spin, 35 °C, pH 11) minta	31
30. ábra: Cu- és Cu_2O (spin, RT, pH 3, azonnal) – részecskék mennyiségének és a Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) hatása a transzmittancia spektrumra	31
31. ábra: Cu (RT, pH 3, 1 nap) – részecskékről készült TEM-felvételek	32
32. ábra: Cu_2O (RT, pH 3, azonnal) – részecskékről készült TEM-felvételek	33
33. ábra: Cu_2O (35 °C, pH 11) – részecskékről készült TEM-felvételek (a) és a részecskék méreteloszlása (b).....	33
34. ábra: Si/ TiO_2 / Cu_2O (in, 1h) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a), nagyobb (b) nagyítással és a részecskék méreteloszlása (c)	34
35. ábra: Si/ TiO_2 /Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a), nagyobb (b,c) nagyítással és a részecskék méreteloszlása (d)	35
36. ábra: Si/ TiO_2 / Cu_2O (spin, 35 °C, pH 11) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a), nagyobb (b, c) nagyítással és a részecskék méreteloszlása (d).....	36
37. ábra: Si/ TiO_2 /Cu+ Cu_2O (spin, 35°C, keverék) mintáról készült FE-SEM felvételek kisebb (a) és nagyobb (b) nagyítással	37
38. ábra: Adszorpció lépés előtt és után felvett abszorbancia spektrumok a rodamin 6G (a), a metilénkék (b) és a metilnarancs (c) színezék esetében, $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in, 10min) mintát alkalmazva	38
39. ábra: Különböző színezékkoldatokkal végzett fotodegradációs tesztek eredménye, $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ (in, 10min) mintát alkalmazva (MO: metilnarancs, MB: metilénkék, R6G: rodamin 6G), látható fényű bevilágítás hatására.....	39
40. ábra: Metilnarancs oldat abszorbanciájának változása $\text{kSiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}$ (spin, RT, pH 3, 1 nap) minta vizsgálata során, látható fényű bevilágítás hatására, H_2O_2 jelenléte mellett	40
41. ábra: A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata in situ előállított minták esetében, UV-fényben	41
42. ábra: A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata in situ előállított minták esetében, látható fényben, H_2O_2 jelenléte mellett.....	42
43. ábra: Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) – részecskéket tartalmazó bevonatok fotoaktivitásának vizsgálata, UV-fényben.....	43
44. ábra: Cu (spin, RT, pH 3, 1 nap) – részecskéket tartalmazó bevonatok fotoaktivitásának vizsgálata, látható fényben, H_2O_2 jelenléte mellett.....	44

45. ábra: Cu+Cu ₂ O (spin, RT, pH 3, azonnal) – részecskékkel adalékolt minták fotoaktivitásának összehasonlítása, látható fényben, H ₂ O ₂ jelenléte mellett.....	45
46. ábra: Cu (spin, 35 °C, pH 3) –, Cu ₂ O (spin, 35 °C, pH 11) – és Cu+Cu ₂ O (spin, 35 °C, keverék) – részecskékkel adalékolt minták fotoaktivitásának összehasonlítása, látható fényben, H ₂ O ₂ jelenléte mellett	46
47. ábra: Cu ₂ O (spin, 35 °C, pH 11) – részecskékkel adalékolt minták fotoaktivitásának összehasonlítása, látható fényben, H ₂ O ₂ jelenléte mellett.....	47
48. ábra: A fotodegradációs vizsgálatok alapján leghatékonyabb minták transzmittancia spektrumainak változása a színezékdegradációs vizsgálat hatására (MO: a színezékdegradációs vizsgálat után felvett spektrum).....	48