

Doktori (Ph.D.) értekezés

**Funkcionalizált felületű nanokristályos titán-dioxid
fotoaktivitása szilárd/gáz és szilárd/folyadék
határfelületeken**

Kőrösi László Tamás
okl.vegyész

*Témavezető: Dr. Dékány Imre
egyetemi tanár, az MTA rendes tagja*

Kémia Doktori Iskola

Magyar Tudományos Akadémia - Szegedi Tudományegyetem TTIK
Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport

Szeged
2008

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései	3
2. Irodalmi áttekintés	5
2.1. A titán-dioxidról általában	5
2.2. Fotoindukált folyamatok titán-dioxidon	6
2.3. A TiO_2 alkalmazása a heterogén fotokatalízisben, a fenol és az etanol fotooxidációja	8
2.4. A TiO_2 fényelektromos tulajdonságai, fényelektromos vezetése	14
2.5. A TiO_2 fotokatalitikus aktivitását befolyásoló tényezők	17
2.5.1 A TiO_2 előállításának módszerei	20
2.5.2 A hordozó szerepe és a TiO_2 adalékolása	23
2.5.3 A titán-dioxid felületmódosítása	25
3. Kísérleti anyagok és módszerek	31
3.1. Felhasznált anyagok	31
3.2. A titán-dioxid minták előállítása és funkcionálizálása	31
3.3. Vizsgálati módszerek	32
3.3.1. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia (ICP-AES)	32
3.3.2. Termogravimetriás mérések (TG)	33
3.3.3. Röntgendiffrakció (XRD)	33
3.3.4. Kisszögű röntgenszórás (SAXS)	33
3.3.5. N_2 -szorpciós vizsgálatok	34
3.3.6. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	34
3.3.7. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	34
3.3.8. Diffúz reflexiós UV-vis spektroszkópia (DR-UV-vis)	35
3.3.9. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)	35
3.3.10. Diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFTS)	35
3.3.11. TiO_2 vékonyrétegek fényelektromos vezetése	36
3.4. A fotokatalizátorok aktivitásának vizsgálata	37
3.4.1. Etanol fotooxidációja szilárd/gáz határfelületen	37
3.4.2. Gázkromatográfia (GC-TCD-FID)	40
3.4.3. Fenol fotooxidációja szilárd/folyadék határfelületen	41
3.4.4. Nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia (HPLC)	42
3.4.5. Teljes széntartalom meghatározás (TC)	42

4. Eredmények és értékelésük	43
4.1. A fotokatalizátorok összetétele és szerkezete	43
4.1.1. Termoanalitikai eredmények	43
4.1.2. Az infravörös spektroszkópia eredményei	44
4.1.3. A tömbi és a felületi összetétel összehasonlítása	47
4.1.4. A foszfátmódosítás hatása a titán-dioxid termikus stabilitására	51
4.1.4.1. A titán-dioxid minták kristályszerkezete	51
4.1.4.2. A N ₂ -szorpciós vizsgálatok eredményei	55
4.1.4.3. A kisszögű röntgenszórás eredményei	58
4.1.5. A titán-dioxid minták elektronmikroszkópiás felvételei	60
4.1.6. A fotokatalizátorok tiltott sáv szélessége, a DR-UV-vis vizsgálatok eredményei	64
4.1.7. A foszfátmódosítás hatása a titán-dioxid fényelektromos tulajdonságaira	68
4.2 A foszfáttal-módosított titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata	71
4.2.1. Az etanol fotooxidációja szilárd / gáz határfelületen	71
4.2.2. Fenol fotooxidációja szilárd / folyadék határfelületen	90
5. Összefoglalás	97
6. Summary	100
7. Irodalomjegyzék	104

1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

A környezetünkre káros és biológiailag nehezen lebontható vegyületek felhalmozódása mind vizeinkben, mind pedig az atmoszférában, olyan hatékony víz- és levegőtisztítási technológiák kidolgozását ill. fejlesztését sürgeti, melyekkel a szennyező anyagok nem csupán az egyik fázisból egy másikba kerülnek (ilyen pl. az adszorpció és a sztrippelés), hanem az eljárás végén ártalmatlan vegyületekké alakulnak. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások csoportjába tartozó heterogén fotokatalízis már számos szerves szubsztrátum lebontásában ill. ártalmatlanításában bizonyította sikeres alkalmazhatóságát.

A gyakorlati felhasználás szempontjából előnyös az a félvezető tulajdonságú fém-oxid fotokatalizátor, amely kémiaiilag stabil, könnyen előállítható és használható, környezetre és emberre veszélytelen. További követelmény, hogy a reakciót hatékonyan katalizálja, valamint előállítása ne legyen drága. A különböző fém-oxidok közül (TiO_2 , ZnO , WO_3 , SnO_2 , stb.) a titán-dioxid majdnem az összes fent említett kívánalomnak eleget tesz, ezért is választottam disszertációm témájaként ennek a félvezetőnek a tanulmányozását.

Az utóbbi évek intenzív kutatásai egyértelművé tették, hogy a kolloid mérettartomány alsó határán lévő kb. 1-50 nm méretű részecskék a heterogén fotokatalízisben is kulcsfontosságúak. A kitüntetett figyelem köszönhető annak, hogy a nanométeres részecskék nagy fajlagos felülettel rendelkeznek és a megszokott tömbfázis tulajdonságaival (pl. elektromos, mágneses, katalitikus) szemben, gyakran eltérő viselkedést mutatnak. Napjainkban számos kutatócsoport munkája arra összpontosul, hogy a nanoszerkezetű titán-dioxid fotokatalitikus aktivitását növelje ill. látható fénnel aktiválhatóvá tegye. Ezen célok megvalósítása érdekében az oxid változatos elemekkel történő adalékolása ill. felületmódosítása mára a kutatások élvonalába került. Újkeletű a témában és máris számos figyelemfelkeltő és biztató eredményt hozott a nemfémes elemek alkalmazása. A szakirodalomban fellelhető ígéretes előrejelzések valamint az előzetes kutatási eredményeim alapján disszertációm jelentős része a titán-dioxid foszfáttal történő módosításának beható tanulmányozására irányult.

A kísérleti munkám fő célja az volt, hogy kolloidkémiai módszerek alkalmazásával, szol-gél eljárással fotoaktív titán-dioxidot állítsak elő, majd a szisztematikusan változtatott kísérleti körülmények (foszfáttartalom, kalcinálási hőmérséklet) mellett képződött oxidok szerkezeti és fotokatalitikus tulajdonságai között kapcsolatot keressek. A szintézis módszer megválasztásánál olyan szempontokat vettem figyelembe, mint a vizes közeg használata, a gyors kivitelezhetőség, ugyanakkor a jó reprodukálhatóság, valamint a tenzidek

alkalmazásának mellőzését is fontosnak tartottam. A folyadékfázisú szintézist azért is előnyben részesítettem, mivel az oxid adalékolása ezzel a módszerrel széles koncentrációtartományban egyszerűen szabályozható.

A rendelkezésemre álló korszerű műszeres vizsgálatokat felhasználva kimutattam, hogy a felület módosítása mintként befolyásolja az oxid részecskeméretét, fajlagos felületét, porozitását, kristálmódosulatát, termikus stabilitását és morfológiáját. A titán-dioxid felületi és tömbi régiójának összetételét meghatározva feltérképeztem a foszfor eloszlását a foszfáttal funkcionalizált mintákban.

A titán-dioxid minták fotoaktivitását 25 °C-on, szilárd/folyadék (S/L) határfelületen fenol, míg szilárd/gáz (S/G) határfelületen etanol fotooxidációs reakciójában tanulmányoztam. A szerves szubsztrátumok gázfázisú oxidációjához olyan fotoreaktort terveztem ill. fejlesztettem ki, amellyel a különböző katalizátorok aktivitása könnyen és megbízhatóan vethető össze. Figyelembe véve, hogy a levegő nedvességtartalma befolyásolhatja a szubsztrátum fotooxidációjának sebességét, külön vizsgáltam a relatív páratartalom szerepét. Kromatográfiás módszereket alkalmazva nemcsak a kiindulási vegyületek fotodegradációjának követésére de a megvilágítás alatt képződő főbb köztitermékek analízisére is hangsúlyt fektettem. Végezetül kidolgoztam egy a titán-dioxid filmek fényelektromos vezetésének mérésére alkalmas technikát, és összefüggést kerestem a fényelektromos és a katalitikus tulajdonságok között.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A titán-dioxidról általában

A titán a Föld negyedik leggyakoribb fémje és a kilencedik leggyakoribb eleme. 1791-ben R.W. Gregor fedezte fel Angliában, aki az ilmenitben egy új elem jelenlétét ismerte fel. Az elemet néhány évvel később 1795-ben egy német kémikus, H. Klaproth újra felfedezte a rutil ércben, és ő nevezte el titánnak, a görög mitológiából ismert Titánokról. A titán elsősorban olyan ásványokban fordul elő, mint a rutil, ilmenit, anatóz, brookit és a perovszkit. A *rutil* a titán-dioxid legstabilabb formája és a titán fő érce, Werner fedezte fel Spanyolországban, neve a latin *rutilus* = mély piros szóból ered. A TiO_2 másik módosulata a rutilhoz képest hosszú vertikális tengelyének köszönhetően az *anatóz* nevet kapta (a görög *anataszisz* szó jelentése kiterjedés). Kristálytani besorolását 1801-ben René Just Haüy francia geológus végezte el. A harmadik módosulatot 1825-ben Levy fedezte fel Angliában, és egy angol krisztallográfus, H.J. Brooke tiszteletére *brookitnak* nevezte el. A TiO_2 természetben megtalálható negyedik polimorfján, a TiO_2 (B)-n¹ kívül, még további két formáját a TiO_2 (II)-t és a TiO_2 (H)-t szintetizálták rutilból kiindulva nagy nyomásokon^{2,3}. A rutil, az anatóz és a brookit szerkezete TiO_6 oktaéderekből építhető fel. A három kristályszerkezet az oktaéderek torzulásában és azok illeszkedéseiben tér el egymástól. Az anatóznál az oktaéderek a csúcspontjaikon, míg a rutilnál az éleken keresztül kapcsolódnak. A brookitban, mindkét illeszkedés megtalálható. Mint ahogy azt a kalorimetriás méréseken alapuló termodinamikai számítások igazolták, a rutil a legstabilabb módosulat minden hőmérsékleten egészen 60 kbar nyomásig⁴.

A XX. század kezdetén az ipar a festékekben a mérgező ólom-oxidokat titán-dioxiddal kezdte el helyettesíteni. A világ 2004 évi TiO_2 termelése meghaladta a 4 millió tonnát⁵. Az oxid nagy mennyiségét (a teljes termelés 51 %-át) használják festékekhez fehér pigmentként. Szintén jelentős hányadára tart igényt a műanyag- (19 %), a papír- (17 %), továbbá a textil-, bőr- gyógyszer- és az élelmiszeripar is. A TiO_2 alapanyaga a különböző titanát pigmenteknek⁶ (ZnTiO_3 , ZrTiO_4) és alkotója lehet fogkrémeknek, magas fényvédő faktorú napozó krémeknek és emulzióknak.

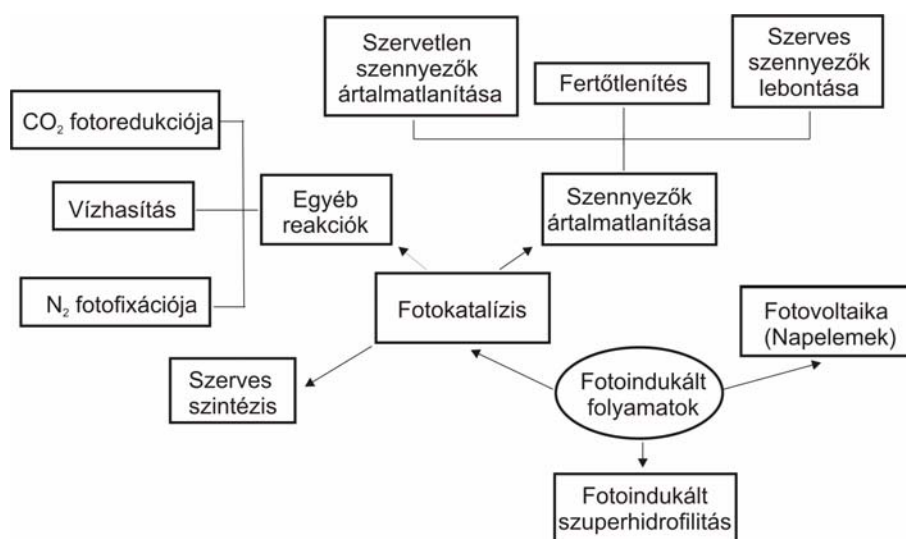
A TiO_2 széleskörű felhasználását köszönheti kémiai stabilitásának, nem-toxikus tulajdonságának és viszonylag alacsony árának. Nagy törésmutatójának eredményeként anti-reflexiós borításokhoz használják szilícium napcellákban és vékony-film optikai eszközökben. A TiO_2 sikeresen alkalmazható gázszenzorként, mivel elektromos vezetőképessége

érzékenyen függ a környező gáz összetételétől. Ezáltal CO/O_2 és CO/CH_4 koncentráció meghatározásra is felhasználható magas hőmérsékleten⁷ ($> 600\text{ }^\circ\text{C}$).

A TiO_2 számos reakciót katalizálhat, és gyakran alkalmazzák hordozós katalizátorok anyagaként⁸. Ilyen reakciók pl. a NO_x szelektív redukciója nitrogénné⁹, a hidrogén-előállítás¹⁰, a Fischer-Tropsch szintézis¹¹, a CO és H_2S oxidáció¹². Fotokémiai és fotofizikai alkalmazásait tekintve intenzíven vizsgálják napelemek előállításában, szennyezők ártalmatlanításában, a víz fotolízisében és a fotoindukált szuperhidrofilításban. Ez a felsorolás azonban még mindig messze van a TiO_2 lehetséges felhasználásaira vonatkozó új ötletek hiánytalan megjelenítésétől.

2.2. Fotoindukált folyamatok titán-dioxidon

A TiO_2 szerteágazó felhasználásai közül tekintélyes részt ölelnek fel azon alkalmazások, melyek a fény által indukált fizikai vagy kémiai jelenségen alapulnak. A publikált eredményekből kitűnik, hogy ezekre a célokra a félvezető oxidok közül a TiO_2 az egyik legalkalmasabb anyag. A fotoindukált folyamatokat sokféle módon tanulmányozzák, és különféle felhasználási területeit fejlesztették ki első leírásuk óta. Egy lehetséges csoportosításukat mutatja be az 1. ábra.

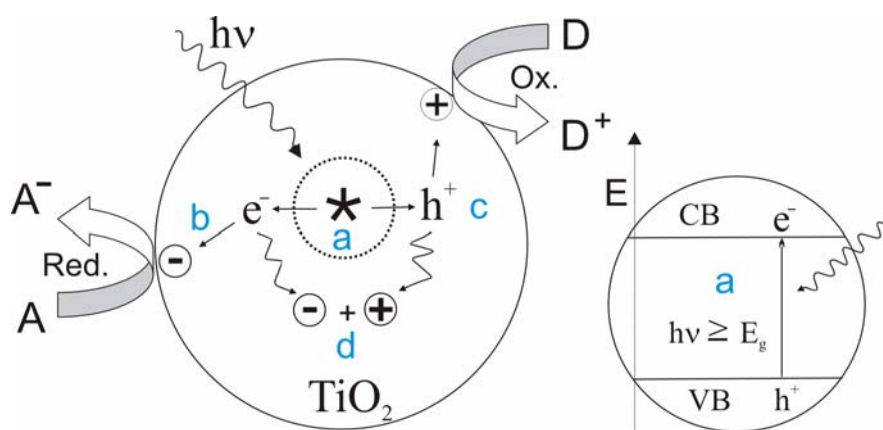


1. ábra Fotoindukált folyamatok titán-dioxidon

A jellegbeli és felhasználásbeli különbségek ellenére az összes ilyen eljárásnak ugyanaz az eredete: a félvezető a tiltott sáv energiájánál nagyobb energiájú fénnyel gerjesztődik miközben elektron-lyuk párok keletkeznek. Ezek a fotogenerált töltéshordozók hasznosulhatnak közvetlenül napelemekben elektromossággként, vagy kémiai reakciót idézhetnek elő. A fotoindukált folyamatok közül a *fotokatalízis* – melyre a későbbiekben részletesen kitérek – az egyik legkutatottabb területét képezi a titán-dioxidnak. Kimutatták, hogy a félvezető oxidok, mint ZnO, WO₃, Fe₂O₃, TiO₂ közül a TiO₂-on valósítható meg a leghatékonyabban számos szerves- és szervetlen anyag ártalmatlanítása¹³. A folyamat végén szén-dioxid, víz ill. veszélytelen szervetlen anionok képződnek. Az utóbbi évtizedben néhány kiváló összefoglaló jelent meg a TiO₂ alapú *fotovoltaikus cellákról* (napelemekről)^{14,15}. Az első publikációt O'Regan és Grätzel 1991-ben közli, melyben egy 8 %-os hatékonyságú napelemet mutatnak be¹⁶. Ebben az ún. Grätzel cellában vagy festékkérékenyített elemben a TiO₂-ot nanokristályos anatáz formájában használták, amelyhez szerves festékmolekula monoréteges borítottságban kovalensen kötődik. Megfigyelték, hogy a TiO₂ megvilágításakor a felületen a víz kontaktszöge csökkenhet (azaz a felület hidrofilitása növekedhet)¹⁷. Ezt a rutil¹⁸ és anatáz¹⁹ felületén egyaránt ismert jelenséget *fotoindukált superhidrofilitásnak* nevezik. Szintén nagy érdeklődésre tart számot a *víz fotokatalitikus hasítása*. Fujishima és Honda úttörő munkássága²⁰ óta sok kutatócsoport vizsgálta a víz hidrogénre és oxigénre való bontását. A víz direkt fotoelektrolízisének jelenlegi kutatása a TiO₂ olyan adalékolására fókuszál, mellyel a napfény energiája hasznosítható válik²¹. Kevésbé kutatott terület a *nitrogén fotofixáció* és a *szén-dioxid redukció* TiO₂-on. Előbbi témában az első publikáció 1941-ben született, amikor Dhar felfedezte, hogy a nagy részben TiO₂-ot tartalmazó ásványokon a nitrogén ammóniává redukálható²². Kisch csoportja szintén leírta, hogy a vas-titanát film aktív lehet az ammónia- és nitrát-szintézisben²³. Hoshino csoportja kimutatta, hogy a TiO₂/polimer hibrid rendszerek képesek a nitrogén fotokatalitikus fixációjára standard hőmérsékleten és nyomáson²⁴. Sajnos eddig egyik típusú anyagra sem közöltek izotópméréseket, így a külső és belső nitrogénforrások szennyezettségét nem zárhatjuk ki. A megvilágított TiO₂-on víz jelenlétében a CO₂ katalitikusan különböző szerves molekulákká redukálható. Ezen mesterséges fotoszintézis során metán, etilén, metanol és ecetsav képződését figyelték meg^{25,26}. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a kísérletek alacsony a kitermelést ill. a kvantumhasznosítást mutattak és sajnos, sokszor a kontaminációból adódó hiba sem zárható ki.

2.3. A TiO_2 alkalmazása a heterogén fotokatalízisben, a fenol és az etanol fotooxidációja

A fotoindukált folyamatok közül az egyik leghangsúlyosabb részt a szerves szennyező anyagok fotokatalitikus lebontása ill. ártalmatlanítása képezi. A napjainkban is intenzíven kutatott heterogén fotokatalízis területén már számos kiváló összefoglaló készült^{27,28}. A félvezető oxid részecske megfelelő energiájú fénnyel történő gerjesztése során bekövetkező folyamatokat szemlélteti a következő sematikus ábra.



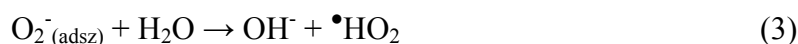
2. ábra Félvezető TiO_2 részecske fotogerjesztését követő lehetséges folyamatok:
a) gerjesztés, b) akceptor redukciója, c) donor oxidációja, d) elektron-lyuk rekombináció

Ha a tiltott sáv energiánál nagyobb energiájú sugárzás éri a félvezetőt, akkor abban töltésszétválás játszódik le, azaz a vegyértéksávból elektron lép a vezetési sávba ld. 2. ábra (a folyamat). A fotogenerált töltéshordozók (elektron és lyuk) ezt követően vagy kijutnak a felületre (2. ábra b, c) és ott akceptor (A) vagy donor (D) molekula fogja be őket vagy töltésrekombináció játszódik le (2. ábra d). A két folyamat, azaz a felületi redoxireakciók és a töltésrekombináció folyamata versengenek egymással. A TiO_2 felületén végbemenő primer folyamatokat, a rájuk jellemző időtartamukkal²⁸ az 1. táblázatban tüntettem fel. A táblázat alapján látható, hogy a töltésgenerálás sebessége femtoszekundumos nagyságrendű, míg az elektron befogása ettől több nagyságrenddel lassabb. A titán-dioxid felületén lejátszódó fotokatalitikus folyamatok teljes mechanizmusa még nem tisztázott de a legtöbb kísérletben a fotokatalízis sebességmeghatározó lépése a primer elektronakceptorként szereplő oxigénre történő elektrontranszfer.

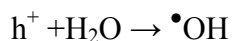
1.táblázat Fénysugárzással gerjesztett félvezető primer folyamatai

Elsődleges folyamatok		Jellemző idő
1. Töltéshordozók generálása	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^-_{\text{CB}} + h^+_{\text{VB}}$	fs
2. Töltéshordozók csapdázása	$h^+_{\text{VB}} + -\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \rightarrow (-\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^\bullet)^+$	10 ns
	$e^-_{\text{CB}} + -\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} \leftrightarrow -\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}$	100 ps
3. Felületi töltés rekombináció	$e^-_{\text{CB}} + (-\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^\bullet)^+ \rightarrow -\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	100 ns
	$h^+_{\text{VB}} + (-\text{Ti}^{\text{III}}\text{OH}) \rightarrow -\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$	10 ns
4. Felületi töltésátmenet	$(-\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}^\bullet)^+ + \text{Red} \rightarrow -\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH} + \text{Red}^{\bullet+}$	100 ns
	$e^-_{\text{CB}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-}$	ms

Az elektronbefogás előtt az oxigénnek adszorbeálódnia kell a felületen, ezt követően további reakciók révén reaktív, oxidáló tulajdonságú szuperoxid- és hidroperoxil gyökök képződnek.



Az elektronlyuk (h^+) reagálhat vízzel ill. OH^- -csoporttal, így hidroxilgyökök képződhetnek²⁹.



Utóbbi egyenletek (5) alapján belátható, hogy az oxid felületi OH-borítottságának mértéke fontos paraméter lesz a fotokatalízis hatékonyságában, hiszen azok csapdázhatják a h^+ -t és egyben reaktív gyököket generálnak.

Az elektronlyukakon – még a csapdázásuk előtt – a szerves anyag közvetlen oxidációja is lejátszódhat.



ahol D -vel a szerves molekulát, mint elektrondonort jelöltem.

A fotokémiai reakciók egyik legfontosabb jellemzője a kvantumhasznosítási tényező, mely megadja, hogy valamely elnyelt foton hatására egy reaktáns molekulából mekkora hozammal képződik a fotokémiai reakció terméke¹³. Ennek meghatározásához egyrészt monokromatikus fénysugárzást kell alkalmazni, másrészt ismerni kell az elnyelt fotonok számát. Utóbbinak meghatározása azonban problematikus, különösen egy szuszpenziót tartalmazó reaktorban. Ezért általában a fotoreakció jellemzésére a látszólagos kvantumhasznosítási tényezőt szokták használni, amely a reaktorba jutó összes fotonra

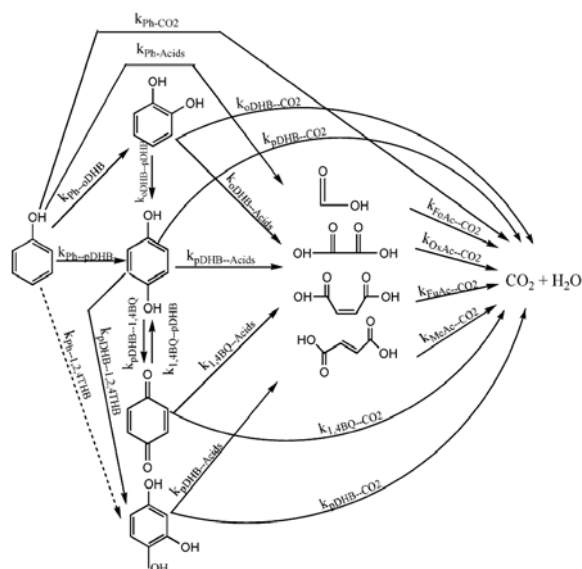
vonatkoztatja a képződött termékek mennyiségét. A belépő fotonok számát egy jól ismert fotokémiai reakció segítségével, aktinometriásan határozhatjuk meg. A különböző fotokatalizátorok objektív összehasonlításához azonban a legtöbb alapkutatásban valamilyen jól ismert, széles körben tanulmányozott katalizátorhoz viszonyítanak. Ilyen referencia lehet a ~80-20% anatáz-rutil tartalmú Degussa P25 TiO_2 . Másik kereskedelmi forgalomban kapható TiO_2 a Sachtleben Hombikat UV 100, mely csak anatázt tartalmaz.

A heterogén fotokatalízis alapvetően nem szelektív a különböző szerves vegyületekre, azonban a reakció sebessége függhet a degradálandó molekula kémiai szerkezetétől. A titán-dioxidon már számos, változatos vegyület fotooxidációját tanulmányozták, mind szilárd/folyadék (S/L), mind szilárd/gáz (S/G) határfelületen. Ezek a kísérletek lényegében egy lehetséges környezetbarát levegő- és víztisztítási technológia kidolgozására ill. megvalósítására irányulnak. A nemzetközi irodalmat tanulmányozva kevés olyan vegyületcsoport található, melyeknek fotooxidációjáról eddig még nem jelent volna meg közlemény. Carp és mtsai⁵ kiválóan foglalták össze a gáz- és folyadék fázisban használt tesztmolekulákat, melyek az egyszerű szénhidrogénektől kezdve lehetnek alkoholok, ketonok, éterek, karbonsavak, aminosavak, peszticidek, herbicidek, rovarölők stb., hogy csak néhányat említsek. Találhatunk olyan közleményeket is, melyben vírusok, baktériumok, gombák, algák és a rákos sejtek fotodegradációját vizsgálják. Alberchi és mtsai³⁰ 17-féle illékony szerves komponens fotooxidációját hasonlították össze TiO_2 -on, 21 % oxigéntartalomnál és 23 %-os páratartalom mellett. Magas konverziót figyeltek meg triklóretilén (99,9 %), izooktán (98,9%), aceton (98,5 %), metanol (97,9 %), etil-metil-ke-ton (97,1 %), metilén-klorid (90,4 %) esetén, míg a katalizátor nem volt olyan hatékony izopropil-benzol (30,3 %), metil-kloroform (20,5 %) és piridin (15,8 %) bontása során.

A fotodegradáció kifejezést gyakran azonosítják a teljes oxidatív mineralizációval, amely a szerves anyagokat vízzé, szén-dioxiddá valamint szervetlen ionokká (NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , Cl^- , Br^- stb.) alakítja. A degradáció azonban gyakran csak részleges oxidációval jár, így a szennyező anyagok átalakulása során elengedhetetlen a köztitermékek minőségének, mennyiségének ismerete, mivel a részleges folyamat során előfordulhat, hogy mérgezőbb anyagok képződnek, mint a kiindulási (eredeti) vegyület³¹. Az aromás molekulák fotooxidációja során a reakciósebességre hatással lehet a gyűrűben lévő szubsztituens természete és pozíciója. Általában a fotooxidáció gyorsabb olyan anyagok esetében, melyek elektront donáló szubsztituenseket tartalmaznak. A heteroatomot (N,S,P és halogének) tartalmazó szerves vegyületek vizes közegű fotooxidációja azért is összetett, mivel a mineralizáció során az anionok oldatba jutnak ill. a félvezető felületén adszorbeálódnak, ami a

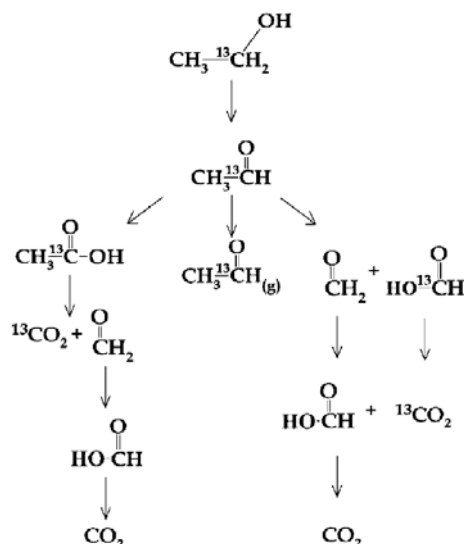
reakciósebesség csökkenését okozhatja. Nagy érdeklődés kísérte a halogéntartalmú peszticidek lebontását, mivel a vizekből biológia úton történő eltávolításuk nem hatékony³². A nitrogéntartalmú szerves vegyületek fotokatalízisében leginkább nitrát ion képződik, habár a reakciók során ammóniumionokat szintén kimutattak³¹. A szerves kéntartalmú anyagok mineralizációjának melléktermékei a szulfátionok, melyek a katalizátor felületén adszorbeálódva a reakció részleges inhibícióját okozhatják³³, csakúgy, mint a foszfortartalmú rovarölő szerek lebontásánál a képződő foszfátionok³⁴. A felvázolt néhány példa jól tükrözi, hogy a heterogén fotokatalízis alkalmazhatóságának egyik lényeges szempontja a szerves szennyező molekula kémia természete. A továbbiakban, két igen gyakran vizsgált modellvegyület, a fenol és az etanol fotodegradációjára térek ki röviden.

A fenol és származékainak fotodegradációját széles körben tanulmányozzák mivel ezek a komponensek az ipari szennyvizek gyakori szennyezői és a hagyományos víztisztítási eljárásokkal nem távolíthatók el. A fenol fotokémia bontása viszonylag jó hatásfokkal valósítható meg TiO_2 -on, azonban a folyamat mechanizmusáról ill. a reakció indítólépéseiről megoszlanak a vélemények. A szerzők többsége indító lépésként az $\bullet\text{OH}$ -gyök addícióját valószínűsíti^{35,36,37}, míg mások kísérletei^{38,39} a közvetlen töltésátmenetet (a fenolról elektron lép a pozitív töltésű lyukba), mely során a képződő fenoxigyök ion indítja az átalakulást. A különböző reakcióutak ill. köztitermékprofilok mind azt mutatják, hogy a reakciókörülmények kulcsfontosságú szerepet játszanak a folyamatban. Oritz-Gomez és mtsai⁴⁰ ebből kiindulva behatóan tanulmányozták a fenol ill. különböző fenolkomponensek fotodegradációját. Azt találták, hogy a fenol bomlása gyorsabb savas kondíciók között (optimum $\text{pH}=3,2$). A reakció során köztiterméként 1,2- és 1,4-dihidroxibenzolt, 1,4-benzokinont valamint négyféle karbonsavat azonosítottak: fumár-, malein-, oxál- és hangyasavat. Kétféle kinetikai modellt javasolnak, melyek jól illeszkedtek a kísérleti adataikra. A fenol fotodegradációjának bruttó reakciósémáját az alábbi ábrán szemléltetik.



2. ábra A fenol feltételezett fotodegradációs mechanizmusának átfogó sémája megvilágított TiO_2 -on⁴⁰.

Egy másik modellvegyület, az etanol degradációjára is érdemes kitérni röviden. Ennek a molekulának, az emberi szervezetre nézve a veszélyessége nem mérhető össze a fenoléval. Gőze, ha önmagában nem is túl veszélyes, fotooxidációs mechanizmusának ismerete a köztitermékek felderítése szempontjából indokolt. Az etanol fotooxidációja az irodalomból már jól ismert. Nimlos és Wolfrum közleményükben az etanol $\rightarrow$ acetaldehid $\rightarrow$ ecetsav $\rightarrow$ formaldehid $\rightarrow$ hangyasav $\rightarrow$ CO_2 reakciút javasolják, melyben az acetaldehid a fő gázfázisú köztitermék⁴¹. Kísérleteik rávilágítottak arra is, hogy a fő köztitermék gázfázisú kondenzációs reakciójából metil-formiát, etil-formiát, metil-acetát és 1,1-dietoxi-etán alakulhat ki. Az első komplett kinetikai modellt Sauer és Ollis közölte etanol és acetaldehid fotokatalizált oxidációjára⁴². Wolfrum modelljét a reaktánsok, a köztitermékek és a CO_2 adszorpciós izotermáinak megadásával egészítik ki. Muggli és mtsai⁴³ köztiterméként acetaldehidet, ecetsavat, formaldehidet és hangyasavat azonosítottak. Megállapították, hogy az UV-megvilágítás után azonnal képződik az acetaldehid és nagy felületi borítottságánál egy része deszorbeálódik, vagy vízmolekulára cserélődik. A felületen maradt acetaldehidből párhuzamos úton vagy (1) ecetsav, vagy (2) hangyasav/formaldehid keveréke képződik. A felderített mechanizmust melynek során izotópjelölt (^{13}C) alkoholt használtak a 3. ábra foglalja össze.



3. ábra Az etanol fotooxidációjának Muggli és mtsai által javasolt mechanizmusa TiO_2 felületen

Másik közleményükben⁴⁴ leírják, hogy a reakció során a fotooxidáció sebessége az acetaldehid felületi felhalmozódása miatt csökken. A felületen gyengén adszorbeált etanolból acetaldehid, míg az erősen kötött etoxid spícieszekből a CO_2 képződés kedvezményezett. Vorontsov és Dubivitska⁴⁵ háromféle adszorpciós helyet különített el a TiO_2 felületén. Az első típusún csak az etanol, a második típusún csak acetaldehid, míg a harmadikon mindkettő molekula képes megkötődni. Ez utóbbi helyeken az etanol és az acetaldehid versengő adszorpciója valósul meg. Coronado és mtsai⁴⁶ szol-gél módszerrel előállított titán-dioxidon vizsgálták az etanol degradációját, és kimutatták, hogy az etanol molekulárisan vagy etoxid komplex formájában adszorbeálódik. Spektroszkópiásan két paralel reakcióút létezését bizonyították. Az egyik reakcióúton az acetaldehid, míg a másikon, az adszorbeált etoxidon keresztül CO_2 képződik. A reakció során szintén acetát ill. formiát komplexek felhalmozódását figyelték meg. Méréseik szerint az acetaldehid főleg gázfázisban található és csak kis mennyiségben mutatható ki a felületen.

Az etanol fotooxidációjának indítólépéseiről - csakúgy, mint fenol esetén - az irodalomban megoszlanak a vélemények. A szerzők egy része itt is a reaktív $\bullet\text{OH}$ gyökök⁴⁷ képződését, míg mások az adszorbeált oxigént, és az alkohol pozitív lyukon történő közvetlen oxidációját tartják meghatározónak⁴⁸. Arana és mtsai leírják, hogy a felület H-hidas OH-csoportjainak nagy koncentrációja kedvez az etoxidok kialakulásának, melyek $\bullet\text{O}_2^-$ és $\bullet\text{OH}$ gyökökkel könnyen acetátokká oxidálhatók⁴⁹.

A levegőtisztítás hatékonyságát nagymértékben befolyásolhatja a relatív páratartalom (RH). Általában elmondható, hogy a víznek a fotooxidáció sebességére gyakorolt hatása függ

a szennyező molekulától és a titán-dioxid felületi/szerkezeti tulajdonságaitól, így az növelheti és csökkentheti is a degradáció sebességét. Több közlemény demonstrálja a negatív hatást, például etilén⁵⁰, etanol⁵¹ és triklór-etilén fotooxidációján⁵². Ezekre a példákra a szerzők által megfigyelt víz és a szerves szubsztrátum közötti versengő adszorpció ésszerű magyarázatot ad. A vízgőz pozitív hatását jegyezték le benzol⁵³, ciklohexán⁵⁴ és toluol⁵⁵ fotodegradációjánál. Ezekben a kísérletekben a víz a fotokatalízis alatt a TiO₂ deaktivációját csökkentette. Aceton fotooxidációja esetén mindkét effektusra találunk példát az irodalomban^{56,57}. Az ellentmondásos eredmények oka lehet a felhasznált fotokatalizátorok szerkezetének különbözősége, valamint az alkalmazott kísérleti körülmények. El-Maazawi és mtsai⁵⁸ arra az érdekes következtetésre jutottak, hogy az aceton adszorpciója és fotooxidációja háromféle mechanizmus szerint mehet végbe. Az egyik mechanizmus szerint preadszorbeált víz hiányában a gázfázis oxigénjéből reaktív O⁻(ads) spécieszek képződnek, melyek reagálnak az adszorbeált acetonnal. A második mechanizmus szerint a fotooxidációban a TiO₂ rácsoxigénjei vesznek részt. Az aceton oxidációja ezekkel a rácsoxigénekkal lassabbnak bizonyult, mint az adszorbeált O⁻(ads) spécieszekkel. Végül a harmadik mechanizmus szerint, amikor preadszorbeált víz van jelen, reaktív •OH-gyökök indítják a reakciót.

2.4. A TiO₂ fényelektromos tulajdonságai

A nanokristályos titán-dioxidban a töltéstranszport folyamatok vizsgálatára leggyakrabban idő-felbontásos és frekvencia-felbontásos technikákat használnak⁵⁹. A belső fényelektromos jelenségek, mint a *fényelektromos vezetés* és a *fényelektromos feszültség* (fotovoltaika) tanulmányozása hatékony fotokatalizátorok, napelemek és érzékeny szenzorok előállítását és fejlesztését teszi lehetővé. Fotovoltaikus effektus esetén két különböző anyagréteg között (p-, n-típusú) fénysugárzás hatására elektromotoros erő lép fel. A jelenséget fényelemek ill. napelemek készítésére használják. Ezek többnyire p-n félvezető átmenetből állnak. Ha egy ilyen p-n átmenet közelében foton nyelődik el, akkor új szabad töltéshordozó jön létre, amit az átmeneti tartományban kialakuló elektromos mező mozgat. Így az áramkörben elektromos áram jön létre anélkül, hogy a körbe áramforrást kapcsolnánk.

A *fényelektromos vezetés* során a félvezető vezetőképessége megnő azáltal, hogy megfelelő energiájú (frekvenciájú) fotonok gerjesztése révén újabb szabad töltéshordozók jönnek létre. A fényérzékeny réteget szigetelő (általában üveg, kerámia) hordozóra viszik fel, melyet fésűszerű, kivezető-elektrodákkal látnak el. Az ilyen ellenállásokat általában üvegtokban vagy műanyaggal borítva hozzák forgalomba. A fényellenállások fényérzékeny

rétegét általában kadmium-szulfidból készítik, melynek elektromos ellenállása széles tartományban változik a beeső fény intenzitásától függően. A sötétben mért ellenállása 10 M Ω -ról az 500-700 nm hullámhosszúságú fény hatására 100 Ω -ra csökkenhet. Az ilyen fotokonduktív cellákat általában fénymérőként és áramkörök kapcsolására használják (pl. utcai világítás).

A félvezető oxidok elektromos ellenállása függ a környező gáz minőségétől ill. összetételétől. A gerjesztett oxid réteg az elektromos ellenállás változásán keresztül különböző gázok érzékelésére lehet alkalmas⁶⁰. A TiO₂ fényelektromos vizsgálata nemcsak szenzorikai okokból kifolyólag érdekes, de szintén segíthet különböző fotokatalitikus reakciók tanulmányozásában. A titán-oxigén vegyületeknek hasonló sáv szerkezete van, amit az elsődleges szerkezeti egység, a TiO₆ oktaéder határoz meg. A vezetési sávot a betöltetlen *Ti 3d* pályák képezik, míg a vegyérték sávot a betöltött *O 2p* pályák hozzák létre. Az oxid elektromos tulajdonságait annak sáv szerkezete és felületi állapota határozza meg. Az elektromos vezetési sajátságokat így az oxigénüresedések és a félvezető oxid felületén adszorbeált oxigén erősen befolyásolják. Az adszorbeált oxigén nagy elektronegativitásának köszönhetően hajlamos elektront befogni, létrehozva ezáltal egy negatívan töltött felületi helyet. Ha az oxid fajlagos felülete nagy, akkor ezek a felületi helyek a szabad elektronok nagy részét csapdázzák a vezetési sávból. Ennek alapján negatív töltött felület és egy kiürülési réteg jön létre. Általában az oxigén molekula 400 K alatt O₂⁻ negatív ionként adszorbeálódik⁶¹ habár kisebb mennyiségben más adszorbeált specíeszek, mint O₂²⁻ és O⁻ szintén léteznek a felületen.

Golego és mtsai⁶² tiszta és nióbbium adalékolt titán-dioxid (Nb_xTi_{1-x}O₂) vékony filmek fényelektromos vezetését tanulmányozták hőmérséklet, fényintenzitás, hullámhossz, megvilágítási idő valamint a gázösszetétel (oxigén parciális nyomásának) függvényében. A tiszta (undoped) TiO₂ filmek vezetőképessége 10⁻¹⁰ - 10⁻¹¹ (Ω cm)⁻¹ közötti tartományban volt, míg a nióbbium beépítése két nagyságrenddel növelte a sötétben mért fajlagos vezetőképességet. A vezetés növekedése lineáris volt a filmben lévő Nb koncentrációjával. A filmek vezetőképessége 3,4 eV energiájú megvilágításnál több, mint öt nagyságrenddel növekedett. A vörös és az infravörös sugárzás (1,2-1,8 eV) nem okozott észlelhető változást a vezetőképességben. Az egyszerűsített modell alapján a megvilágítás nélkül mért alacsony vezetés az alacsony számú szabad töltéshordozónak köszönhető, amit az elektronok befogásával az akceptor idéz elő. Ezt támasztotta alá az a kísérlet is, melyben rutil egykristályt 700 °C-on hidrogénben hevítve a vezetőképesség 20 nagyságrenddel nőtt⁶³. Ez a drasztikus emelkedés azzal magyarázható, hogy a redukció nemcsak az oxid felületi régióban

adszorbeálódott oxigén eltávolítását eredményezi, de tömbi oxigénüresedések képződésével jár. Ezek az üresedések, mint elektrondonorok szerepelnek, és lényegesen meghatározzák a *n*-típusú vezetést az intrinsic oxidban. Golego és mtsai szintén kimutatták, hogy a vezetőképesség 5 nagyságrendet növekszik, ha a környező oxigént levegőre cserélik. További 5 nagyságrendes emelkedést mutattak ki akkor, ha a levegő helyett argont vezettek a cellába. Leírják, hogy a megvilágítás során az oxid vezetőképessége egyrészt a szabad töltéshordozók számának növekedése miatt nő, másrészt a fotogenerált lyukakat a felületi O_2^- csapdázhatja és az így képződő fiziszorbeált O_2 deszorpció sebessége nő.

Nelson és mtsai anatóz filmek fényelektromos vezetését vákuumban (0,1 mbar) és különböző kémiai környezetben vizsgálták (levegő, acetonitril, acetonitril/metanol)⁶⁴. A filmek elektromos ellenállását a vezetési sáv elektronsűrűségéből vezetik le, figyelembe véve a töltéshordozók generálásának sebességét ill. azok (elektronok, lyukak) különböző lehetséges reakcióit (pl. e^- és h^+ rekombináció, elektronok csapdázása $Ti(IV)-OH$ felületi helyeken és adszorbeált oxigénen, stb.). Feltételezésük szerint a mérhető elektromos áram (I) a vezetési sáv elektronsűrűségével (n_{cb}) a következő kapcsolatban lehet:

$$I = q \cdot n_{cb} \cdot \mu_{cb} \cdot F \cdot A ,$$

ahol q az elektromos töltés, μ_{cb} a vezetési sáv elektronjainak a mobilitása, F az elektromos mező és A a keresztmetszeti terület. Leírják, hogy a fényelektromos vezetés extrém érzékeny az oxid körüli környezetre. Levegő atmoszférában a nanokristályos TiO_2 fényelektromos vezetése egy maximumig emelkedik, majd csökken egy egyensúlyi értékre, mely kb. százszorosa a sötétben mért vezetésének. A megvilágításra a válasz gyors, a mért elektromos áram néhány percen belül egy maximumot ér el. Vákuumban ez a maximum csak több óras megvilágítás után jelentkezik, ekkor a mért áram 10^6 -szor nagyobb, mint levegőben. A hatást annak tulajdonítják, hogy a titán-dioxid felülete vákuumban az adszorbeált oxigént elveszíti, így az elektroncsapdázás hiányának következtében a vezetési sáv elektronsűrűsége növekszik.

Pomoni és mtsai^{65,66} szintén hasonló következtetéseket tettek szol-gél titán-dioxid fényelektromos vezetésének (σ) vizsgálata során, melyet 265-318 K közötti tartományban, levegőben és vákuumban mértek. Levegőben σ három nagyságrenddel volt kisebb, mint vákuumban, annak köszönhetően, hogy az adszorbeált oxigén befoghatja a fotogenerált elektronokat. A hőmérséklet emelése csökkentette, melyet a csapdázott elektronok valamint lyukak rekombinációs sebességnövekedésének tulajdonítottak. Mivel a titán-dioxidon adszorbeált oxigén kulcsfontosságú a fotokatalízisben (szuperoxid gyökionok generálása), az egyszerűen és gyorsan kivitelezhető fényelektromos vezetés mérések hasznosak lehetnek a

félvezető oxid fotokatalitikus aktivitásának értelmezésénél. Wu és mtsai⁶⁷ közvetlen kapcsolatot keresetek a titán-dioxid fényelektromos tulajdonságai és fotoaktivitása között. A szol-gél technikával előállított TiO_2 anatáz/rutil tartalmát ill. a kristallitok méretét a kalcinálási hőmérséklettel ($T_k=373\text{-}1073\text{K}$) kontrollálták. Megfigyelték, hogy a hevítéssel kristályosított TiO_2 elektromos ellenállása (váltakozó feszültségen) ugrásszerűen megnő, miután a mintában a rutil fázis is megjelenik. Ezt a kalcinálási hőmérsékletet 673 K -nek találták, amit tovább emelve a minták ellenállása csökkent a növekvő szemcseméretnek köszönhetően. A minták fényelektromos vezetésének időbeli változását analizálva arra következtettek, hogy két különböző élettartamú töltéshordozó létezik (τ_1 és τ_2). A kisebb (τ_1) főként a rekombinációból és a TiO_2 felületén lévő átmenetből származik, míg a nagyobb (τ_2) főleg a tömbi TiO_2 befolyásolja. A töltéshordozók nagy élettartama lehetővé teszi a határfelületi töltésátmeneteket, melyek reaktív gyökök ($\bullet\text{OH}$) képződéshez vezethetnek. A töltéshordozók leghosszabb élettartamát a TiO_2 673 K -es hőkezelése után figyelték meg, ekkor volt tapasztalható a leggyorsabb hidroxilgyök generálás és a legnagyobb fotokatalitikus aktivitás is a rodamin B folyadék fázisú degradációjában. A szerzők ebben a mintában a töltéshordozók hosszú élettartamát a két kristályforma (anatáz/rutil) együttes létezésének tulajdonítják. A fotokatalízis és fényelektromos vezetés mérések eredményeinek összhangjával a szerzők egy új utat mutatnak a fotoaktivitás előjelzésére.

2.5. A TiO_2 fotokatalitikus aktivitását befolyásoló tényezők

Az eddigi ismereteink alapján általánosan elmondható, hogy a TiO_2 fotoaktivitását, annak anatáz- és rutil-tartalma, részecskemérete, fajlagos felülete, OH-borítottsága valamint a szennyezők (adalékok) minősége, mennyisége befolyásolja.

A TiO_2 *kristálymódosulata* az egyik legkritikusabb paraméter, ami meghatározza fotokatalizátorként való alkalmazhatóságát. Az amorf TiO_2 alacsony fotoaktivitása jelezi, hogy a katalizátor kristályossága fontos követelmény⁶⁸. A legtöbb reakcióban az anatáz mutatkozik aktívabbnak^{69,70}, bár olyan reakciókat is lejegyeztek, melyekben a két módosulat fotoaktivitása között nem volt szignifikáns különbség⁷¹. Többen osztják azt a véleményt is, miszerint az anatáz és rutil ($\sim 70\text{-}30\%$) keveréke jóval aktívabb, mint a tiszta anatáz^{72,73} amit a két módosulat csatolásával járó hatékonyabb töltésszeparáció eredményezhet.

A minták anatáz és rutil tartalmát szabályozhatjuk az előállítás módszerének megválasztásával, valamint a kísérleti körülmények változtatásával. A korábban ismertetett szol-gél eljárásokban nagyon gyakran kalcinálással kristályosítják a mintákat, ami a

hőmérséklettől függően az anatáz rutillá alakulását eredményezheti. Az anatáz-rutil átalakulás sebességét a hőmérsékleten és nyomáson kívül az oxid hibahelyeinek (oxigénüresedések) koncentrációja is befolyásolja. A felületi hibahelyek számának növelése a rutil képződésének kedvez. Az oxigénüresedések koncentrációja szabályozható a szennyező (ion) fajtája, mennyisége és a TiO_2 rácsban lévő pozíciója által⁷⁴. Az intersticiális ionok csökkentik az oxigénüresedések koncentrációját és gátolják az átalakulást, míg a szubsztitúciós kationok az oxidációs állapotuktól függően gátolhatják vagy felgyorsíthatják azt. A kisméretű, négynél kisebb oxidációs számú ionok helyettesítő pozícióban (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Mn^{2+}) növelik az oxigénüresedések koncentrációját így ezeknél a mintáknál a módosulat váltás alacsonyabb hőmérsékleten is bekövetkezhet. Azok az ionok pedig, melyek oxidációs száma nagyobb, mint négy (pl. P^{6+} , S^{6+}) csökkentik az anion üresedések számát és az átalakulás sebességét⁵.

A félvezető oxidnak a tiltott sáv szélessége (E_g) és ezáltal gerjeszthetősége, függ annak *részecskeméretétől*. A jelenség (ún. quantum size effect)⁷⁵, miszerint csökkenő részecskemérettel a gerjesztési küszöbenergia növekszik, a részecskeméret túlzott csökkentése ellen szól, ha látható fény aktivált katalizátorokat szeretnénk előállítani. A méretkvantálás főleg 10 nm alatt jelentős, ekkor a tömbfázisú anyaghoz képest 0,2 eV-tal is növekedhet az oxid tiltott sáv energiája⁷⁶. A különböző kinetikai modellek – melyek némelyike pusztán számítógépes-szimuláción alapult – azt mutatták, hogy a részecskeméret nem csak a gerjeszthetőségre de a töltésszeparációs folyamatokra szintén hatással van⁷⁷. Serpone és mtsai 2,1, 13,3 és 26,7 nm-es átmérőjű TiO_2 részecskéket tartalmazó szolokban vizsgálták a fotogenerált elektronok és lyukak élettartamát. Megállapították, hogy kisebb részecskék esetén a rekombináció sebessége nagyobb⁷⁸. Így a részecskeátmérő csökkentése – a katalizátor fajlagos felületének növelése céljából – bizonyos mérethatáron túl a szubsztrátum fotooxidációs sebességének csökkenését okozhatja. Kísérleti megfigyelések alátámasztják, hogy létezik egy optimális méret, ahol a szerves szubsztrátumok fotokatalitikus oxidációja a leggyorsabb⁷⁵. A nagy fajlagos felület (optimális méret mellett) előnyt jelenthet a szerves szubsztrátum adszorpciójánál, mely a fotokémiai reakció sebességnövekedéséhez vezethet⁷⁹.

A felületi hidroxilcsoportok fontos szerepet játszanak a fotodegradációs eljárásokban. Egyrészt a reakció mechanizmusban való direkt részvételük során reaktív $\bullet\text{OH}$ -gyökök képeződnek a felületet elérő fotogenerált lyukak csapdázásával⁸⁰, másrészt aktív kötőhelyekként szerepelhetnek a szerves molekula számára, utat nyitva ezáltal az adszorpcióra⁸¹.

A titán-dioxid fotoaktivitásának növelésére számos erőfeszítés tettek az elmúlt évtizedben. A főbb módszerek a következők voltak: fémdepozíció, érzékenyítés, kompozit katalizátorok, adalékolás, felületmódosítás. A nemesfém deponálás a félvezető felületi tulajdonságainak megváltozásán keresztül növelheti a fotokatalitikus reakció sebességét vagy javíthatja annak szelektivitását. A fém valójában az elektroneloszlás megváltoztatásán keresztül fejti ki hatását. Ha a titán-dioxid és a fém kilépési munkája közül az utóbbi a nagyobb, a titán-dioxidból elektronok mozdulnak el a fém részecskék környezetébe. Ez Schottky-gát (Schottky barrier) kialakulását eredményezi, amely a szerzők szerint hatékony töltésszeeparációhoz vezethet⁶⁹. Az előbbiek értelmében a fémdepozíció növelheti az elektrontranszfer sebességét az oxigénre (az oxigén elektroncsapdázása)⁸². A fémdepozíció azonban kedvezőtlenül is alakíthatja a szerves molekula fotodegradációját. A kutatások azt mutatják, hogy létezik egy optimális fémtartalom, amely fölött a katalizátor fotokatalitikus aktivitása csökken. Nagy mennyiségben (5 m/m%<) adagolva a fémet, azok *rekombinációs centrumokat* képezhetnek, ami a fotokatalitikus aktivitás csökkenését okozza⁸³. Lényeges a szennyező anyag kémiai természete is. Például *Pd*, *Pt* és *Ag* hozzáadása csökkentheti a klórozott szénhidrogének degradációjának hatékonyságát, de az alkoholok fotodegradációjának javulásához vezethet⁸⁴.

A széles tiltott sávú félvezetők felületérzékenyítése alatt legtöbbször a félvezető festékérzékenyítését értik, amit általában kemisorbeált vagy fizisorbeált festék ill. fémkomplexek által valósítanak meg⁸⁵. Ennek eredményeképp a gerjesztési hullámhossztartomány kiszélesedik, így megvalósulhat a látható fény hasznosulása a fotoindukált folyamatban. A TiO_2 festékérzékenyítését a napelemekben már régóta alkalmazzák. A különböző festékek és fémkomplexek közül gyakran használják az eritrozín B-t^{86} és Ru(bpy)_3^{2+} analógokat⁸⁷. Ilyen festékérzékenyített oxid lényegében spontán képződik akkor, ha a heterogén fotokatalízisben a szerves szennyező jól adszorbeálódó festékmolekula. Ezekben a rendszerekben az elsődleges folyamat során a gerjesztett festékmolekula elektront injektál a félvezető vezetési sávjába, amit a félvezető felületén adszorbeálódott O_2 csapdázhat, megvédve ezáltal az oxidált festékmolekula-gyökök és a fotogenerált elektron rekombinációját⁸⁸. Ezek a reakciók különös érdeklődésre tartanak számot a textiliparból származó szerves festékek látható fénnel megvalósítható degradációja miatt.

Kompozit fotokatalizátorkhoz juthatunk két különböző tiltott sáv energiájú félvezető csatolásával. A módszerrel a töltéshordozók élettartalmának növelése és az adszorbeált szubsztrátumra irányuló határfelületi töltéstranszfer javulása érhető el. Két alap esetet különböztethetünk meg⁵. Az első szerint az egyik félvezető gerjesztődik míg a másikat nem

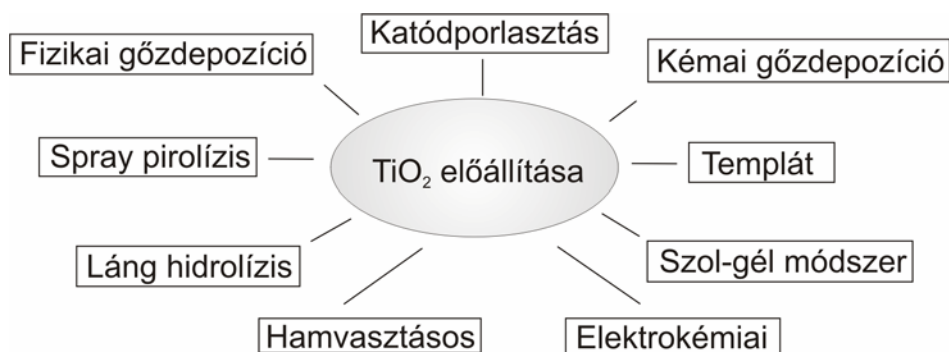
aktiváljuk. A másik modell szerint mindkét oxid gerjesztett állapotban van. Az első esetben a „szelektív gerjesztést” a félvezető kompozit geometriája vagy a besugárzó fény kis energiája idézi elő. Az előbbire példa a mag-héj típusú félvezető kompozitok, melyekben a héjréteg relatíve elegendően vastag a mag sugarához képest. Ilyen rendszerekben csak a fotogenerált lyukak elérhetők a katalizátor felületén, mivel az elektronok a mag vezetési sávjában akkumulálódnak. Ezért ezek a fotokatalizátorok nem használhatók fotoredukációs folyamatokban vagy olyan reakciókban, melyekben a szuperoxid gyökanion kulcs szerepet játszik. Ha a gerjeszthetőségnek nincs geometria gátja, de a besugárzó fény csak a kisebb tiltott sáv szélességű félvezető gerjesztését fedezi, akkor a negatívabb vezetési sávú félvezetőn aktivált fotoelektron injektálódik a nem gerjesztett félvezető vezetési sávjába, míg a fotogenerált lyuk az aktiváltban marad.

Ha mindkét félvezetőt gerjeszti a besugárzó fény, akkor az elektronok az egyik félvezető vezetési sávjában, míg a lyukak a másik félvezető vegyértéksávjában halmozódnak fel. Ezzel az elképzeléssel összhangban - CdS/TiO₂ kombinációt alkalmazva - a 2-klórfehol és penta-klórfehol fotooxidációjának sebessége több mint kétszeresére növekedett⁸⁹. Sajnos gyakorlati szempontból a CdS alkalmazása víztisztításban nem kívánatos, mivel jelentős mennyiségű mérgező kadmium oldódhat ki a közegbe a CdS fotoanódos korróziójakor. Különböző csatolt rendszerek fotokatalitikus tulajdonságait WO₃, Fe₂O₃, ZnO és SnO₂ tartalmú TiO₂ kompozitokon^{90,91,92} tanulmányozzák.

2.5.1. A TiO₂ előállítási módszerei

A TiO₂ ipari előállítását általában szulfát- vagy klorid-eljárással valósítják meg⁹³. A szulfáteljárásban az ilmenitet kénsavval vas- és titán-szulfáttá alakítják. A prekursor hidrolízise után a csapadékot szűrik, mossák és 900 °C-on kalcinálják. A szulfáteljárás jelentős vas-szulfid-szennyeződést, gyenge minőségű titán-dioxidot eredményez. Ennek következtében a klorideljárás vált domináns módszerré. Ez a módszer 91-93 %-os tisztaságú szintetikus rutilt használ, amit ilmenitből nyernek Becher-eljárással. A rutilt klórral reagáltatva titán-tetrakloridot nyernek, aminek tisztított formájából nagytisztaságú TiO₂ állítható elő.

A szakirodalomban számos ötletes – többségében laboratóriumi méretekre kidolgozott – előállítási módszert találhatunk, melyeknek a teljesség igénye nélkül egy lehetséges felosztását mutatom be a 4. ábrán.



4. ábra A TiO_2 előállításának főbb módszerei

Az elmúlt évtizedek során különböző folyadék és gázfázisú előállítási módszereket dolgoztak ki ill. kombinálták azokat, abból a célból, hogy új tulajdonságokkal rendelkező oxidokat nyerjenek. Az oxid tulajdonságainak szabályozása során nagy hangsúlyt fektetnek a részecskeméret és a porozitás kontrollálására. A folyadékfázisú eljárások rendelkeznek a sztöchiometria feletti kontroll előnyével, homogén anyagot eredményeznek, és lehetővé teszik kompozit (keverék) katalizátorok előállítását. A *szol-gél módszert* vékonyfilm oxidok, porok és membránok előállítására egyaránt használják. A szintézismódszer alapja a prekursor hidrolízise és kondenzációja, mely – a kísérleti körülményektől függően – szolt vagy koherens rendszert, gél eredményez⁹⁴. Az oxid szerkezeti tulajdonságainak szabályozása céljából általában vagy a hidrolízis/kondenzáció sebességét kontrollálják vagy peptizációs lépést iktatnak a szintézisbe. Utóbbi során a csapadékból – emelt hőmérsékleten (<100 °C) klorid vagy nitrát jelenlétében – kisebb aggregátumok és egyedi részecskék nyerhetők⁹⁵. A TiO_2 prekursoraként általában, Ti-etoxidot⁹⁶, Ti-izopropoxidot⁹⁷ és Ti-butoxidot⁹⁸ valamint szervetlen sókat, főleg kloridokat, szulfátokat használnak⁹⁹. A titán-alkoxidok módosítása olyan koordinációs ágensekkel, mint az acetyl-aceton, ecetsav vagy a glicerol csökkentheti a precipitáció sebességét ill. stabilizálhatja a szol állapotot¹⁰⁰. A szintézisben alkalmazott pH ill. az, hogy savas vagy bázikus körülmények között hajtjuk végre a hidrolízist, szintén kihatással lesz a TiO_2 szerkezeti tulajdonságaira. A megfigyelések szerint a savas hidrolízis sebessége nagyobb, és végül kristályos por képződik a teljesen hidrolizált prekursorokból¹⁰¹. A bázisos katalízis elősegíti a kondenzációt, ami hidrolizálatlan alkoxid ligandumokat tartalmazó amorf por képződését eredményezi, ezért legtöbbször a szol-gél módszer záró lépése a termék hőkezelése (kalcinálása) az oxid kristályosítása céljából. A kalcinálás a kristályok növekedésének köszönhetően szükségszerűen a felület csökkenését okozza, ekkor a felületi hidroxilcsoportok eliminálódnak és a hőmérséklettől függően anatáz-rutil átalakulás indukálódhat. Néhányan a szol-gél módszertől elkülönítve tárgyalják az ugyancsak

hidrolízisen (és kondenzáción) alapuló *precipitációs módszereket*¹⁰², ahol a prekuzort általában víz, vagy lúgoldat (NaOH, NH₄OH) esetleg karbamid hozzáadásával gyorsan viszik csapadékba. A módszer hátránya a képződő részecskék méretének ill. méreteloszlásának ellenőrizhetetlensége, ezért a precipitáció után a csapadékot általában peptizálják¹⁰³. A *hidro- és szolvotermális módszereknél* a reakciót vizes közegben vagy szerves oldószerekben, pl. alkoholokban, általában 250 °C alatt és emelt nyomáson hajtják végre¹⁰⁴. Ez a módszer legtöbbször eredményesen alkalmazható a TiO₂ kristálméretének, módosulatának és morfológiájának szabályozásában, a hőmérséklet, a nyomás, az öregítési idő és a reakcióközeg összetételnek beállításával. A TiO₂.nH₂O amorf gél hidrotermális kezelése növeli az oxid termikus stabilitását és annak fotokatalitikus aktivitását¹⁰⁵. A *szol-gél és templát szintézismódszereket* kombinálva nagy fajlagos felületű, mezopórusos szerkezetű TiO₂ állítható elő^{106,107}. Ezeknél az eljárásoknál többnyire tenzidek micellái képezik a templátot (oxid pórushálózatának „mintázatát”), melyre szol-gél módszerrel választjuk le a TiO₂.nH₂O gélét. Erre a célra az asszociációs kolloidokon kívül a különböző blokk-kopolimereket szintén sikeresen alkalmazták¹⁰⁸. A víz az olajban (V/O) típusú *mikroemulziók* szintén alkalmasak lehetnek nanorészecskék előállítására. A korábbi tanulmányok^{109,110} ígéretességének ellenére, a módszer azonban nem túl elterjed a TiO₂ részecskeméretének szabályozására. Ennek egyik oka, hogy főleg a Ti-alkoxidok szol-gél módszeren alapuló hidrolízise a mikroemulzióban aggregációhoz vezet, kivéve nagyon alacsony prekuzor koncentrációknál¹¹¹. A másik hátrányt jelentheti, hogy a szintézisek nagy mennyiségű szerves oldószert igényelnek. Újabban beszámolnak olyan kísérletekről is, ahol az apoláris fázist szuperkritikus állapotú CO₂ képezi¹¹². A „*égetéses/hamvasztásos*” szintézissel (*combustion*) magas kristályossági fokú és nagy OH-borítottságú, látható fényben is aktív TiO₂ állítható elő¹¹³. A szintézisben a prekuzor-üzemanyag keveréket gyorsan hevítik, a gyulladás után a hőmérséklet rövid idő alatt (1-2 perc) eléri a 650 °C-ot így kristályos anyag képződik. Mivel a szintézis ideje nagyon rövid, a TiO₂ krisztallitok növekedése és azok rutillá alakulása gátolt. Az *elektrokémiai szintézisnél*¹¹⁴ az elektrolízis paramétereit variálva, mint a feszültség, hőmérséklet és pH, a képződő TiO₂ jellemzői szabályozhatók. A TiO₂-film elektrodepozícióját savas közegben és oxigénmentes környezetben kell végrehajtani, máskülönben a szervesetlen titán-sók a vizes oldatban elhidrolizálnak.

A *gázfázisú szintézisek* főleg a vékony filmek előállításánál kapnak szerepet, néhány idesorolható technika azonban porok előállítására is alkalmasa lehet. Nagy előnyük ezeknek a kémiai vagy fizikai módszereknek az, hogy általuk tiszta anyagok állíthatóak elő, miközben szabályozható a filmnövekedés. Hátrányuk viszont, hogy a folyadékfázisú szintézisekhez

képest költségesek, ami részben az alkalmazott nagyvákuum technikának köszönhető. Két fő típusuk közül az egyik a kémiai gőzdepozíción (CVD)¹¹⁵, míg a másik a különböző fizikai gőzdepozíciókon (PVD)¹¹⁶ alapulnak. Nagy fotokatalitikus aktivitású TiO_2 szintetizálható a titán prekursorának $\text{H}_2\text{-O}_2$ vagy $\text{C}_x\text{H}_y\text{-O}_2$ lángba történő porlasztásával¹¹⁷. A láng hőmérséklete ugyan magas de az alacsony tartózkodási idő által a részecskék nanokristályosak maradnak. A kiváló fotokatalitikus tulajdonságokkal rendelkező Degussa P25 TiO_2 is ezzel a módszerrel készül.

Elterjedt módszernek számít a gyakorlatban, hogy az előállított titán-dioxidból a részecskék rögzítésével különböző hordozókon filmeket képeznek. A leggyakrabban a következő hordozókkal találkozunk: üveg- és kvarc-gyöngy, üvegszál, papír, polietilén- és polipropilén filmek^{118,119,120}. Az immobilizáció módszerei között megtalálható a szilános kapcsolat, a polimer mátrix alkalmazása és a merítéses módszer (dip coating), spray-borítás (spray coating)^{121,122,123,124}. A félvezető rögzítését indokolja, hogy ezáltal csökkenthető a katalizátorveszteség és könnyebb kezelhetőség valósítható meg (elhagyható az ülepítés ill. a szűrés) a reakció során. A fény behatolási mélysége a szuszpenzióba korlátozott, míg vékonyrétegben (2D) az összes részecske megvilágítható ill. gerjeszthető.

2.5.2. A hordozó szerepe és a TiO_2 adalékolása

A TiO_2 nanorészecskéket gyakran rögzítik különböző hordozók, úgymint rétegszilikátok^{125,126}, organofilizált agyagásványok¹²⁷, aktív szén¹²⁸ és zeolitok¹²⁹ felületén.. A szubmikroszkópikus diszkontinuitásokat tartalmazó hordozó növelheti a katalizátor fajlagos felületét, mellyel nő a degradálandó molekula adszorbeált mennyisége. Az alapkoncepció szerint az inert hordozón a reaktáns fizisorbeálódik, majd diffúzió útján az adszorpciós helyekről a fotokatalizátor aktív helyeire jut. Fontos szempont lehet a reakció szelektivitása is, amelyet a hordozó alapvetően befolyásolhat. A TiO_2 hordozón történő rögzítése azonban gyakran a fotokatalitikus aktivitás csökkenéséhez vezet¹³⁰. Ez legtöbbször összefüggésben van az aktív helyek számának csökkenésével, az anyagtranszport korlátozásával, és az idegen szennyező ionok jelenlétével.

A titán-dioxid kémiai összetételének módosítása tömbfázisban vagy csupán a felületi régióban a fotokatalitikus aktivitásának változását idézheti elő^{131,132}. A TiO_2 adalékolása („doping”) különböző fémes és nemfémes ionokkal egyaránt lehetséges. A TiO_2 szennyezésének egyik fő célja a tiltott sáv szélességének csökkentése, mely utat nyit a katalizátorok látható fénnel történő gerjesztésére¹³³. Nagyszámú publikáció található

különösen az átmeneti fémekkel és az utóbbi évtizedben a nemfémekkel (C,N,S,P) adalékolt titán-dioxidról. A szerzők szerint az N^{3+} , C^{4+} , S^{4+} , F^- , Cl^- , Br^- ionok beépítésével láthatófény-aktivált fotokatalízis idézhető elő. A nemfémek közül a nitrogén beépítése ígéretesnek tűnik, mivel a $TiO_{2-x}N_x$ filmek és porok optikai abszorpciója és fotokatalitikus aktivitása javítható a tiszta oxidhoz képest, mind folyadék, mind gázfázisban¹³⁴. A kémiaiailag módosított szén-szubsztituált TiO_2 ($TiO_{2-2x}C_x$) 600 nm alatti fényt absorbeál^{113,21}. Szintén a látható fény jelentős elnyelése tapasztalható S^{4+} adalékolt TiO_2 -nél¹³⁵. Az átmeneti fémekkel kiváltott abszorpciós él eltolódása, egyrészt származhat a Ti^{4+} homogén szubsztitúciójából, másrészt a szegregált M_xO_y klaszterek képződéséből. Amíg az eltolódás eredete nem döntő fontosságú az optikai alkalmazására vonatkozóan (pl.: optikai filterek), meghatározó lehet a fotokatalitikus aktivitásra nézve. Valójában sok TiO_2 adalékolásáról (tömbi és vékony film) szóló közlemény nem veszi számításba az abszorpciós él eltolódásának különböző lehetséges okait. Ez félrevezető lehet, amikor az M^{n+}/TiO_2 rendszerek fotoaktivitási adatait próbáljuk interpretálni.

A szennyezett félvezetők fotofizikai mechanizmusa sok esetben nem teljesen tisztázott, viszont az eddigi eredményekből világosan látszik, hogy a szennyező jellegének, koncentrációjának valamint az alkalmazott termikus kezelés hőmérsékletének a helyes megválasztásával a katalizátor aktivitása növelhető. A titán-dioxid adalékolása módosíthatja a *határfelületi töltéstranszfer sebességét*, a TiO_2 *fényabszorpcióját* valamint az *adszorpciós* tulajdonságokat. Annak köszönhetően, hogy a szennyező ionok csapdázó helyek szerepét töltik be, hatással lehetnek a töltéshordozók élettartalmára. A TiO_2 adalékolása azonban gyakran elősegíti a fotogenerált elektronok és lyukak rekombinációját, ami a szubsztrátum átalakulás sebességének csökkenését eredményezi^{136,137}. A töltésszeparáció javítására járható utat mutathat az *ionok együttes adalékolása*. Yang és mtsai szerint a titán-dioxidban az Eu^{3+} és Fe^{3+} ionok optimális mennyiségű, együttes szennyezése (1 at % Fe^{3+} és 0,5 at % Eu^{3+}) szinergikus hatást mutat, jelentősen növelve a kloroform folyadék fázisú forodegradációját. Az Fe^{3+} lyukcsapdaként, az Eu^{3+} elektroncsapdaként szolgál, felgyorsítva az anódos és a katódos folyamatokat a határfelületi töltéstranszfer javításának köszönhetően¹³⁸. Az adalékolás kiválthatja az oxid *adszorpciós tulajdonságainak* módosulását is. Közismert a lantanoidáknak az a képessége, hogy a különféle Lewis bázisokkal (pl. savak, aminok, aldehidek, alkoholok, tiolok stb.) komplexeket képeznek. A Lewis bázisok funkciós csoportjai a lantanoidák f-pályáival lépnek kölcsönhatásba. A La^{3+} , Ce^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Nd^{3+} , és Sm^{3+} szennyezett TiO_2 minták hatékonyságát nitrit dekompozícióban vizsgálták. A kb. 0,5 %

ritkafölfémmel szennyezett TiO_2 -on a szubsztrátum adszorbeált mennyisége növekedett a tiszta oxidhoz képest¹³⁹.

Az *adalékolás* a TiO_2 rácspontjainak helyettesítésével vagy a rácsközi térbe történő beépítéssel, fizikai és kémia úton is történhet. Ha a Ti^{4+} -nél kisebb vegyértékű heterokationokat (Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+}) oszlatunk el a TiO_2 rácspan, akkor p-típusú adalékolást hajtunk végre, míg n-típusú lesz az adalékolás, ha +4-nél nagyobb vegyértékűek a bejuttatott kationok (Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+}). Sok vitatott eredmény található a nemzetközi irodalomban mivel az adalékolás kihat a TiO_2 alapvető szerkezeti tulajdonságaira (kristályszerkezet, kristallit mérete, morfológia, stb.). Ugyanazon szennyező anyag de eltérő alkalmazott szintézismódszer is szignifikáns különbségeket eredményezhet. Anpo és mtsai¹⁴⁰ a fizikai módszereket részesítik előnyben, mivel szerintük a TiO_2 kémiai úton való szennyezése legtöbbször a fotogenerált töltéshordozók rekombinációjának sebességnövekedéséhez vezet. Közvetlen fizikai módszerek a különböző ionimplantációs technikák, amikor az oxidot nagy kinetikus energiájú (50-200 keV) ionokkal bombázzák¹⁴¹. A kémiai módszerek közül a szol-gél módszer az egyik legelterjedtebb, mellyel a szennyező eloszlása homogénen, nagy koncentrációban megvalósítható¹⁴². Az TiO_2 nemesfém-sókkal (Pt^{4+} , Rh^{3+} és Au^{3+} -klorid) való módosítása olyan fotokatalizátorokat eredményezett, melyek aktívak voltak 4-klór-fenol degradációjában¹⁴³.

2.5.3. A titán-dioxid felületmódosítása

A titán-dioxid felületi régiójának módosítása – a tömbfázis összetételének (tulajdonságainak) megtartása mellett – szintén nagy érdeklődésre tart számot. A felületmódosítás célja legtöbbször a TiO_2 fotokatalitikus aktivitásának növelése de ennek ellenkezője is előfordul. Ha például TiO_2 tartalmú festékek UV-fénnyel szembeni stabilitását szeretnénk növelni, különböző szilánokat használhatunk felületmódosítóként¹⁴⁴.

A hidrogénatmoszférában hőkezelt TiO_2 növekedett elektron-lyuk pár élettartamot mutat a csökkent számú rekombinációs centrumoknak köszönhetően. Liu és mtsai¹⁴⁵ megfigyelték, hogy a titán-dioxid 500-600 °C-on végzett redukciója után szignifikánsan javul a fenol és a szulfoszalicilsav fotokatalitikus degradációja. A jelenséget azzal magyarázzák, hogy a H_2 -kezelés után oxigénüresedések és Ti^{3+} spícieszek képződnek, melyek lyuk-csapdaként hatékonyabb töltésszeparációt tesznek lehetővé.

A TiO_2 felület *halogén anionokkal való* módosításának két hatása van. Egyrészt a halogenidionok képesek a fotogenerált lyukakat csapdázni, így részt vesznek az elektron-lyuk

rekombináció akadályozásában, másrészt a fotogenerált lyukakon keresztül képződött halogéngyökök reagálhatnak az adszorbeált szénhidrogén spécieszekkel (pl. hidrogénelvonáson keresztül). Mindkét folyamat a fotokatalitikus reakció sebességnövekedését eredményezi¹⁴⁶. Lewandowski és mtsai¹⁴⁷ kimutatták, hogy a TiO_2 sósavas előkezelése után a toluol és a xilol átalakulása növekszik, de a kezelés hatástalan a benzol fotodegradációjára. A HF savval kezelt TiO_2 nem mutatott aktivitásnövekedést, míg a HBr és HI savakkal való előkezelés jelentősen kisebb aktivitáshoz vezetett. Magyarázatok szerint – melyet termodinamikai számításokkal is alátámasztottak – a hidroxilgyökök képesek oxidálni az elágazó aromás szennyezőket az oldalcsoport támadásán keresztül. A benzol és egyéb aromás szennyezők szintén támadhatók hidroxilgyökökkel az aromás gyűrűn keresztül, de ezek a reakciók energetikailag nem kedvezményezettek. A fluorgyökök megjósolhatóan mindkét oldalon támadnak, de a képződésükhöz szükséges energia igényük nincs kielégítve a közeli UV besugárzással. A klórgyökök várhatóan hatékonyak lesznek az aromás oldalcsoportok oxidációjában, de hatástalanok az aromás gyűrűvel való reakcióban. A bróm- és a jódgyökök hatástalanok mind az aromás gyűrű mind a metil-csoport oxidációjában. A klorid kimerítése idővel a hatékonyságának csökkenéséhez vezet, így fontos a katalizátor időszakos regenerációja. Más szerzők fluor-módosított titán-dioxidnál az abszorpciós él nagyobb hullámhosszúságok felé történő eltolódását figyelték meg, valamint arról számoltak be, hogy a módosított katalizátorok az aceton fotokatalitikus oxidációjában a tiszta oxidhoz képest nagyobb aktivitást mutattak¹⁴⁸. Hasonló effektus volt megfigyelhető a bromid- és a klorid együttes adalékolása során is. Ekkor az abszorpciós él 410-ről 425 nm-re tolódott¹⁴⁹.

A szulfát, foszfát, molibdenát és wolframát spécieszeket tartalmazó fémoxidok - köszönhetően a savkatalizált reakciókban mutatott jelentős aktivitásuknak (szupersavak) - szintén növekvő érdeklődésre tarthatnak számot a heterogén katalízis területén¹⁵⁰. Ezeket a katalizátorokat általában impregnációs technikákkal állítják elő. Az oxoanionok hatására rendszerint javul a felületi Lewis sav erőssége vagy erős Brönsted savas helyek alakulnak ki¹⁵¹. A szulfát, foszfát és molibdenát tartalmú titán-dioxidok a tapasztalatok szerint erősen savas anyagok. Az úgynevezett „szilárd foszforsav” (foszforsavval impregnált szilícium-dioxid) egy tipikus savas heterogén katalizátor, melyet évek óta széles körben használ az ipar olefin alkoholokká való hidratálásához, propilén oligomerizációjához, 1-butén alkiláláshoz és kettőskötés izomerizációjához valamint CCl_2F_2 diszproporcionálásához. A fém-oxid katalizátorok felületi kémiai tulajdonságai közül a sav-bázis és redoxi tulajdonságok a legfontosabbak. Katalitikus nézőpontból a TiO_2 olyan felülettel rendelkezik, amely redoxi és sav-bázis helyeket is tartalmaz. A titán-dioxid szerkezeti és sav-bázis tulajdonságai jelentősen

függnek az előállítás módjától, a bevitt elemek forrásától, koncentrációjától és a kalcinálási hőmérséklettől¹⁵².

Samantaray és mtsai foszfáttal és szulfáttal módosított TiO_2 minták szerkezeti tulajdonságait tanulmányozták¹⁵³. A redoxi és sav-bázis felületi tulajdonságok kialakulását, különböző módszerekkel előállított mintákon vizsgálták. A savas katalizátorok aktivitását és szelektivitását aromás vegyületek alkilezési reakcióiban tesztelték. Az oxid mintákon az erősen savas helyeket piridin adszorpcióval, a gyengébb savas helyeket pedig, morfolinnal határozták meg. Kísérleteikben a savas helyek számának fokozatos emelkedését figyelték meg mindkét típus esetén, 10 (m/m) % a foszfáttartalomig. Az aktivációs hőmérsékletet 573-ról 1173 K-re növelve a savas helyek száma csökkent. Tapasztalataik szerint a foszforsavval előállított minták nagyobb savasságot mutattak, mint az ammónium-foszfáttal szintetizáltak. A szerzők feltételezik, hogy a foszforsav a titán-dioxid mindegyik típusú hidroxilcsoportját protonálja. A TiO_2 minták fajlagos felülete, pórusátmérője és pórustérfogata növekedett 7,5 (m/m)% foszfát- és szulfáttartalomig, majd tovább növelve az anionok mennyiségét a porozitás csökkenését tapasztalták. A termoanalitikai és röntgendiffrakciós méréseik azt mutatták, hogy a foszfát 1173 K-ig stabilizálja az anatáz fázist. Oritz-Islas és mtsai¹⁵⁴ két különböző módon állítottak elő foszfáttal módosított szol-gél titán-dioxidot. Az egyik módszerben foszforsavval katalizálták a titán(IV)-butoxid hidrolízisét, míg a másik módszerben ammónium-foszfáttal impregnálták a titán-dioxid gélét. Vizsgálataik során mindegyik katalizátoron csak Lewis savas helyeket tudtak azonosítani. A foszforsavas szintézissel nyert minták 6-szor aktívabbak voltak 2-propanol dehidratációjában, mint az ammóniumfoszfáttal impregnáltak.

Mielőtt rátérnék további olyan dolgozatok tárgyalására, melyekben a szervesetlen anionok a titán-dioxid szintézisében közvetlenül részt vesznek, beszámolok azokról a kísérletekről is, melyekben az adott anionok az előállításnál nem, csak a fotokatalitikus reakcióban kerülnek kölcsönhatásba az oxiddal. Ezek a modellkísérletek hasznosak lehetnek az ipari szennyvizek tisztításánál, melyekben Cl^- , ClO_4^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} -ionok gyakran jelen vannak. Abdullah és mtsai¹⁵⁵ a pH és különböző szervesetlen anionok hatását vizsgálták szalicilsav, anilin és etanol fotokatalitikus oxidációjának sebességére. Amíg a perklorátnak és a nitrátnak csak kisebb hatását tapasztalták, addig a szulfát és a foszfát már millimólos koncentrációban gyorsan adszorbeálódott a katalizátoron és 20-70 %-kal csökkentette az oxidáció sebességét. A NaCl szintén szignifikánsan csökkentette a mineralizáció sebességét. A szerzők kidolgozott modellje szerint, a szervesetlen anionok versenyeznek az oldott szerves anyaggal a fotooxidáló spécieszekért és szervesetlen gyökianionokká alakulhatnak. Néhány így keletkezett gyökianion

előidézhet ugyan oxidációs reakciókat a szerves molekulákkal, de a katalizátor részleges deaktivációjának következtében a reakciósebesség csökkenése is bekövetkezik. A Na_3PO_4 jelenlétében a szalicilsav és az etanol fotooxidációjának sebessége lényegesen csökken, míg anilin esetében csak kisebb effektus volt megfigyelhető.

A foszfátionok a TiO_2 felületi OH-csoportjaival lépnek reakcióba ill. azokon keresztül kapcsolódnak. Connor és McQuillan in-situ belső reflexiós infravörös spektroszkópiával tanulmányozta az ortofoszfát adszorpciót titán-dioxid felületén vizes oldatból¹⁵⁶. Azt jelezték, hogy a foszfát kétfogú komplexként erősen a felülethez kötődik. Gong kétféle spéciest azonosított a felületen, az egyik forma kétfogú felületi komplex $/(\text{TiO})_2 \text{PO}_2 /$ C_{2v} -szimmetriával, a másik az elektrosztatikusan adszorbeálódott PO_4^{3-} -ion T_d -szimmetriával¹⁵⁷. Michelmore és mtsai¹⁵⁸ ortofoszfát és lineáris polifoszfátok $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$ adszorpcióját vizsgálták TiO_2 és SiO_2 felületeken a pH függvényében. Megállapították, hogy az ortofoszfát széles pH tartományban – Gong eredményeivel összhangban – kétfogú komplex formájában és elektrosztatikusan adszorbeálódik a TiO_2 felületen. Javasolt mechanizmusuk szerint a lineáris polifoszfátok a terminális PO_3 csoportjukon keresztül kötődnek a felülethez.

A foszfáttal módosított TiO_2 -t (továbbiakban P- TiO_2) – a fentiekben tárgyalt szerves kémiai reakciókon kívül – az utóbbi években egyre többen tanulmányozzák fotokatalitikus reakciókban is. Mivel a foszfátionok a TiO_2 felületén erősen kötődnek¹⁵⁵ a TiO_2 foszforsavas kezeléssel könnyen módosítható. A témában megjelent dolgozatok azonban – mint azt később látni fogjuk – néha ellentmondásos eredményeket közölnek a P- TiO_2 fotoaktivitásának vonatkozásában. Habár néhány szerző ezeket a mintákat „foszfor-adalékolt” (P-doped) titán-dioxidnak nevezi, érdemes tisztázni, hogy a foszfor általában foszfátként van jelen ill. az adalékolt oxidban a foszfor közvetlenül csak oxigénnel kapcsolódik.

Yu és mtsai¹⁵⁹ tenzid-templát alkalmazásával mezopórusos szerkezetű TiO_2 -t szintetizáltak. Leírták, hogy a foszforsav stabilizálja a mezopórusos hálózatot a kalcinálás alatt és a foszfor a foszforsavas kezeléssel közvetlenül a TiO_2 rácsba építhető. XPS vizsgálataik szerint a foszfor Ti–O–P környezetben található, míg a felületen polifoszforsavra utaló kötéseket nem találtak. A valószínűtlennek tűnő Ti–P kötéseket sem tudtak kimutatni a szerzők. A foszfáttal módosított minták a tiszta TiO_2 -vel szemben nagyobb fotoaktivitás mutattak n-pentán fotooxidációjában. A szignifikáns javulást a foszfát-módosítás okozta tiltott sáv energia növekedésével, nagy fajlagos felülettel és a Ti-ionok tetraéderes koordinációval magyarázzák.

Colón és mtsai¹⁶⁰ különböző oxosavakkal (salétromsav, kénsav, foszforsav) előkezelt TiO_2 -ot állítottak elő szol-gél szintézisben, majd a mintákon fenol fotokatalitikus oxidációját

hajtották végre. Eredményeik szerint a foszfát és a szulfát stabilizálja a TiO_2 -ot a szintereződéssel szemben, fenntartva az anatáz fázist és a relatíve nagy fajlagos felületet. Ezzel szemben a salétromsavas kezelés kedvezett a részecskeméret növekedésének. A kalcinálás alatt a hidroxilcsoportok eliminációja miatt jelentős számú hibahely képződik azáltal, hogy az oxigén ionok könnyen elhagyják a felületet. A stabil oxoanionok jelenléte nemcsak az anatáz, hanem az oxigénüresedések stabilizációjáért is felelős. A legnagyobb fotokatalitikus aktivitást a szulfátmódosítás eredményezte olyan kalcinálási hőmérsékleten, ahol az oxoanion eliminációja elkezdődik. A szerzők szerint a P- TiO_2 minták gyenge fotoaktivitása a felület titán-pirofoszfát borítottságának köszönhető.

Wang és mtsai¹⁶¹ PO_4^{3-} és $\text{PO}_4^{3-}/\text{SO}_4^{2-}$ ionok alkalmazásával újszerű TiO_2 fotokatalizátorokat szintetizáltak. Colón csoportjával szemben a fotokatalitikus aktivitás növekedését tapasztalták, habár a mintákat nem fenol, hanem metiltionin-klorid degradációján tesztelték. A fotokatalitikus kísérleteikben a PO_4^{3-} és a SO_4^{2-} ionok együttes alkalmazásakor (optimális arányban), szinergetikus hatást figyeltek meg. Szerzők szerint ekkor a szulfácion a foszfácion polarizációját indukálja, így ezeknek a mintáknak a savassága nagyobb, mint a $\text{PO}_4^{3-}/\text{TiO}_2$ -nek. A $\text{PO}_4^{3-}-\text{SO}_4^{2-} / \text{TiO}_2$ javult fotoaktivitását egyrészt ennek a szupersavasságnak tulajdonították, másrészt annak, hogy a mintáknak a módosítatlan TiO_2 és a $\text{PO}_4^{3-}/\text{TiO}_2$ -höz képest nagyobb volt az fényelnyelésük az UV-tartományban. Az optimális kalcinálási hőmérsékletet 500-550 °C-nak találták. Ennél magasabb hőmérsékleten hevítve a mintákat csökkent a fotoaktivitás. Azt feltételezték, hogy ez a csökkenés az anatáz-rutil átalakulásnak köszönhető.

Yu és mtsai¹⁶² a P-adalékolt TiO_2 -t Oritz-Islas¹⁵⁴ módszeréhez hasonlóan állította elő. A szol-gél eljárásban a foszforsav oldathoz 90 °C-on alkoholos oldatban tetraetil-ortotitanátot (TEOT) adagolt. Vizsgálta az alkalmazott foszforsav és a TEOT moláris arányának hatását az anatáz-rutil átalakulásra, a kristallitok méretére, a fajlagos felületre és a fotokatalitikus aktivitásukra. A $[\text{H}_3\text{PO}_4/\text{TEOT}] = 0,03$ moláris aránynál nagy termikus stabilitás és nagy fotoaktivitás volt megfigyelhető metilénkék degradációjában. A magas kalcinálási hőmérséklet az anatáz kristályossági fokának kedvez, és a P-adalékolt TiO_2 filmnek a hordozóhoz való kémiai kötődését eredményezheti.

Lin és mtsai^{163,164} egy egyszerű módszert fejlesztettek ki P- és N valamint P-N együttes adalékolására (co-doped), melyben a tetrabutil-titanátot hipofoszforsav és ammónia oldatával hidrolizáltatták, majd a terméket a szárítás után kalcinálták. A szerzők a foszforos-adalékolás esetén anatáz-rutil átalakulás gátlását figyelték meg, míg ez a hatás jelentéktelen volt a N-adalékolt mintákban. Az XPS vizsgálatokkal az N-adalékolt mintáknál N-Ti-O, míg

P-adalékoltaknál Ti–O–P kémiai környezetet azonosítottak az anatáz rácsban. A P-N-adalékolt titán-dioxidban O–P–N kötések mutatnak ki, melyeknek köszönhetően az oxid fényelnyelése a látható tartományban növekedett. A foszfor és nitrogén együttes adalékolása a 4-klórfehol degradációjának sebességét szignifikánsan növelte UV-, és látható fénytartományban egyaránt.

A bemutatott irodalmi összefoglaló alapján célul tűztem ki, hogy foszfát-felületmódosítást alkalmazva nagy fotokatalitikus aktivitású titán-dioxidot állítsak elő szol-gél módszerrel. A kutatás során vizsgáltam, hogy a felületi és kolloidkémiai tulajdonságok szisztematikus változása milyen hatással van a módosított titán-dioxid fotokatalitikus sajátságaira. A disszertáció lényegében két fő témakörben tárgyalható. Az egyik a szol-gél szintézishez kapcsolódó felületi és kolloidkémiai vizsgálatok. A másik témakör a fotokatalízis tanulmányozása szilárd-gáz és szilár-folyadék határfelületen.

3. Kísérleti anyagok és módszerek

3.1. Felhasznált anyagok

Ti(IV) prekursor: titán(IV)-izopropoxid (Fluka, purum).

Oldószerek: 2-propanol (Molar Chemical Kft, a.r.), acetonitril (Scharlau Chemie, HPLC tisztaságú), ioncserélt víz.

Reagensek: ortofoszforsav (Reanal, puriss), nátrium-hidrogén-karbonát (Molar Chemical Kft, a.r.), nátrium-hidroxid (Molar Chemical Kft, a.r.), kénsav (Molar Chemical Kft, a.r.), sósav (Molar Chemical Kft, a.r.).

Fotooxidációs modell vegyületek: etanol (Molar Chemical Kft, a.r.), fenol (Aldrich, 99%).

Standard vegyületek: anatóz (Aldrich, puriss), Degussa P25 titán-dioxid (87% anatóz-13% rutil), cink-oxid (Reanal, alt.), 1,2-dihidroxibenzol (Aldrich, 99%), 1,4-dihidroxibenzol (Sigma-Aldrich, 99%), 1,2,3-trihidroxibenzol (Sigma, >98%), acetaldehid (Aldrich, 99%), kálium-hidrogén-ftalát (Riedel-de Haen, pro anal).

Gázok: TOC vizsgálatoknál oxigén (Linde, 5.0), illetve argon (Linde, 4.5). Kromatográfiás mérések és gázfázisú fotooxidációs kísérleteknél: szintetikus ($O_2/N_2 = 20/80$) levegő (Messer, 5.0), nitrogén (Messer, 5.0), hidrogén (Messer, 5.0). Kiszögű röntgenszórásnál metán/argon (10/90) gázkeverék (Linde, 5.0).

3.2. A titán-dioxid minták előállítása és funkcionálizálása

A TiO_2 és P- TiO_2 minták előállításánál egyenként 14,8 ml titán(IV)-izopropoxid és 30 ml izopropanol elegyéhez intenzív kevertetés közben 25 ml ioncserélt vizet adagoltam. A víz/titán molarány minden esetben $H_2O/Ti = 27,7$ volt. A prekursor hidrolízise után a szuszpenziókhoz egyenként 200 ml 2,5; 12,6; 25,2; 50,4 és 76,5 $mmol\ dm^{-3}$ koncentrációjú foszforsav oldatokat adtam, majd két órán át szobahőmérsékleten kevertettem őket. A módosítatlan TiO_2 minta esetén 200 ml ioncserélt vízzel hígítottam a szuszpenziót. A foszforsavas kezelés után a részben peptizálódott rendszereket centrifugáltam, majd mintánként 3 x 400 ml ioncserélt vízzel mostam, mely során a diszperz rendszer egyre kevésbé ülepedett. Az üledékeket 100 °C-on, 24 órán keresztül szárítottam, majd a pormintákat 10 °C $perc^{-1}$ felfűtési sebességgel, 3 órán keresztül, levegő atmoszférában különböző hőmérsékleten (300-900 °C) kalcináltam.

A mintákban a számított P/Ti atomarányok a következők voltak: 0,01; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30. Ezeket a minták jelölésekor megadtam. Például, a P-TiO₂/0.01 jelű minta, olyan foszfáttal funkcionizált titán-dioxidot jelent, amelyben – a kiindulási összetétel alapján – a számított P és Ti atomok aránya 0,01.

A foszfát eltávolítása P-TiO₂ mintákból:

A P-TiO₂ vizes szuszpenziójának centrifugálása után a felülúszó részből foszfát ionok – molibdenátos módszerrel – nem voltak kimutathatók. A kemisorbeált foszfát spécieszeket az oxid felületről hidrogén-karbonát oldatos kezeléssel távolítottam el. Ennek során 2 g P-TiO₂/0.05 mintát diszpergáltam 100 ml 1 M NaHCO₃ oldatban, majd a szuszpenziót intenzív kevertetés közben 60 °C-on tartottam 24 órán keresztül. A visszahűtött szuszpenziót centrifugáltam, majd az üledéket 0,1 M HCl oldattal újra diszpergáltam a felesleges hidrogén-karbonát eltávolítása céljából. Ezt követően a rendszert ismét centrifugáltam, majd az üledéket kloridmentesre mostam ioncserélt vízzel.

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1. Induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópia (ICP-AES)

A Ti és P elemanalizist az oxidminták feltárása előzte meg. Ennek során egy fényesre csiszolt nikkeltegelybe 4 g nátrium-hidroxidot mértem és Bunsen-lángon a vízgőzfejlődés megszűnéséig olvadt állapotban tartottam, majd sötétvörös izzáson kihevítettem. A meleg olvadéokra ismert tömegű (0,1-0,2 g) előzetesen elporított mintát szórtam. Ezután a tegelyt befedve, a mintát ismét kihevítettem. A kihűlt tegely tartalmát vízben feloldva, tömény kénsav hozzáadásával törzsoldatot készítettem. Az oldatok P és Ti tartalmát induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiával (ICP-AES) határoztuk meg, az SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszékén.

Az ICP-AES vizsgálatokat V-vájtú teflon porlasztóval és Miniplus III perisztaltikus pumpával felszerelt, Jobin-Yvon 24 típusú készülékkel végeztük. Az analízis során a foszfor (P I) 213,62 nm-es és a titán (Ti II) 337,28 nm-es hullámhosszúságú színeképvonalának intenzitását mértük. A külső kalibráció során a standard oldatokat (Merck) nagytisztaságú ioncserélt vízzel (MilliQ RG) hígítottuk. A kiértékelésnél kétoldali háttérkorrekciót alkalmaztunk.

3.3.2. Termogravimetriás mérések (TG)

A termogravimetriás méréseket Mettler Toledo gyártmányú TGA/SDTA 851^e típusú készülékkel végeztem, levegő atmoszférában. A mintákat előkezelés nélkül, légszárazon, 5 °C perc⁻¹ fűtési sebességgel hevítettem szobahőmérsékletéről 1000 °C-ra. A mérési adatok követésére és kiértékelése Star^e 8.1.0. szoftvert használtam.

3.3.3. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakciós vizsgálatok Philips gyártmányú diffraktométerrel (PW 1830 típusú generátor, PW 1820 goniométer és PW 1711 detektor) történtek, CuK_α sugárzást alkalmazva ($\lambda=0,1542$ nm). Az anatáz ill. rutil krisztallitok méretét Scherrer-egyenlet alapján számítottam ki:

$$D = k \lambda / \beta \cos \Theta,$$

ahol D a krisztallit átmérője, k az alakra jellemző állandó (0,9), λ a sugárzás hullámhossza (0,1542 nm), β a vonalkiszélesedés, és Θ a reflexió pozíciója.

A minták anatáz és rutil tartalmának meghatározásához különböző, ismert összetételű anatáz, rutil és cink-oxid homogén keverékének diffraktogramjait vettem fel úgy, hogy a porok ZnO tartalma mindig 10 (m/m)% legyen. A diffrakciós csúcs alatti területeket [anatáz (101), rutil (110), ZnO (100)] Philips PW1877 3.5B APD szoftverrel határoztam meg. A kalibrációs görbéket az anatáz/rutil tartalom függvényében ábrázolt anatáz/ZnO ill. rutil/ZnO arányok szolgáltatották. Az ismeretlen összetételű porokat szintén 10 (m/m)% cink-oxiddal hígítottam, majd a kalibráció alapján meghatároztam azok anatáz és rutil tartalmát. Az ismertetett módszerrel kiküszöbölhető a röntgensugárzás intenzitásának ingadozásaiból valamint a minta előkészítésből eredő hiba. A kvantitatív analízis hibája a három párhuzamos mérés után 3 % alatti volt.

3.3.4. Kiszögű röntgenszórás (SAXS)

Az oxid porok kiszögű röntgenszórását KCEC/3 típusú Kratky kamerával tanulmányoztam, amely egy MBraun PSD 50M típusú, 1024 csatornás hely-érzékeny detektorral volt felszerelve. A kísérletek során a detektort 1 ml perc⁻¹ áramlási sebességű metán/argon (10/90%) gázkeverékkel öblítettem. Az ismert tömegű pormintákat egy 0,5 mm vastagságú sárgaréz mintatartóba tömörítettem, a méréseket vákuumban (10⁻² Pa), CuK_α

sugárzással hajtottam végre. A röntgenabszorpció intenzitásokat (A_s , A_b) ún. mozgó-rés módszerrel határoztam meg. A szórásgörbéket a háttérintenzitások figyelembevételével normáltam ill. korrigáltam. A kiértékelés alapvető számítási lépéseit egy korábbi közleményem tartalmazza¹⁶⁵.

A kiértékelés során szükség van a porminták sűrűségeinek ismertetére, melyeket egy Micromeritics gyártmányú Multivolume 1305 típusú piknométer biztosított. A mérés előtt a mintákat 24 órán keresztül 100 °C-on szárítottam.

3.3.5. N_2 -szorpció vizsgálatok

A titán-dioxid minták fajlagos felületét és porozitását nitrogénadszorpcióval határoztam meg. A mérések előtt a mintákat 24 órán keresztül 100 °C-on 1×10^{-3} Pa nyomáson kezeltem elő. Az ad- és deszorpció izotermákat 77 K-en Gemini 2375 típusú automata gázadszorpció készülékkel vettem fel. A BET-felületeket (a_{BET}^s) a készülék szoftverével határoztam meg.

3.3.6. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkópiás méréseket az SZTE ÁOK Patológiai Intézet Philips CM-10 típusú elektronmikroszkópjával 100 kV gyorsítófeszültség mellett végeztem. A minták kis részletét desztillált vízben diszpergáltam, majd a híg szuszpenzió egy cseppjét Formvar filmmel borított réz mintatartóra vittem fel. A méretanalízis a mikroszkóphoz épített Megaview-II típusú digitális kamera által szolgáltatott képek alapján történtek, UTHSCSA Image Tool program felhasználásával.

3.3.7. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A minták morfológiáját az SZTE TTIK Pásztázó Elektronmikroszkóp laboratóriumában, Hitachi S-4700 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A készülék 20-500.000-szeres nagyításra képes, maximális felbontása 1,2-1,5 nm. A porokat a mintatartón egy elektromosan vezető, kétoldalú szén ragasztószalag (Electron Microscopy Sciences, Hatfield) segítségével rögzítettük. Az oxid primer részecskéinek kis mérete miatt a minták arannyal történő bevonását mellőztük. A minták Ti és P tartalmát Röntec QX2 energiadisperzív mikroanalitikai rendszerrel (EDS) határoztuk meg.

3.3.8. Diffúz reflexiós UV-vis spektroszkópia (DR-UV-vis)

A minták UV és látható fényelnyelésének tanulmányozásában az Antwerpeni Egyetem Adsorpció és Katalízis Tanszékének munkatársai voltak segítségemre. A diffúz reflexiós UV-VIS spektrumokat egy Thermo-Electron RSA-UC40 diffúz reflexiós cellát tartalmazó Unicam 8700 típusú fotométerrel rögzítettük. Az előzetesen 100 °C-on hevített mintákat szárított kálium-bromiddal 2 (m/m)%-ra hígítottam. A diffúz reflexiós cellát egy előkamrás „dry box”-ban töltöttem meg, majd hermetikusan lezártam. A mérés során referenciaként kálium-bromidot használtam. A spektrumokat 120 nm perc^{-1} sebességgel, háromszor vettem fel, majd átlagoltam azokat.

3.3.9. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)

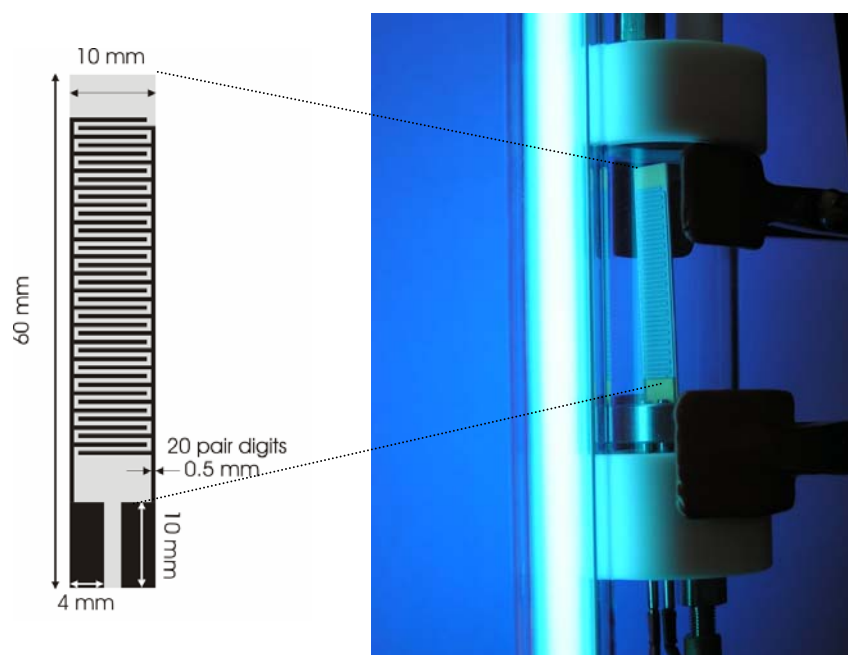
Az XPS vizsgálatok FAT módban működő PHOIBOS 150 MCD 9 típusú hemiszférikus elektronenergia analizátorral felszerelt SPECS műszerrel történtek az SZTE TTIK Szilárdtest és Radiokémia Tanszékén. Az 1 cm átmérőjű és néhány tizedmilliméter vastagságú tablettázott mintákat $\text{MgK}\alpha$ ($h\nu = 1253.6 \text{ eV}$) sugárzás gerjesztette, a röntgenágyú 225 W teljesítményen (15 kV, 15 mA) üzemelt. A mérések során a kamrában lévő nyomás kisebb volt, mint 5×10^{-9} mbar. A nagyfelbontású spektrumok rögzítésénél az áteresztő energia 20 eV volt. Az adatgyűjtés csatornánként 100 ms-ig tartott 25 meV lépésközzel. A mintákra ún. véletlenszerűen rákerült szén (mely főleg szénhidrogénekből áll) C1s vonalát használtuk referenciaként (B.E. = 285.1 eV). A mélységi koncentráció-profilt szögfüggő mérésekkel vizsgáltuk. Az adatok gyűjtése és kiértékelése SpecsLab2, CasaXPS és Origin szoftverekkel történt.

3.3.10. Diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia (DRIFTS)

DRIFT méréseket Bio-Rad Digilab Division FTS-65A/896 spektrométerrel végeztem. A mérések során tiszta kálium-bromidot használtam referenciaként. A vizsgált mintákat 2 (m/m) %-os koncentrációban kálium-bromidban hígítottam. A spektrumokat mintánként 256-szor vettem fel, 4 cm^{-1} felbontással.

3.3.11. TiO_2 vékonyrétegek fényelektromos vezetése

A titán-dioxid rétegek fényelektromos vezetését, a Curamik cég (Németország) által gyártott Al_2O_3 hordozón elhelyezkedő fésűszerű (interdigitated) elektród(pár) segítségével mértem (5. ábra). Az elektródákat a cég saját tervezése alapján gyártotta. A 60 mm x 10 mm méretű és 0,63 mm vastagságú kerámián lévő 0,30 mm vastagságú rézelektrodákat, 3-7 μm nikkel, majd 0,01-0,05 μm vastagságú aranyréteg borítja. Az oxidokat vizes szuszpenzióiból nitrogén gázzal történő porlasztással hordtam fel a 200 °C-on előhevített hordozóra. A teflonszalagos maszkírozás segítségével 4 cm^2 területű filmet képeztem az elektródok felszínén, melyeknek az oxidok sűrűségét és tömegét figyelembe véve a számított vastagságuk: $t = 2,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$.



5. ábra TiO_2 -borítású fésűszerű (interdigitated) elektród a gázöblítésű kvarc cellában

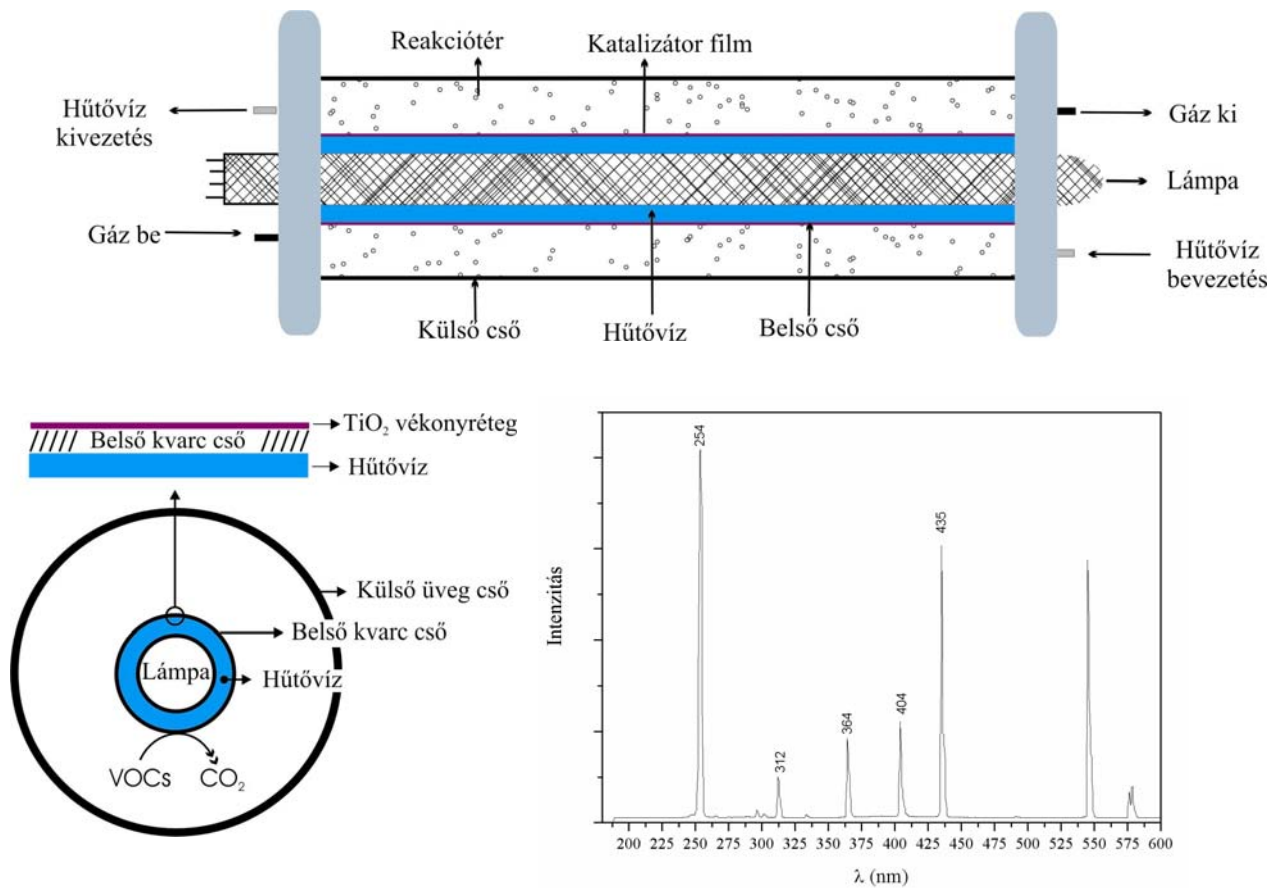
Az elektród alagúthossza Zaretsky-féle konvenció¹⁶⁶ ($M = N \cdot d$, ahol M az alagúthosszt, N az „ujjak” (digits) hosszúságát, d pedig az ujjak átlapolásának hosszát jelöli) szerint 140 mm. A cellaállandó (c_K) – mivel az ujjak szélessége valamint az azok közti távolság egyenlő (500 μm) – az alagúthossz reciproka¹⁶⁷. A cellaállandó definiálható a mért (R_B) és a fajlagos ellenállás (ρ) hányadosaként is: $c_K = R_B / \rho$.

Az oxidborítású elektród a fényelektromos mérés alatt egy 39,5 ml-es hasznos térfogatú, gázöblítésű kvarc cellában helyezkedik el (5. ábra). A fésűszerű elektród-pár közé 0,1-10 V közötti egyenfeszültséget kapcsoltam és Keithley 2400 típusú source meter-rel mértem az oxidfilmen átfolyó áram erősségét. Az adatgyűjtést egy RS232 porton csatlakoztatott számítógép végezte. A filmek gerjesztésére LightTech GCL307T5/CELL típusú, 15 W teljesítményű, kisnyomású higanygőzlámpát ($\lambda_{\max}=254$ nm) vagy Hamamatsu gyártmányú Lightingcure LC4 L8444-01 típusú 200 W teljesítményű, higanygőz-xenon lámpát ($\lambda_{\max}=365$ nm) használtam. A fényforrásokat a TiO_2 vékonyrétegektől rögzített távolságban, 15 mm-re helyeztem el.

3.4. A TiO_2 minták fotoaktivitásának vizsgálata

3.4.1. Etanol fotooxidációja szilárd/gáz határfelületen

Az etanol fotooxidációját a 6. ábrán bemutatott KL-700 típusú 700 ml hasznos térfogatú reaktorban, 25 ± 0.1 °C-on hajtottam végre. A reaktort a Fraunhofer IFAM Bremen (Németország) intézet megbízásából a „Reactive Nanomaterials” című kutatási program keretében magam terveztem. A fotoreaktor koncentrikusan illeszkedő belső kvarc- és egy külső üvegcsőből, valamint a LightTech Kft. (Dunakeszi, Magyarország) gyártmányú, GCL307T5L/CELL típusú, 15 W teljesítményű kisnyomású higanygőzlámpából épült fel. A fényforrás – mely jellemzően 254 nm-en emittál sugárzást, fényárama¹⁶⁸ $5,97 \pm 0,09 \times 10^{-6}$ einstein s^{-1} – spektruma a 6. ábrán látható. A sematikus ábrákon látszik, hogy a lámpa körül közvetlenül hűtővíz áramlik, így a katalizátor film a reakció alatt temperált. A centrikusan pozícionált csövek végei a reaktor O-gyűrűs aljzataiba illeszkednek, amiket a reaktor mentén három átmenő csavar húz egymás irányába. Az illesztések lehetővé tették, hogy a nyomást a reaktorban 1×10^{-3} Pa-ra csökkentsem.



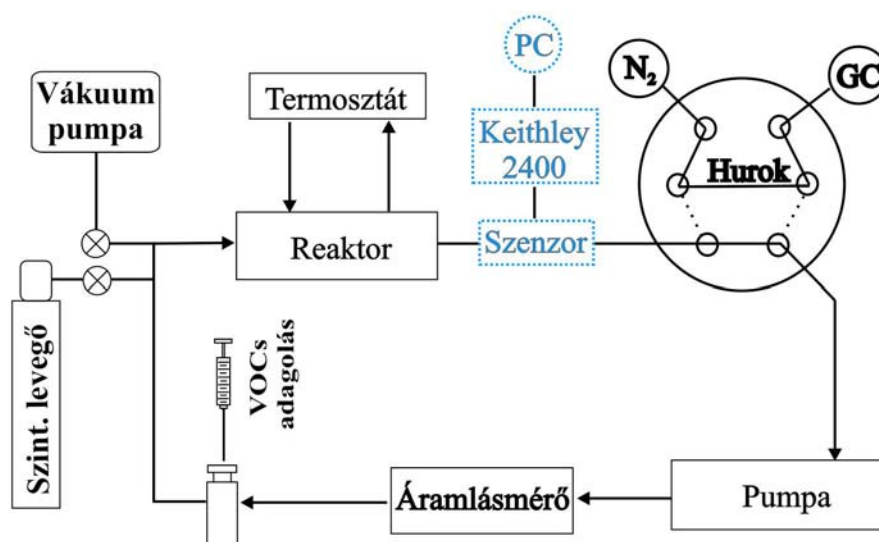
6. ábra A KL-700 fotoreaktor sematikus rajza és GCL307T5 fényforrásának színeképe

A katalizátor porokat a reaktor belső kvarc csövének külső falára (ld. 7. ábra) nitrogéngázos porlasztással vittem fel 30 (m/V)%-os vizes diszperzióból.



7. ábra KL-700 reaktor (a) és TiO₂-borítású belső kvarc csöve (b)

A porlasztás előtt a kvarc hordozó felületét a közeg gyors párolgása és az egyenletes filmképzés érdekében egy hőlégfúvóval kb. 120 °C-ra hevítettem fel. Az egyes rétegek felvitele között az oxid filmeket szintén melegítettem, miközben a cső végeit az elérni kívánt felület nagyságától függően, különböző mértékben maszkíroztam. Az elkészült légszáraz vékonyrétegek tömegét analitikai mérleggel mértem. A katalizátorfilm felülete a kísérletek során 175,8 cm², az egységnyi felületen lévő katalizátor tömege $0,285 \pm 0,045 \text{ mg cm}^{-2}$, míg a filmek sűrűség alapján számított vastagsága $0,90 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{m}$ volt. Az oxidfilm optimális vastagságának meghatározásakor ezektől a paraméterektől értelemszerűen eltértem. A teljes kísérleti elrendezést a 8. ábrán mutatom be.



8. ábra Gázfázisú fotookidációs kísérletek elrendezése

A katalitikus tesztreakciók előtt a filmeket 1 órás UV-vis megvilágítással, levegő atmoszférában (ön)tisztítottam, majd további 1 órán át vákuumbanⁱ ($p=10^{-3}$ Pa) előkezelttem (reakciótermékek eltávolítása végett). A kiürített rendszerbe 5.0 tisztaságú szintetikus levegőt vezettem ($[H_2O] < 5\text{ ppm}$) a légköri nyomás eléréséig, majd egy mintaadagolón keresztül beinjektáltam a kívánt mennyiségű etanolt és vizet. Az etanol és a víz rendszerbejuttatása után, 30 percet hagytam azok elpárolgására és adszorpciójára. Az etanolt (~ 12000 ppm) és vízgőztⁱⁱ ($RH^i=0-74\%$) tartalmazó levegőt (úgy az adszorpció, mind a reakció alatt) egy KNF Neuberger gyártmányú, N86 KT18 típusú PTFE membrán pumpa cirkuláltatta. A lámpa bekapcsolásától számítva különböző időpontokban mintát vettem és azok összetételt gázkromatográffal analizáltam. A mintavételezés alatt – mely során a 6-utas szelepre kötött 1 ml-es hurkot öblítettem át – a gáz áramlási sebességét 10 ml perc^{-1} -re csökkentettem.

A kísérletek egy részében a fotokatalízissel párhuzamosan az oxid filmek fényelektromos tulajdonságait is vizsgáltam. Ezen méréseknél, a fényelektromos vizsgálatoknál ismertetett kvarccellát a reaktor és a gázkromatográf közé kötöttem. A kísérleti elrendezés bővítését a 8. ábrán kék színnel jelöltem. Az elektródokon lévő vékonyfilmeket a már ismertetett GCL307T5/CELL típusú lámpával gerjesztettem. Az összetétel analízissel párhuzamosan vizsgáltam, minként változik az etanol fotooxidációja során az oxid fényelektromos vezetése.

3.4.2. Gázkromatográfia (GC-TCD-FID)

A reaktor gázterének analízisét Shimadzu gyártmányú GC 14-B típusú gázkromatográffal végeztem, amit a Fraunhofer IFAM Bremen intézet bocsátott a tanszék rendelkezésére. A komponensek elválasztására 2 m hosszúságú Hayesep Q töltetes oszlopot alkalmaztam. Az analízis alatt a kolonna hőmérséklete $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt. A kromatográf hővezetőképességi (TCD) és egy lángionizációs detektorral (FID) volt ellátva. A sorba kötött (TCD-FID) detektorok közül a TCD biztosította a szén-dioxid és a víz, míg a FID a szerves komponensek (etanol, acetaldehid) érzékelését. A vivőgáz 5.0 tisztaságú nitrogén volt, a FID-hez szintén 5.0 tisztaságú szintetikus levegőt és hidrogént használtam. A mintaadagolást egy kétállású, hat-utas szelep biztosította, melynek forgatását egy elektromos vezérlő látta el. A

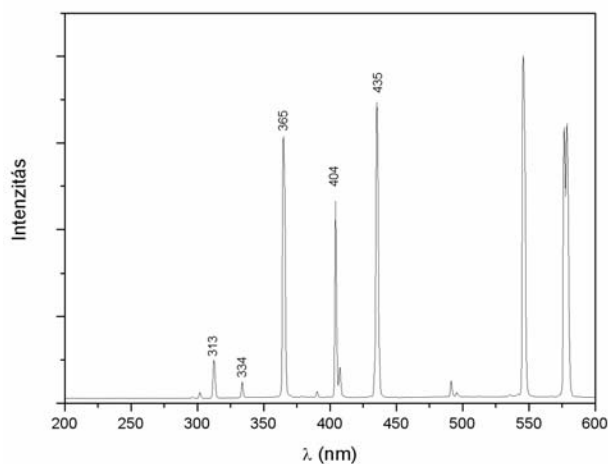
ⁱ Utóbbi méréseim szerint, ha a megvilágítás után a gázteret (rendszert) 30 percig, 840 ml perc^{-1} áramlási sebességű, nagytisztaságú levegővel öblítjük, a vákuum az előkezelés során mellőzhető.

ⁱⁱ Az RH^i kezdeti páratartalmat jelöl, a fotokatalízis során a víz koncentrációját nem határoztam meg.

számítógépes adatgyűjtéshez ill. azok kiértékeléséhez Shimadzu GCsolution szoftvert használtam.

3.4.3. Fenol fotooxidációja szilárd/folyadék határfelületen

A fenol fotokatalitikus bomlását egy duplafalú, 25 °C-on temperált, merülőlámpás reaktorban tanulmányoztam. A fényforrás egy TQ 150 típusú, 150 W teljesítményű, nagynyomású higanygőzlámpa volt, melynek intenzitása - a megadott gyári adatok szerint- 254, 265, 302, 313, és 366 nm-nél, rendre $8,33, 3,06, 4,72, 11,39, 19,72 \times 10^{-6}$ einstein s^{-1} . A nagyenergiájú fotonok ($\lambda > 310$ nm) kiszűrésére ill. intenzitásuk csökkentésére, a lámpa egy hűthető pyrex betétben (ugyancsak duplafalú) merült a szuszpenzióba. A kísérletekhez az 0,10 (m/V)%-os katalizátor szuszpenziókat használtam, melyek $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ koncentrációjú fenol oldatból készültek. A reakció során 2.5 tisztaságú oxigént, 30 ml perc^{-1} sebességgel buborékoltattam át a kezdeti 385 ml térfogatú szuszpenzió. A fotokatalizátorok felszuszpendálása után 30 percet biztosítottam a fenol adszorpciójára, majd a lámpa bekapcsolásával indítottam a reakciót. A közegből meghatározott időközönként 2x2 ml mintát vettem. Az adott ideig megvilágított diszperziók egyik részletét (2 ml) 14500 percenkénti fordulaton ülepítettem Eppendorf AG MiniSpin® centrifugában, majd a felülúszó részt Millipore $0,22 \mu\text{m}$ -es szűrőn átszűrve folyadékkromatográfiásan analizáltam. A minták másik részletének (2 ml) teljes széntartalmat ülepítés nélkül, ultrahangos-homogenizálás után határoztam meg.



9. ábra (a) Merülőlámpás fotoreaktor és (b) pyrex betétben lévő fényforrásának spektruma

3.4.4. Nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia (HPLC)

A fenol és a fotooxidáció során képződő különböző köztitermékek analízisét nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiával végeztem. Eluensként acetonitril/víz 20:80 arányú elegyét használtam, melynek áramlási sebessége 1 ml perc⁻¹ volt. A termékeket LiChrospher 100 RP-18 (5µm) oszlopon választottam el. A rendszer Knauer WellChrom gyártmányú K-1001 típusú pumpából, K-2600 UV-detektorból, K-1500 Solvent Organizer-ből, keverőkamrából és egy négycsatornás kigázosítóból épült fel. Az UV-aktív komponensek fényelnyelését 210 nm hullámhosszúságnál figyeltem meg. Az adatgyűjtést EuroChromTM 2000 for Windows szoftver végezte.

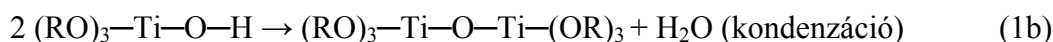
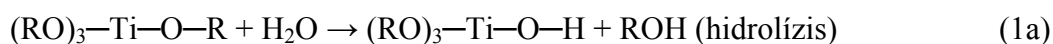
Mind a gáz-, mind pedig a folyadékkromatográfiánál a különböző komponensek kvalitatív és kvantitatív analízise ismert koncentrációjú standardok kromatografálásával történt.

3.4.5. Teljes széntartalom meghatározás (TC)

A folyadékfázisú fotooxidációs kísérletekben a szerves szubsztrátumok teljes oxidációját (szén-dioxidig és vízig) a szuszpenziók széntartalmának mérésével követhetjük. Ezeket a vizsgálatokat Euroglass gyártmányú TOC 1200 típusú készülékkel végeztem. Az analízis során a homogenizált diszperziók részleteit 1000 °C-on hevítjük és a képződő szén-dioxidot infravörös elnyelése alapján detektáljuk. A hamvasztás nélküli analízissel a készülék szervesetlen széntartalom meghatározására is alkalmas, a teljes- és a szervesetlen széntartalom különbségéből a minta teljes szerves széntartalma (TOC) számítható.

4. Eredmények és értékelésük

A kísérleti részben részletesen ismertetett előállítás során a titán(IV)-izopropoxid és víz reakciójakor hidrolízis, majd kondenzáció játszódik le az alábbi (1a) és (1b) egyenlet szerint⁹⁵. Ez a két folyamat a szol-gél szintézis¹⁰¹ alapját képezi.



ahol R az izopropil csoportot jelöli.

A folyamat végén, az (1c) bruttó egyenlet szerint amorf $TiO_2 \cdot nH_2O$ (oxid-hidroxid) képződik¹⁶⁹.



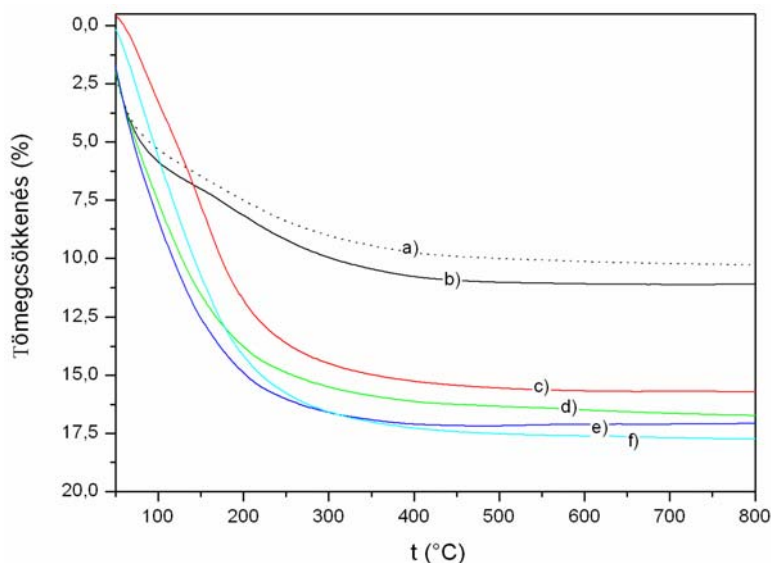
A foszfáttal módosított titán-dioxid (P- TiO_2) előállítása a módosítatlan oxid szintézisétől annyiban tért el, hogy a hidrolízis után az amorf $TiO_2 \cdot nH_2O$ -t szobahőmérsékleten, 2 órán keresztül különböző koncentrációjú foszforsav oldatokkal reagáltattam úgy, hogy a P/Ti atomarány 0,01-0,30 között változzon. Megfigyelhető volt, hogy az alkalmazott foszforsav koncentrációját növelve a hidrolizátum egyre jobban dezaggregálódott. A szárítás után a funkcionizált porok (xerogélek) a módosítatlan oxidhoz képest lényegesen lazább szerkezetűek lettek.

4.1. A fotokatalizátorok összetétele és szerkezete

4.1.1. Termoanalitikai eredmények

A 10. ábrán a módosítatlan és a funkcionizált $TiO_2 \cdot nH_2O$ porok termogravimetriás görbéit hasonlítottam össze. A tiszta oxidnál kb. 10 %-os, a funkcionizált mintáknál nagyobb, foszfáttartalomtól függően ~11-18 %-os tömegcsökkenés figyelhető meg. Nagyobb foszfáttartalom (0,05-0,30) esetén folyamatos tömegvesztést tapasztaltam, míg a TiO_2 és P- TiO_2 /0.01 mintáknál elkülöníthető szakaszok láthatók a görbéken. Az alacsonyabb hőmérsékleti tartományban (25-170 °C) a fiziszorbeált víz távozik a mintákból, majd 170 °C

felett végbemegy a dehidroxiláció. A 400 °C feletti hevítés már nem okoz további tömegváltozást.

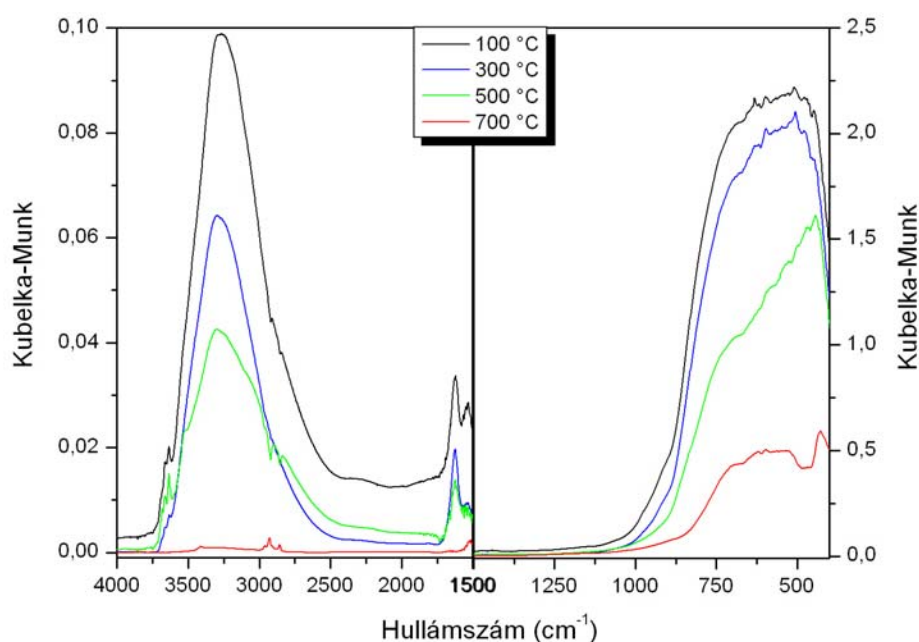


10. ábra (a) Módosítatlan és foszfáttal módosított $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ termogravimetriás görbéi: (b) P- $\text{TiO}_2/0.01$; (c) P- $\text{TiO}_2/0.05$; (d) P- $\text{TiO}_2/0.10$; (e) P- $\text{TiO}_2/0.20$; (f) P- $\text{TiO}_2/0.30$

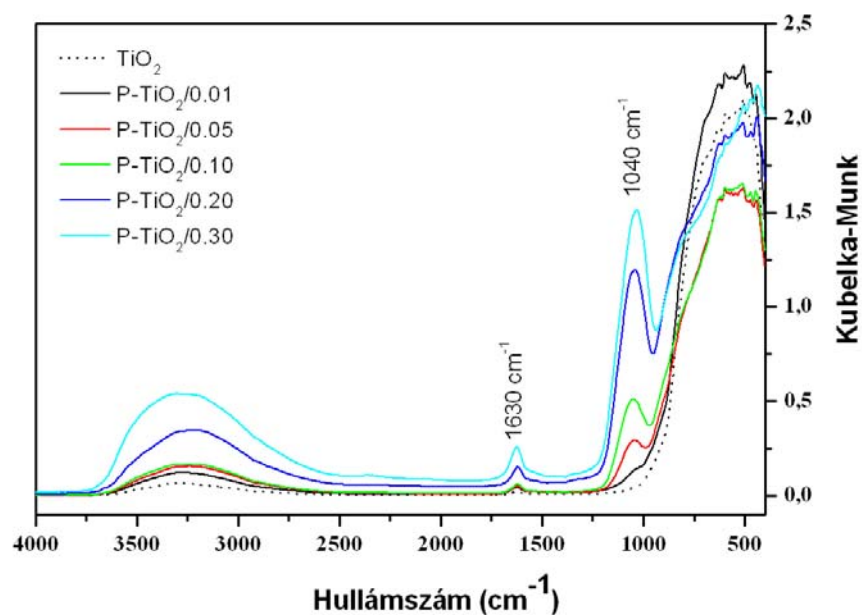
4.1.2. Az infravörös spektroszkópia eredményei

A termogravimetriás mérésekkel egybehangzóan a $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ felületének dehidroxilációját támasztja alá a 11. ábrán bemutatott DRIFT spektrumsorozat is. Megfigyelhető ugyanis, hogy a felületi OH-rezgésekhez rendelhető $3750\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ hullámszámú sávok intenzitása a kalcinálás hőmérséklet növelésével csökken. A felület OH-borítottsága 500 °C-ig enyhébb mértékben, majd 700 °C hevítés után drasztikusan csökken.

A módosítatlan és különböző P- TiO_2 minták diffúz reflexiós infravörös spektrumait a 12. ábrán láthatjuk. A $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foszforsavas kezelése után egy új sáv jelenik meg $980\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ tartományban ($\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ maximumnál). Ezek a sávok a foszfátcsoport nyújtórezgéseikhez rendelhetők, intenzitásuk a minták foszfáttartalmával arányos. Az OH-rezgésekre karakterisztikus sávok ($3750\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) intenzitása szintén arányosan növekszik a foszfáttartalommal, csakúgy mint az 1630 cm^{-1} maximumnál lévő sávok, melyek a víz hajlító rezgéseikhez rendelhetők. A foszforsavas kezelés során tehát a minták foszfát- és OH-borítottsága a foszforsav koncentrációjával arányos mértékben növekszik.



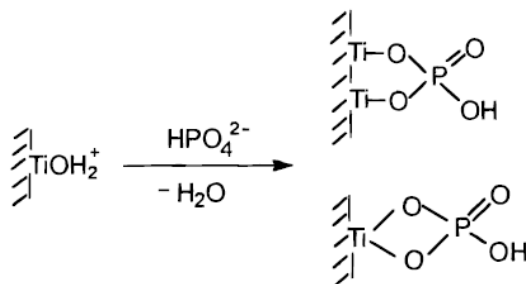
11. ábra A 100-700 °C-on kalcinált TiO₂ DRIFT spektrumai



12. ábra 100 °C-on szárított P-TiO₂/0.01-0.30 minták DRIFT spektrumai

A titán-dioxidon a foszfát-adszorpcióját vizes közegben – mint ahogy azt az irodalmi részben már jeleztem – számos csoport vizsgálta. A különböző foszfátionok (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) az oxid felületéhez, annak OH-csoportjain keresztül kemisorbeálódnak. Michelmore és mtsai szerint az ortofoszfát széles pH tartományban kétfogú felületi komplexként és elektrosztatikusan kötődő ionként adszorbeálódik a titán-dioxid felületén¹⁵⁸. Alfaya és

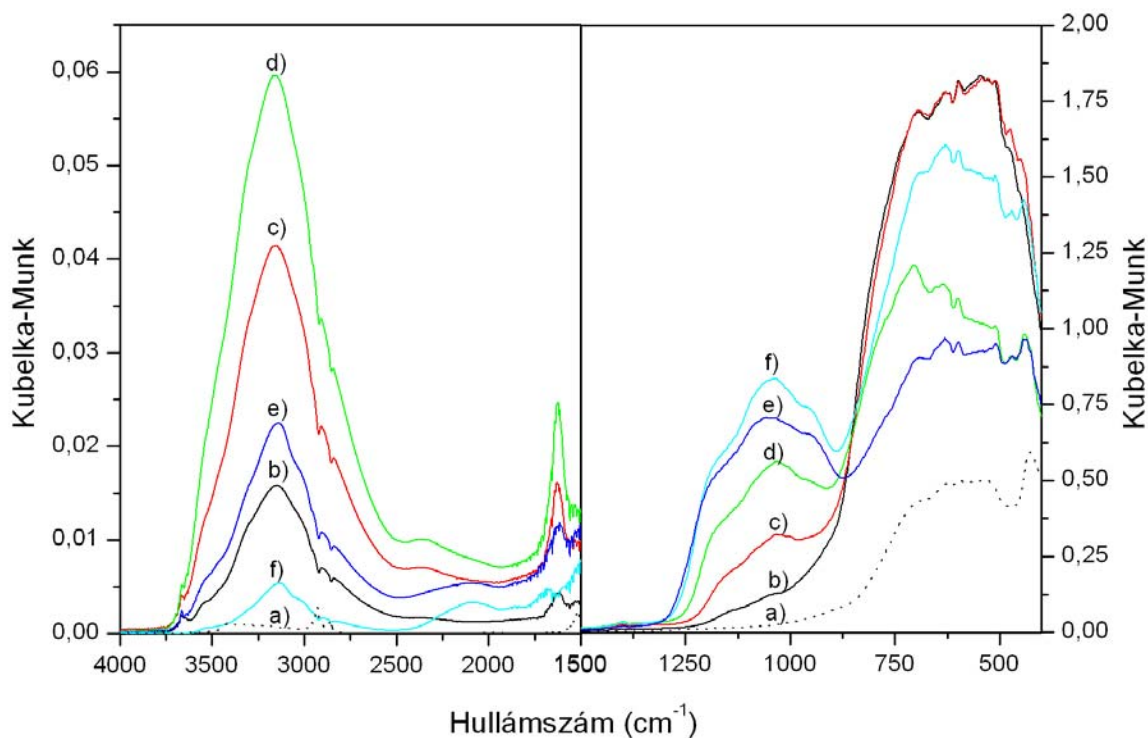
mtsai¹⁷⁰ az alábbi 13. ábrán bemutatott szerkezetet valószínűsítik, mely szerint a p.z.c. alatti pH-n a pozitívan töltött felület (protonált) reakcióba lép a HPO_4^{2-} ionokkal.



13. ábra $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ reakciója HPO_4^{2-} ionnal Alfaya szerint

Azáltal, hogy a fenti reakció szerint a foszfát spécieszek az amorf titán-oxid-hidroxid részecskék OH-csoportjaival reagálnak, gátolják azok kondenzációját a hőkezelés alatt. A felületmódosítás ennek következtében nagy fajlagos felületű xerogélt eredményezhet.

A P-TiO₂ OH-borítottsága szintén csökken a kalcinálási hőmérséklet növelésével de a módosítatlan oxidhoz képest jóval kisebb mértékben. A P-TiO₂ mintákon még 700 °C-os hevítés után is kimutathatók a felületi OH-csoportok (14. ábra). A spektrumokon az is látható, hogy a foszfátcsoportok a hevítés után is a felületen maradnak. Eliminációjuk a termoanalitikai mérésekkel sem mutatható ki.



14. ábra (a) Módosítatlan és (b-f) funkcionalizált titán-dioxid minták DRIFT spektrumai 700 °C kalcinálás után: (b) P-TiO₂/0.01; (c) 0.05; (d) 0.10; (e) 0.20; (f) 0.30

4.1.3. A tömbi és a felületi összetétel összehasonlítása

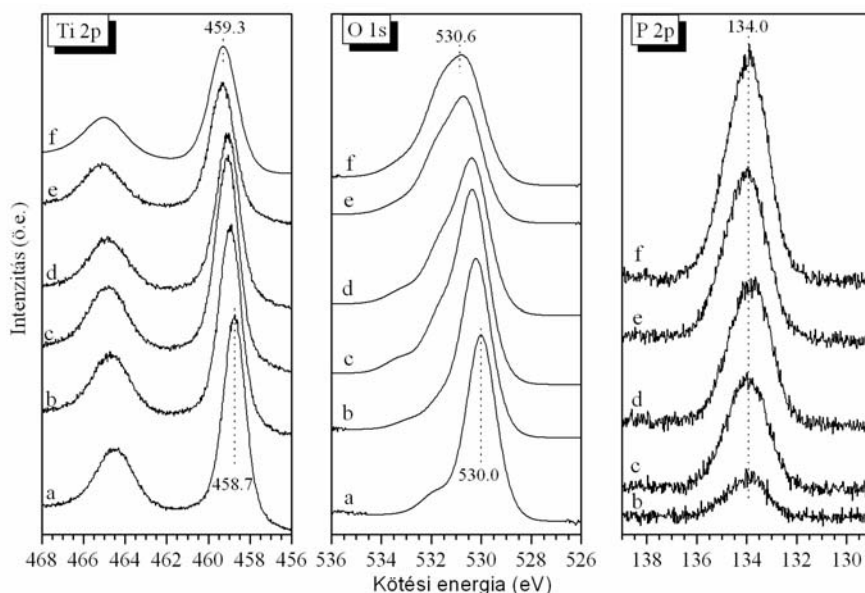
A P-TiO₂ minták foszfor- és titán tartalmát induktív csatolású plazma atomemissziós spektroszkópiával (ICP-AES) határoztuk meg. Az analízis, amit az oxid feltárása előz meg, az összes foszfor és titántartalmat szolgáltatja. A 2. táblázatban bemutatott eredményekből világosan látszik, hogy a foszforsav adagolása alapján számított P/Ti és az ICP-AES által mért P/Ti atomarányok egyeznek. Ez azt jelenti, hogy a TiO₂·nH₂O a hozzáadott foszfát (foszforsav) teljes mennyiségét adszorbeálta a kezelés során.

2. táblázat P-TiO₂ felületi és tömbi összetétele (700 °C kalcinálás után)

Minta neve	P/Ti atomarány számított	P/Ti atomarány ICP-AES	P (at.%)	Ti (at.%)	O (at.%)	P/Ti atomarány XPS	$\frac{P/Ti_{XPS}}{P/Ti_{ICP-AES}}$
P-TiO ₂ /0.01	0,01	0,012	1,9	29,0	69,2	0,065	5,4
P-TiO ₂ /0.05	0,05	0,055	4,2	24,0	71,8	0,176	3,2
P-TiO ₂ /0.10	0,10	0,106	6,3	22,8	71,0	0,275	2,6
P-TiO ₂ /0.20	0,20	0,205	8,2	22,0	69,8	0,373	1,8
P-TiO ₂ /0.30	0,30	0,308	10,2	19,0	70,7	0,537	1,7

A minták összes foszfor- és titántartalmán kívül, a felület összetételének ill. a foszfor mintán belüli eloszlásnak meghatározását is célul tűztem ki. Az egyik legelterjedtebb és jól bevált felületanalitikai módszer a röntgen-fotoelektron spektroszkópia, mely a megváltozott összetételű felületi rétegről átfogó információt nyújt. Az XPS analízis néhány, vagy néhány tíz atomi réteg vizsgálatára terjed ki (jellemzően 2-5 nm). A módszert gyakran alkalmazzák mélységi koncentráció-profil meghatározására is. A legkülső atomi rétegek összetételének változását követhetjük nyomon, ha a minta felületét az analizátorhoz képest kis szögbe forgatjuk, így a legkülső rétegek járuléka megnövekszik a spektrumban. A mélyebben fekvő rétegekhez Ar⁺ maratással férhetünk hozzá, ekkor a felületet rétegről-rétegre építjük le. A két módszer közül az első, roncsolásmentes technikát választottam a foszfor eloszlásának meghatározására.

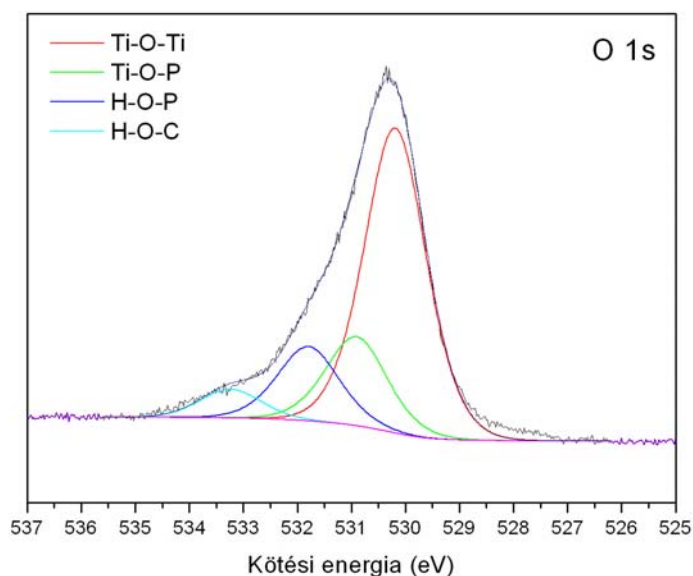
A referenciaként használt Degussa P25 TiO₂ és a különböző foszfáttartalmú, 700 °C-on kalcinált P-TiO₂ minták nagyfelbontású XP spektrumainak Ti 2p, O1s és P 2p régióit a 15. ábra mutatja.



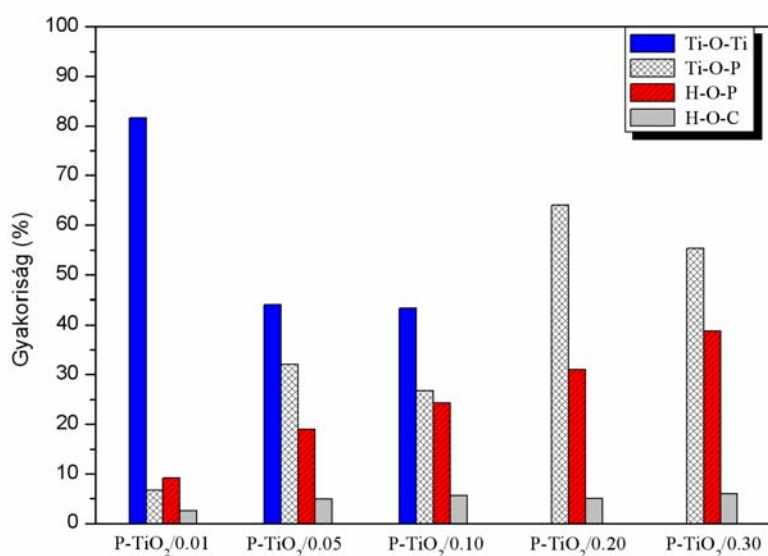
15. ábra Nagyfelbontású XP spektrumok Ti 2p, O 1s és P 2p régiói: a) Degussa P25; b) 0,01; c) 0,05; d) 0,10; e) 0,20; és f) 0,30 P/Ti atomarányoknál

Megfigyelhető, hogy a Ti 2p_{3/2} spektrumok szimmetrikusak mind a TiO₂, mind pedig a P-TiO₂ minták esetén. A Degussa P25 titán-dioxid Ti 2p_{3/2} csúcsának (15. ábra legalsó spektruma) pozíciója 458,7 eV, ami a szakirodalomban közölt eredmények alapján az „oxidos” Ti⁴⁺ kötési energiájához rendelhető. A foszfortartalom növelésével a Ti 2p_{3/2} spektrum burkológörbéjének kismértékű tolódását (458,9-ről 459,3 eV-ra), valamint a csúcsok félértékszélességének növekedését tapasztaltam (1,29-ről 1,51 eV-ra). Ezek a jelenségek a Ti–O–P kötések kialakulásával magyarázhatók. Az O1s spektrumokat tanulmányozva megfigyelhetjük, hogy azok minden P-TiO₂ mintában szembetűnő aszimmetriát mutatnak. A Degussa P25-ben az O 1s kötési energia 530,0 eV, mely a TiO₂-nek a rácsban lévő oxigénjére karakterisztikus. A csúcsnak a nagyobb kötési energiákhoz tartozó oldalán egy kis váll látható, ezt feltehetően a TiO₂ felületi OH-csoportjai okozzák. A P-TiO₂ rendszerekben a foszfortartalom növelésével a burkológörbe maximuma 530,2-ről 530,6 eV-ra tolódik. A pozitív csúszás – a Ti 2p_{3/2} spektrumokhoz hasonlóan – a két legnagyobb P/Ti atomarányú mintánál (P-TiO₂/0,2 és 0,3) érvényesül a legjobban.

Az egyedi komponenseket az O 1s spektrumok felbontásával határoztam meg. A burkológörbét négy ill. három szintetikus csúcsra bontva – azzal a megszorítással, hogy félértékszélességük megegyezzen – egy elfogadhatóan jó illesztést értem el. A P-TiO₂/0,05 minta csúcsának felbontását a 16. ábrán, az egyes kötéstípusok gyakoriságát pedig, a 17. ábrán mutatom be.



16.ábra A 700 °C kalcinált P-TiO₂/0.05 minta XP spektrumának O 1s régiója



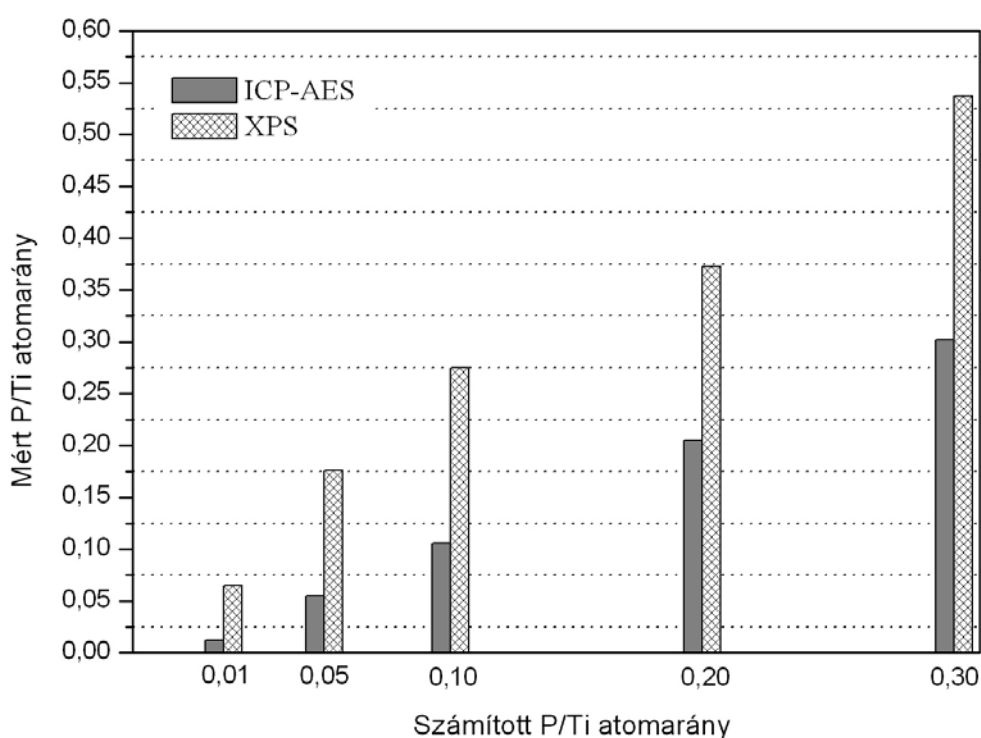
17. ábra Az oxigén különböző kémiai környezetben lévő kötéstípusainak relatív gyakorisága

A 16. ábrán szemléltetett négy O 1s komponens a növekvő kötési energia sorrendjében rendre a Ti–O–Ti , Ti–O–P , H–O–P és a H–O–C típusú kötésekhez rendelhető. Ezek közül az utolsó, a mintára az ún. véletlenszerűen rákerült szén-kontaminációból származik. A 17. ábrán megfigyelhetjük, hogy a minta foszfortartalmától függetlenül a különböző típusú szén-oxigén kötések gyakorisága 5 % körüli. A Ti–O–Ti kötésekhez rendelhető csúcs (~ 530 eV) területe a P/Ti atomarány növelésével csökkent, majd nullára redukálódott a két legnagyobb P-tartalmú

minta esetén. Ezzel a változással párhuzamosan a Ti–O–P és H–O–P kötésekhez társítható komponensek intenzitása rendre 7 %-ról 60 %-ra és 9 %-ról 39 %-ra növekedett.

Ha a 15. ábrához visszatérve megvizsgáljuk a bemutatott P 2p spektrumokat, látható, hogy azok szimmetrikusak, pozíciójuk pedig független a foszfor koncentrációtól. A P 2p csúcs ~134,0 eV-os pozíciója a foszfátban lévő foszforra jellemző¹⁵⁹. A Ti–P kötések létezése egyetlen mintában sem volt kimutatható.

Az röntgen-fotoelektron spektroszkópiás mérésekből meghatározott P/Ti arányokat és az ICP-AES eredményeket a 18. ábrán és a 2. táblázatban hasonlítom össze.



18. ábra ICP-AES és az XPS vizsgálatok alapján meghatározott P/Ti atomarányok a számított P/Ti atomarányok függvényében

A 18. ábráról azonnal látszik, hogy a felületérzékeny XPS mérésekkel nagyobb P/Ti atomarányokat kapunk, mint az ICP-AES vizsgálatokkal, melynél a tömbfázis összetétele is meghatározó. Az eredmények tehát egyértelműen azt mutatják, hogy a P (foszfát formában) a felületi régióban felhalmozódik. Továbbá, az is jól látható, hogy a felület foszfortartalma nem lineárisan növekszik a számított P/Ti atomarány függvényében (ezzel is eltérve az ICP-AES eredményeitől). Ez arra utal, hogy a kezelés alatt a foszforsav koncentrációját növelve, az a $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ szekunder részecskéinek egyre mélyebb régióiba diffundál. Ez a feltételezés egybevág a $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foszforsavas kezelése során megfigyelt dezaggregációval. Ennek a

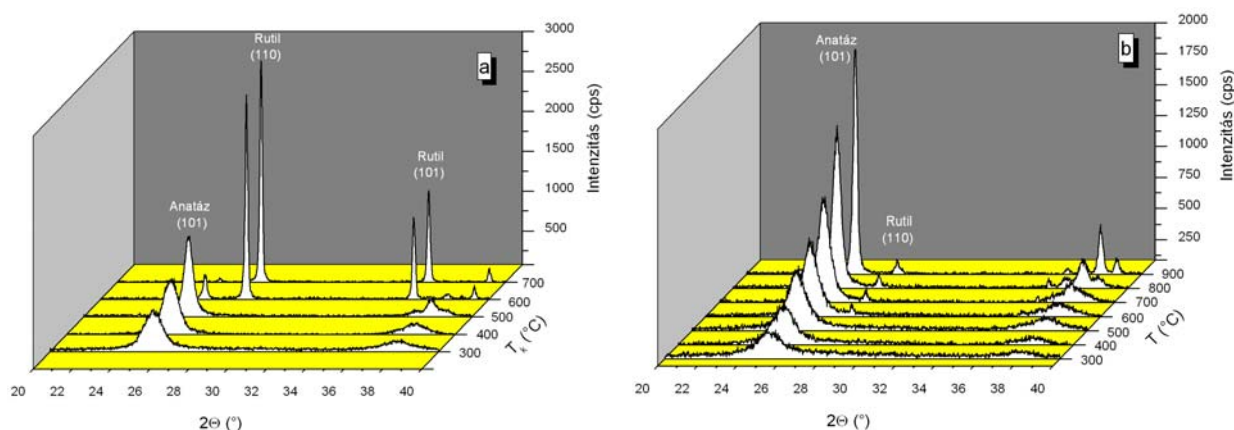
folyamatnak a hatására a mintán belül homogénebb foszfáteloszlás alakul ki és kisebb mértékű felületi felhalmozódást tapasztalunk. Másik kézenfekvő magyarázat lehet, hogy azok a P atomok, melyek mélyebben vannak, mint a P 2p elektronok szökési mélysége (amit 2-3 nm-re becsülünk) nem detektálhatók. Mélységi koncentráció-profil meghatározása céljából szögfüggő XP spektrumokat vettünk fel a P-TiO₂/0.05 mintánál. Ezen mérések elvégzésekor nem tapasztaltuk sem a P 2p pozíciójának, sem pedig alakjának változását, így azt feltételezzük, hogy a felület-közeli, foszforban gazdag réteg vastagabb, mint a mintából kilépő P 2p fotoelektronok szökési mélysége. A bemutatott eredmények az Applied Catalysis B folyóiratban kerültek közlésre 2007-ben¹⁷¹.

4.1.4. A foszfátmódosítás hatása a titán-dioxid termikus stabilitására

4.1.4.1. A titán-dioxid minták kristályszerkezete

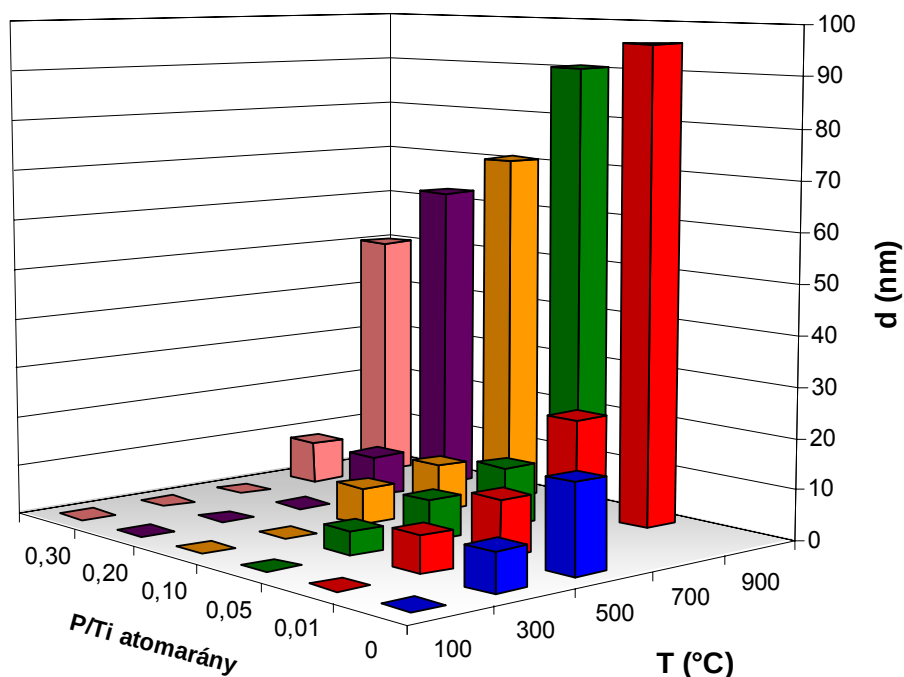
A TiO₂ kristálmódosulata, mint azt az értékezés irodalmi részében hangsúlyoztam is, jelentősen meghatározza az oxid fotokatalitikus aktivitását. Ismeretes az is, hogy a félvezető oxid tiltott sáv szélessége növekszik a részecskeméret csökkenésével. Ezt szintén figyelembe kell venni fotokatalizátorok előállításánál. A porminták röntgendiffrakciójából nemcsak az egyes módosulatok aránya határozható meg, de a vonalkiszéledésből a nanokristallitok méretei is számíthatók a Scherrer-egyenlet alapján.

A 19.a és a b ábrán különböző hőmérsékleten kalcinált TiO₂ és P-TiO₂/0.05 minták röntgendiffraktogramjai hasonlíthatók össze.



19. ábra Különböző hőmérsékleten kalcinált (a) TiO₂ és (b) P-TiO₂/0.05 minták röntgendiffraktogramjai

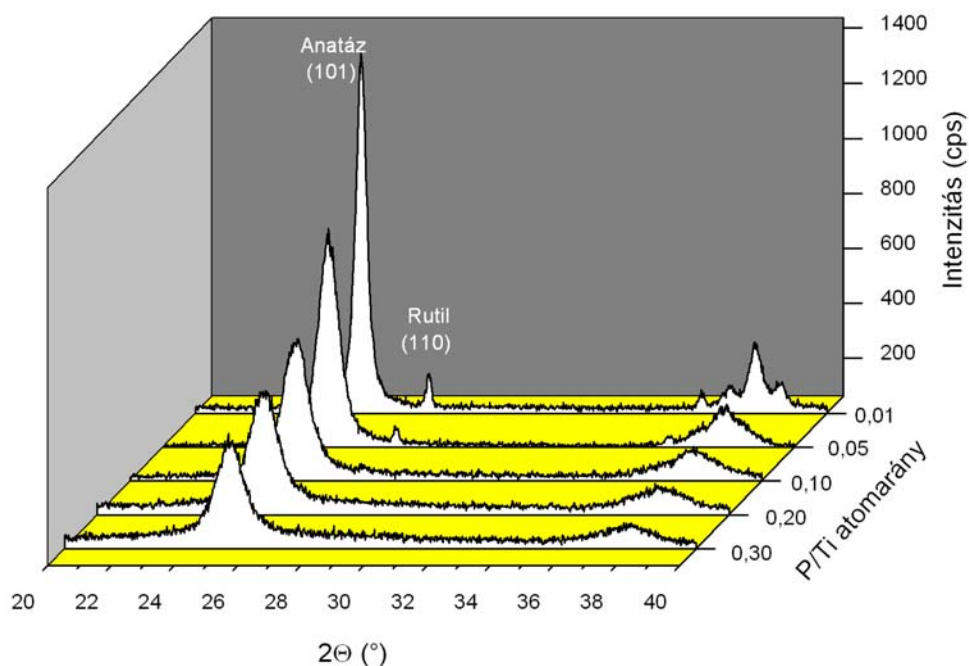
A 100 °C-on szárított TiO_2 és P- TiO_2 minták röntgenamorfak. Az ábrákon jól látszik, hogy 300 °C-tól az anatáz (101) diffrakciós csúcs intenzitása növekszik, félértékszélessége pedig csökken. Előbbi az amorf titán-dioxid anatázzá alakulását, míg utóbbi az anatáz kristallitok méretének növekedését jelzi. A módosítatlan titán-oxidot 500 °C felett kalcinálva anatáz→rutil átalakulás figyelhető meg, 700 °C-nál a minta már jellemzően rutil. A P- $\text{TiO}_2/0.05$ mintánál ezzel szemben még 900 °C után is anatáz a meghatározó módosulat és a rutil csak kis hányadban van jelen. Az anatáz fázis tehát stabilizálható a TiO_2 foszfátmódosításával. Szembetűnő az is, hogy azonos hőmérsékleten kalcinált minták közül a funkcionális oxidban az anatáz (101) csúcs félértékszélessége jóval nagyobb. Ez azt jelenti, hogy a foszfátmódosítás az anatáz kristallitok méretének növekedését gátolja. Az anatáz átlagos kristálméretének változását a kalcinálási hőmérséklet és a P/Ti atomarány (ICP-AES-el meghatározott) függvényében a 20. ábrán foglaltam össze.



20. ábra Az anatáz kristallitok mérete a P/Ti atomarány és a hőmérséklet függvényében

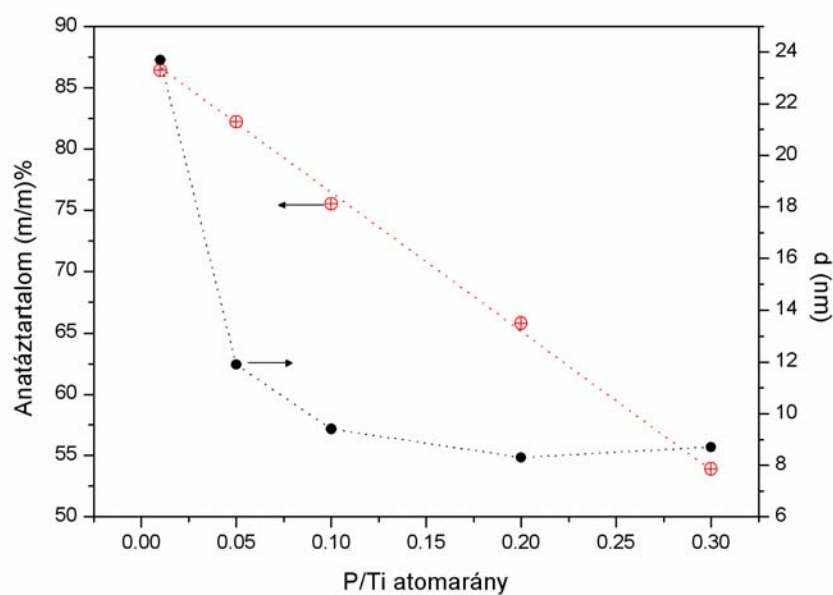
A fenti oszlop-diagrammon jól látszik, hogy amíg a módosítatlan titán-dioxid csak 100 °C-os szárítás esetén, addig az P- TiO_2 minták foszfáttartalmuktól függően, akár 500 °C-os kalcinálás után is amorfak (ld. P/Ti= 0,2 és 0,3). A kalcinálás tehát az anatáz kristallitok méretének növekedését idézi elő, míg a felületi-foszfát gátolja azt. A méréseim szerint ~700 °C-os hevítés szükséges ahhoz, hogy a két legnagyobb foszfáttartalmú (P- $\text{TiO}_2/0,2-0,30$) mintában is számottevő anatáz legyen kimutatható.

A 21. ábrán a 700 °C-on kalcinált különböző foszfáttartalmú P-TiO₂ minták diffraktogramjait hasonlíthatjuk össze. A diffraktogram sorozaton az anatáz (101) csúcs alatti terület és a csúcs félértékszélessége egyaránt csökken a növekvő foszfáttartalommal. Előbbi az anatáztartalom csökkenését, utóbbi pedig, a kristallitok méretének csökkenését jelzi.



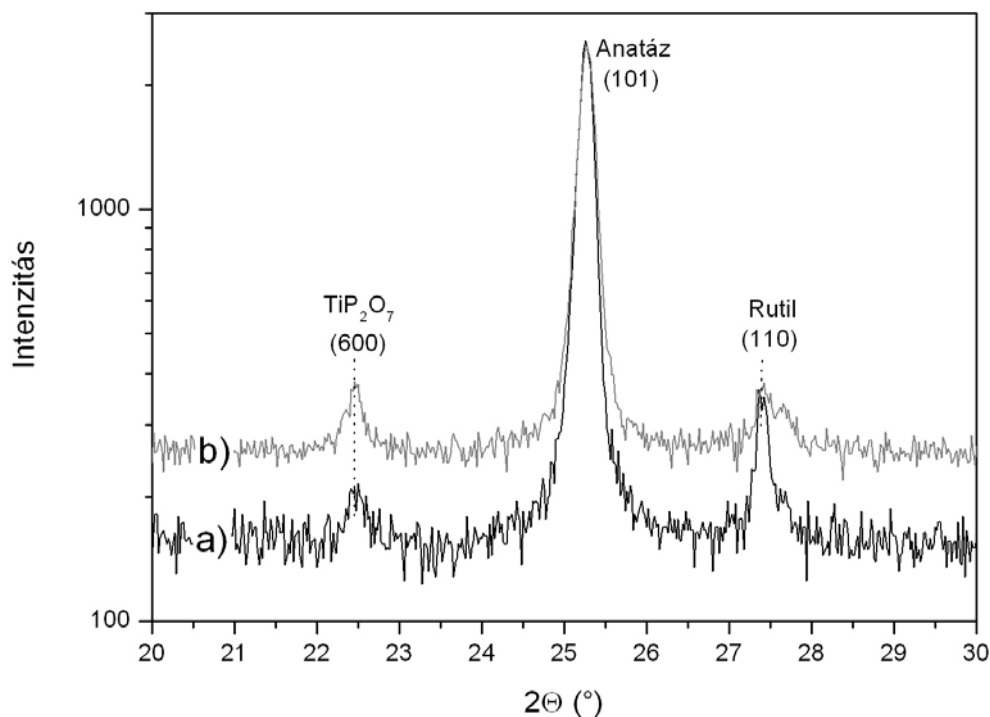
21. ábra 700 °C-on kalcinált P-TiO₂ minták diffraktogramjai

Az anatáztartalom alakulását valamint a Scherrer-egyenlet alapján számított átlagos részecskeátmérőket a foszfáttartalom függvényében a 22. ábrán mutatom be.



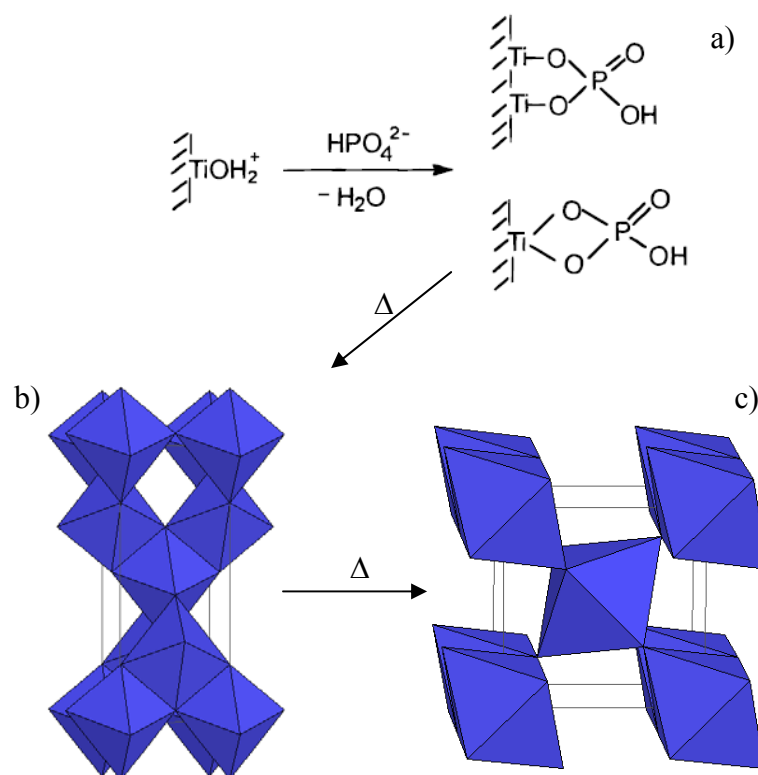
22. ábra 700 °C-on kalcinált P-TiO₂ minták anatáztartalma és átlagos kristallitátmérője

A $P/Ti=0,01$ atomaránynál a minta mindössze 4 (m/m)%-a rutil, míg $P/Ti>0,10$ atomarány felett rutil képződését nem figyeltem meg. A foszfáttartalom növelésével az anatáz tartalom 86 %-ról közel lineárisan 54 %-ra csökken. A kvantitatív analízis eredményei szerint a foszfáttartalomtól függően a minták 10-46 (m/m)%-a amorf titán-dioxid és amorf titán-foszfát keveréke. A 22. ábra szintén jelzi, hogy a kalcinált $P-TiO_2$ mintákban az anatáz kristallitok növekedése gátolt. Míg $P/Ti=0,01$ atomaránynál az átlagos részecskeátmérő 24 nm, addig nagyobb foszfáttartalmak mellett az anatáz kristallitok mérete csak ~8-12 nm. A $P/Ti < 0,05$ atomarány felett, a minták 900 °C-os kalcinálása után kristályos titán-foszfát [JPCDS:38-1468] mutatható ki (23. ábra).



23. ábra 900 °C-on kalcinált (a) $P-TiO_2/0.05$ és (b) $P-TiO_2/0.10$ minta diffraktogramja

A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei alapján összefoglalva elmondható, hogy a $TiO_2 \cdot nH_2O$ -n kemisorbeált foszfát specíeszek nemcsak az anatáz $\rightarrow$ rutil átalakulást, hanem az amorf $TiO_2 \cdot nH_2O \rightarrow$ anatáz átalakulást is gátolják (24. ábra). Ez utóbbi folyamatot általában figyelmen kívül hagyják a katalizátor fotoaktivitásának minősítésekor, pedig a foszforsavas kezelésékor alkalmazott P/Ti atomarány érzékenyen befolyásolja a kristályosodást és ezáltal az amorf fázis mennyiségét a fotokatalizátorban.

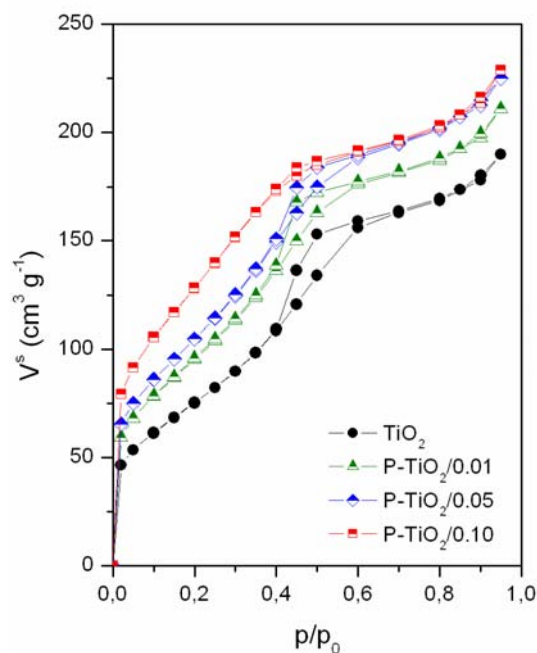


24. ábra A foszfáttal módosított (a) amorf $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (b) anatóz $\rightarrow$ (c) rutil átalakulás

4.1.4.2. A N_2 -szorpció vizsgálatok eredményei

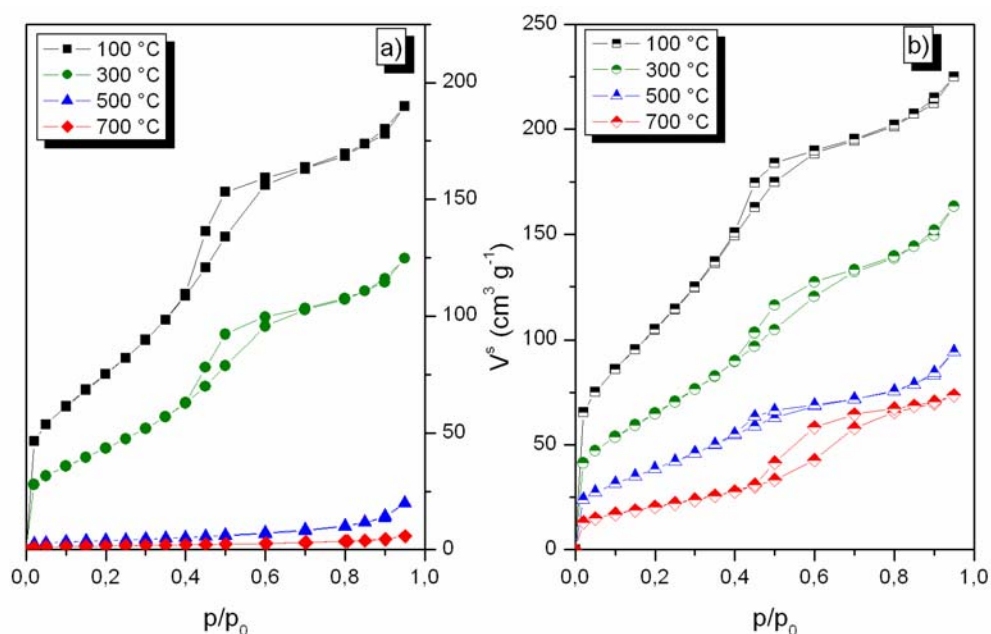
A fotokatalízis sebességét a katalizátor fajlagos felülete jelentősen befolyásolhatja, azonban figyelembe kell venni azt is, hogy nem pusztán a nagy felület, hanem annak minősége, ill. az aktív centrumok száma a meghatározó. A N_2 -szorpció kísérletekkel arra kerestem választ, hogy a foszfáttal történő módosítás milyen hatással van az oxid minták fajlagos felületére és porozitására. Ezek a mérési eredmények a P- TiO_2 termikus stabilitásáról is fontos információt szolgáltattak.

A 100 °C-on szárított minták izotermáit a 25. ábrán szemléltetem. Az izotermákon látható hiszterézishurok mezopórusos szerkezetről árulkodik. A görbék a telített gőznyomást közelítve ($p_r = 1$) az ordináta felé hajlanak, ami nagy külső felületre utal. A foszfáttartalom növelésével a hiszterézishurok egyre keskenyebb és a kisebb nyomások felé tolódnak el. Ez azt jelenti, hogy az átlagos pórusátmérő csökken.



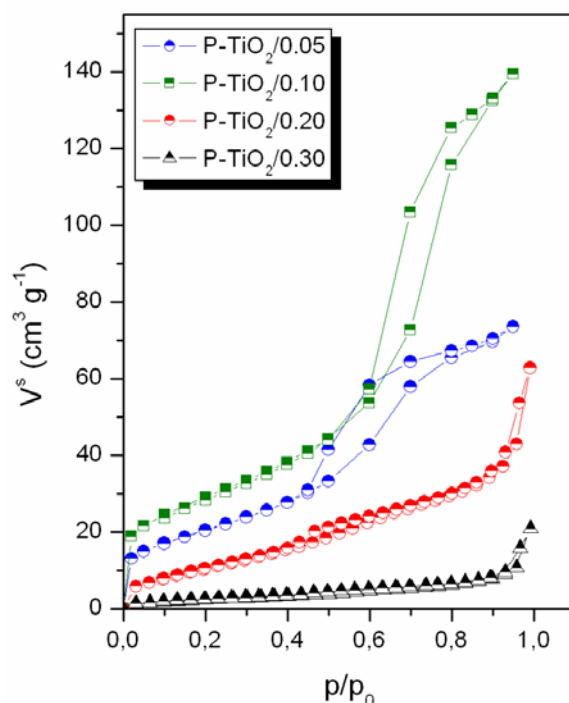
25. ábra Módosítatlan és különböző P-TiO₂ minták izotermái 100 °C szárítás után

A hőmérséklet szerkezetre gyakorolt hatását a 26. ábrán tanulmányozhatjuk. A 26.a ábrán lévő görbesereg a módosítatlan titán-dioxid szerkezetváltozását, míg a b panel a P-TiO₂ izotermáit ábrázolja 100-700 °C hőkezelés után. A lényeges különbség a két minta között különösen 500 °C-os kalcinálás felett érzékelhető, ugyanis ekkor a tiszta oxid kollapszust szenved, míg a P-TiO₂/0.05 minta 700 °C-on is megőrzi porozitását. Az eredményekből tisztán látszik, hogy foszfát-módosítással a termikus stabilitás növelhető.



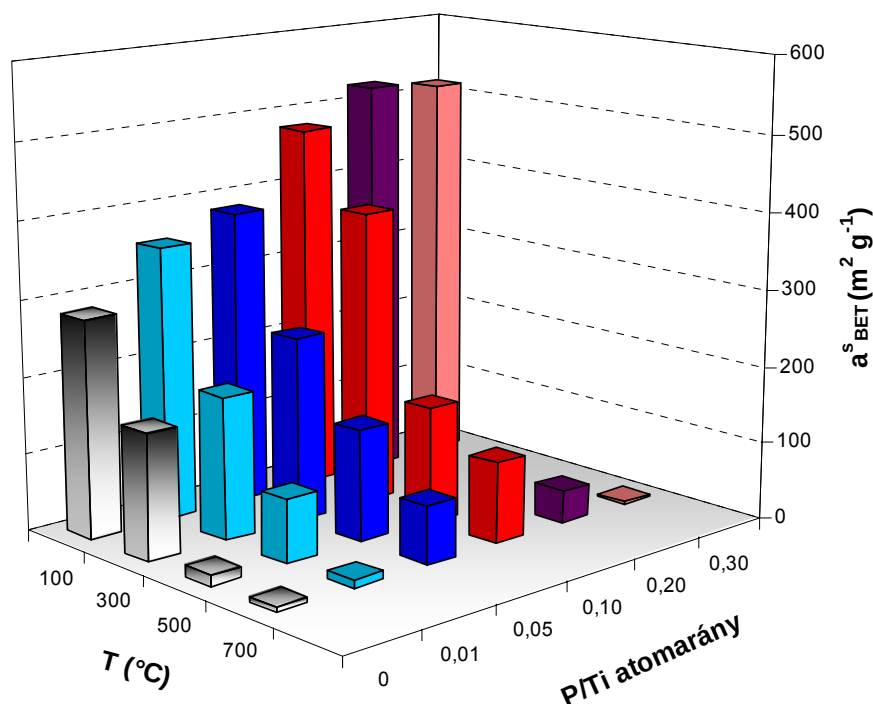
26. ábra Különböző hőmérsékleten kalcinált (a) TiO₂ és (b) P-TiO₂/0.05 minták izotermái

A termikus stabilitás és a foszfáttartalom közötti kapcsolatot a 700 °C-on kalcinált mintákon tanulmányoztam. A 27. ábra izotermaserege jól mutatja, hogy a P-TiO₂ minták porozitását a foszfáttartalom jelentősen befolyásolja. P/Ti = 0,01 és 0,10 atomarány között mezopórusos szerkezetre utaló hiszterézishurok látható, míg a P-TiO₂/0.30 minta síkfelületű. A P-TiO₂/0.1 minta deszorpció ágának meredek lefutása szűk méreteloszlású pórusokra utal. A P/Ti < 0,1 atomarány esetén a pórusok méreteloszlása kiszélesedik. A P/Ti > 0,1 foszfáttartalomnál a porozitás csökkent, majd P/Ti=0,3-nál a pórusos szerkezet megszűnik. A BJH kiértékelés alapján P/Ti=0,05; 0,10 és 0,20 atomarányánál a legjellemzőbb pórusátmérő rendre 3,3; 4,9; 3,1 nm.



27. ábra 700 °C-on kalcinált P-TiO₂ minták izotermái

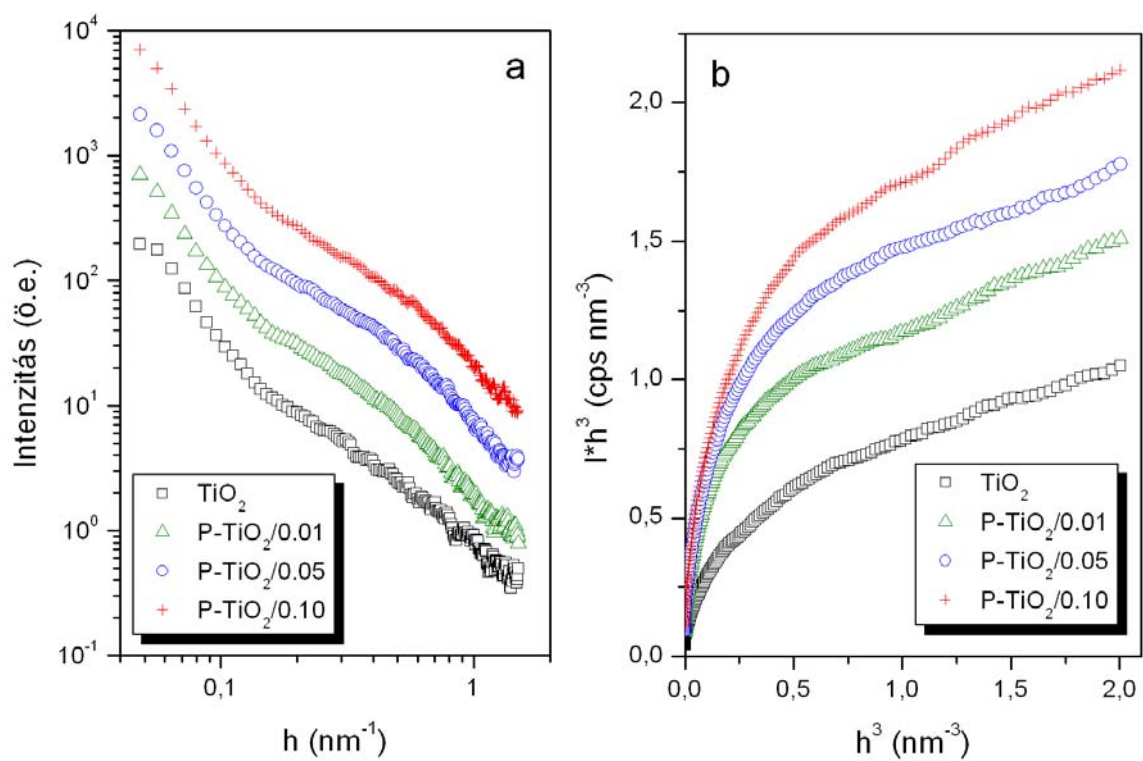
A minták fajlagos felületét (a_{BET}^s) a foszfáttartalom valamint a hőmérséklet függvényében a 28. ábrán foglaltam össze. A diagramon jól látszik, hogy az a_{BET}^s a foszforsavas kezeléssel 523 m² g⁻¹-re növelhető, amennyiben a mintákat nem kalcináljuk a szintézis során. A xerogélek fajlagos felülete a kalcinálás következtében jelentősen csökken. 700 °C -os hőkezelés után – a szárított mintákkal szemben – a_{BET}^s már maximum szerint változik a P/Ti atomarányval. A P-TiO₂/0.10 mintánál $a_{\text{BET}}^s = 105 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, míg P-TiO₂/0.3-nál $a_{\text{BET}}^s = 2,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.



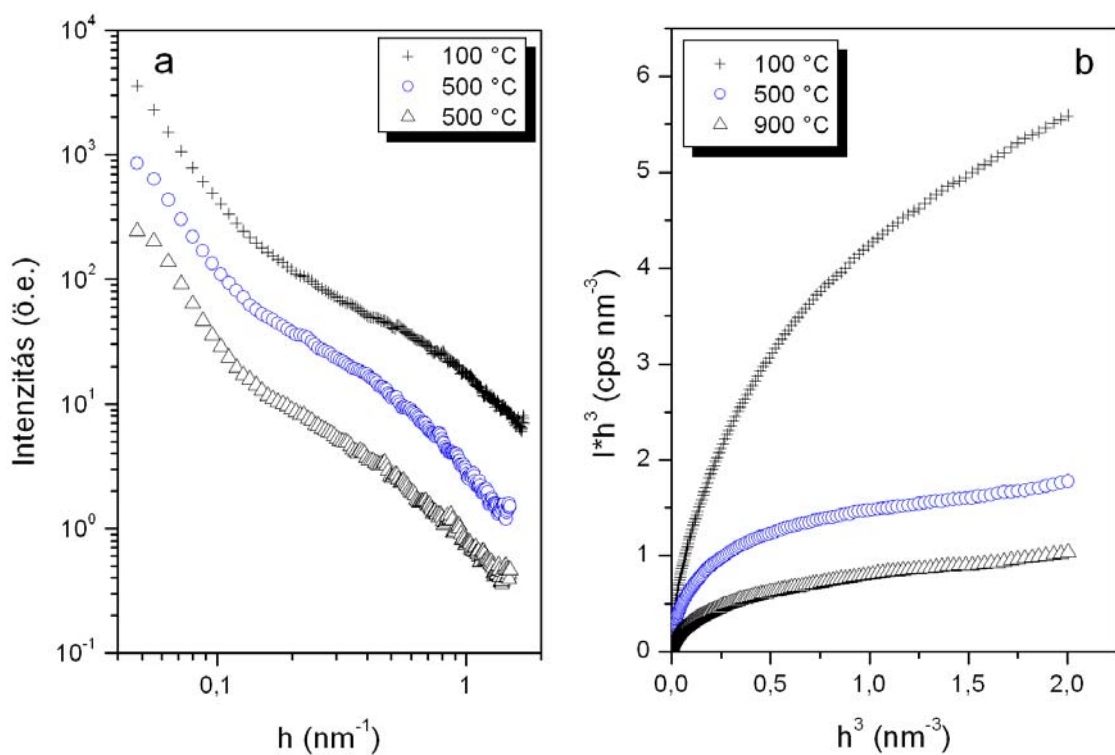
28. ábra A BET-felületek változása a P/Ti atomarány és a hőmérséklet szerint

4.1.4.3. A kisszögű röntgenszórás eredményei

A kolloid méretű részecskék halmazain szóródó röntgensugár irányfüggése információt hordoz a részecskék méretéről, aggregációs hajlamáról, a diszperz rendszer fajlagos felületéről és porozitásáról is. A 29.a és b ábrán a 500 °C-on kalcinált módosítatlan TiO₂ és három különböző foszfáttartalmú P-TiO₂ (P/Ti=0,01; 0,05; 0,10) szórásgörbéje látható logaritmikus és Porod-reprezentációban. Az utóbbi görbék kifutó szakaszára illesztett egyenesek lineáris extrapolációjával kapjuk meg a Porod-konstansokat (K_p). A K_p konstans tartalmazza a rendszerben lévő összes elektronsűrűség változását, vagyis arányos a mintában megtalálható egyedi fázisok határfelületeinek nagyságával. A 3. táblázatban összefoglalt adatokból látszik, hogy a K_p és a számolt fajlagos felület (a^s_{SAXS}) annál nagyobb, minél magasabb a P/Ti atomarány. A hőmérséklet hatását a 100, 500 és 900 °C-on hevített P-TiO₂/0.05 jelű mintán mutatom be (30.a és b. ábrán). A görbék emelkedése jelentősen csökken a hőkezelés következtében, ami a fajlagos felület csökkenését jelenti. A meghatározott fajlagos felületek jól egyeznek a nitrogén-szorpcióból számolt BET felületekkel (az eltérés 0,3-8,9 %).



29. ábra 500 °C-on kalcinált TiO_2 és P-TiO_2 minták szórásgörbéi
(a) logaritmikus és (b) Porod-féle reprezentációban



30. ábra Különböző hőmérsékleten kalcinált $\text{P-TiO}_2/0.05$ szórásgörbéi
(a) logaritmikus és (b) Porod-féle reprezentációban

3. táblázat A TiO₂ és P-TiO₂ SAXS paraméterei és a^s_{BET} felületük

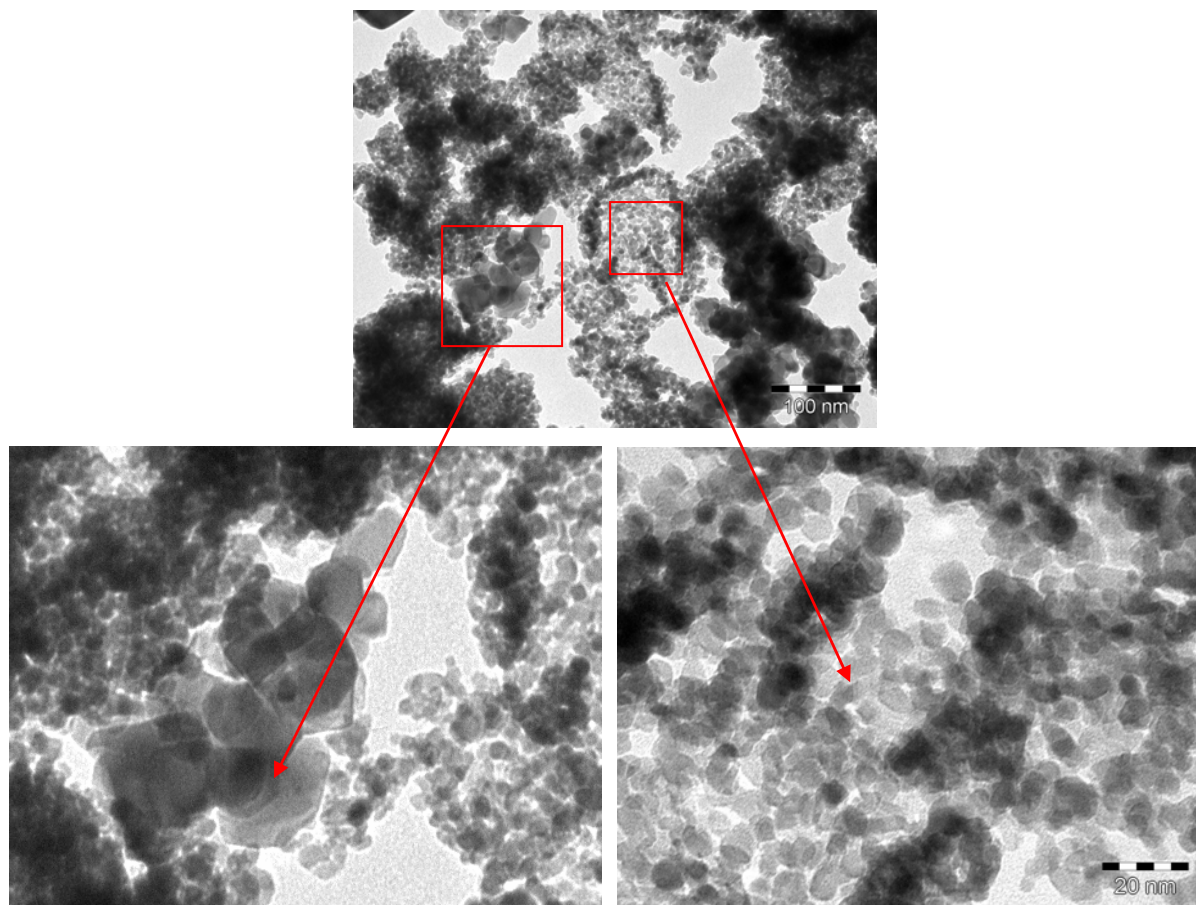
Minta neve	T (°C)	K _p (cps/nm ³)	l _c (nm)	l ₁ (nm)	α ^s _{SAXS} (m ² /g)	a ^s _{BET} (m ² /g)
TiO ₂	100	2.063	6.8	4.3	255	283
	500	0.589	41.6	40.7	34	14
	900	0.396	56.6	57.5	23	-
P-TiO ₂ /0.01	100	1.989	5.0	3.3	345	356
	500	1.032	22.8	14.9	76	82
	900	0.641	47.0	39.3	39	-
P-TiO ₂ /0.05	100	3.655	5.1	2.4	383	384
	500	1.259	17.0	11.1	102	131
	900	0.576	34.7	40.6	45	-
P-TiO ₂ /0.10	100	5.955	5.0	1.9	438	477
	500	1.561	14.3	9.1	122	153
	900	0.617	35.3	44.3	43	-

A szilárd fázisra jellemző inhomogenitások hossza (l₁) adott foszfáttartalom mellett növekszik a hőmérséklettel. A P/Ti atomarány növelése az l₁ csökkenését okozza. Jelentős különbséget észlelhetünk az 500 °C-on kalcinált mintáknál. A TiO₂ szórásgörbéjéből meghatározott l₁=40,7 nm, míg l₁, a legkisebb foszfáttartalmú mintánál is (P/Ti=0,01) csak 14,9 nm. A foszfát jelenléte tehát jelentősen gátolja a részecskék növekedését. A korrelációs hossz (l_c), amely a korrelációs függvény integrálásából számítható ki, megadja a rendszerben az inhomogenitások nagyságának átlagát. Az l_c hasonló tendencia szerint változik, mint l₁. Nagyobb átlagos inhomogenitás hossz esetén csökken a különbség l₁ és l_c között, ami a minta szerkezetének tömörödésére (porozitásának csökkenésére) utal a kalcinálás alatt.

A kisszögű röntgenszórás mérések tehát a N₂-szorpció vizsgálatokkal összhangban megerősítik a foszfát szerkezetstabilizáló hatását.

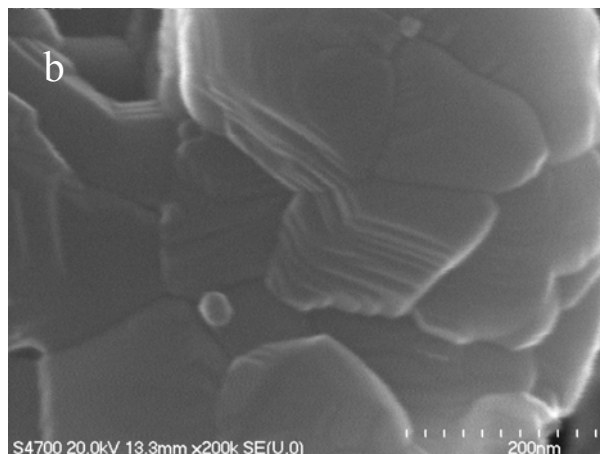
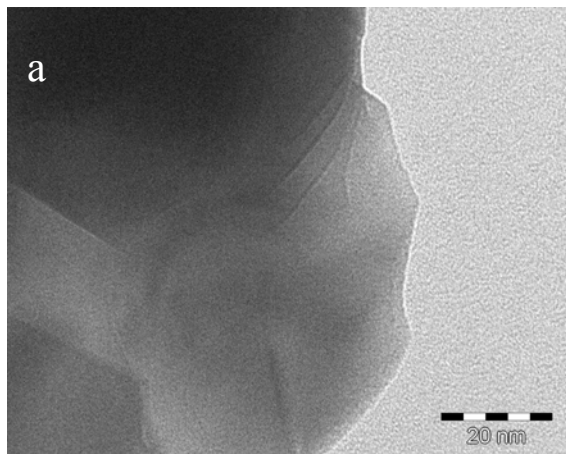
4.1.5. A titán-dioxid minták elektronmikroszkópiás felvételei

Elektronmikroszkópiával a kristályosabb, tehát magasabb hőmérsékleten kalcinált mintákat (700 °C-on) tanulmányoztam. A P-TiO₂/0.05 minta primer részecskéinek TEM képe látható a 31. ábrán. A képeken jól kivehető, hogy a nagy felületi energiával rendelkező primer nanorészecskék aggregálódtak. A részecskék kétféle morfológiát (négyzetekkel jelölve) mutatnak, az egyik csoport ovális, míg másik részük poliéderez, teraszos szerkezetű. Az előbbi morfológia az anatázra, míg utóbbi a rutilra jellemző. A rutil jelenlétét már az XRD vizsgálatok is jelezték, mely szerint a minta 4 %-ban tartalmazza ezt a módosulatot. A TEM felvételek alapján az anatáz krisztallitok átlagos mérete d = 9 ± 2 nm.

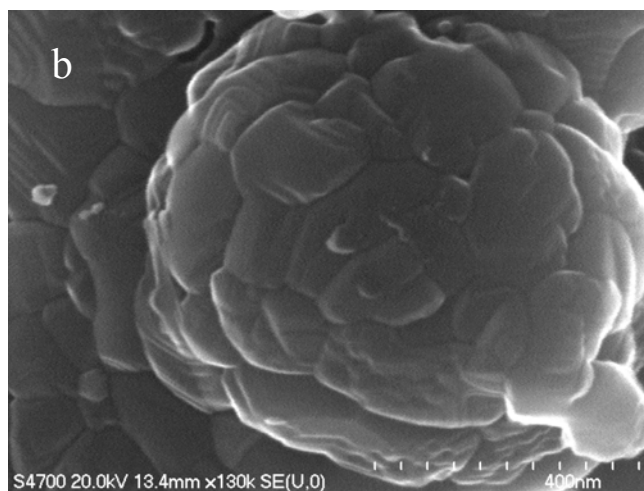
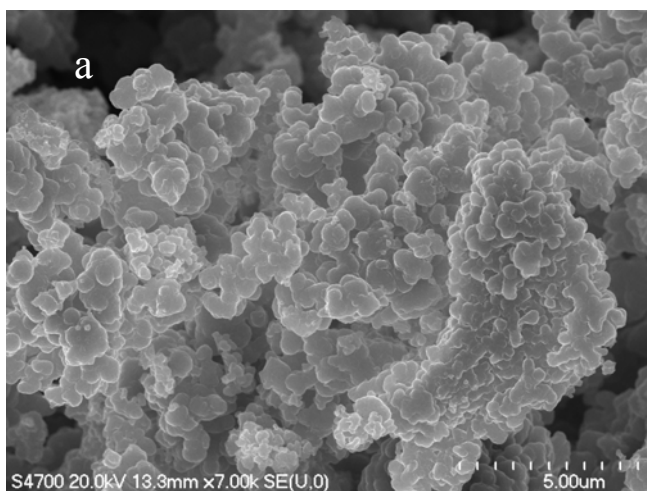


31. ábra P-TiO₂/0.05 minta TEM képe 700°C kalcinálás után

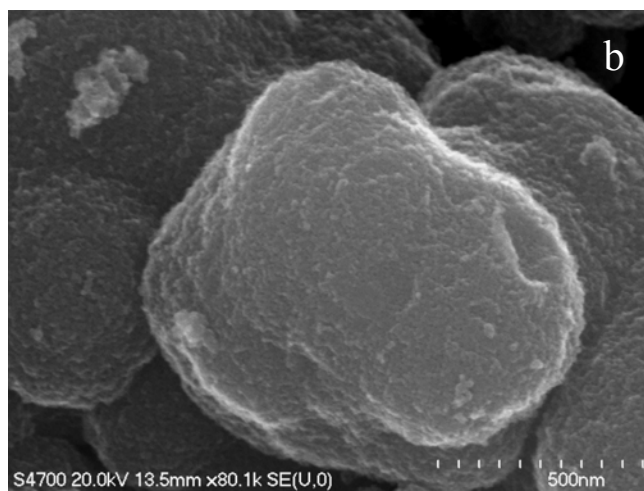
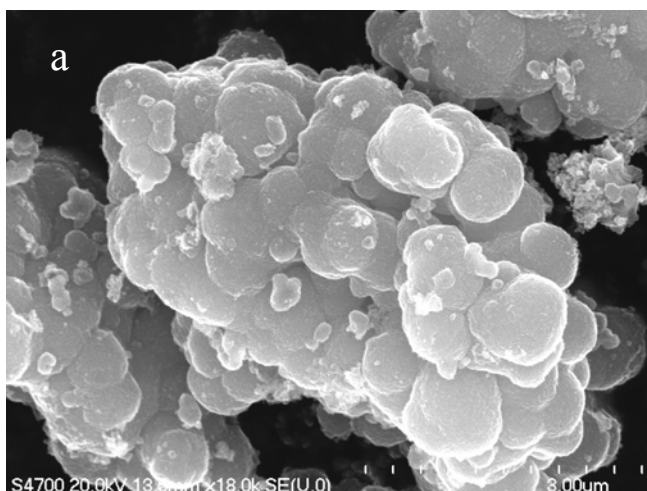
Az anatáz teljes fokú rutillá alakulását a módosítatlan TiO₂-nél figyelhetjük meg 700 °C hevítés után (32. ábra). A rutil „teraszos” ill. „lemezes” másodlagos szerkezete a SEM felvételeken még jobban kirajzolódik (32.b ábra). A 33. ábrán további SEM felvételeket mutatok be a „rutilizált” mintáról különböző nagyításban. A kisebb nagyítású képeken (7000x) látszik (33. a ábra), hogy mintát többmikronos szemcseméret jellemzi. A 130000-szeres nagyításon (33. b ábra) a szemcsék kisebb részletén már látszanak az egyedi lemezek, melyek göbszerű formába szintereződtek össze. A P-TiO₂/0.05 SEM felvételei (34. a ábra) szerint a szemcsék méreteloszlása meglehetősen polidiszperz, azonban alakjuk jellemzően gömbszerű. Nagyobb nagyításoknál (34. b ábra) a szemcsék felületén jól látható a strukturáltság. Az elektronmikroszkóp felbontóképességének határán (200000-szeres nagyításnál) a primer részecskék jól kirajzolódnak (35. b ábra).



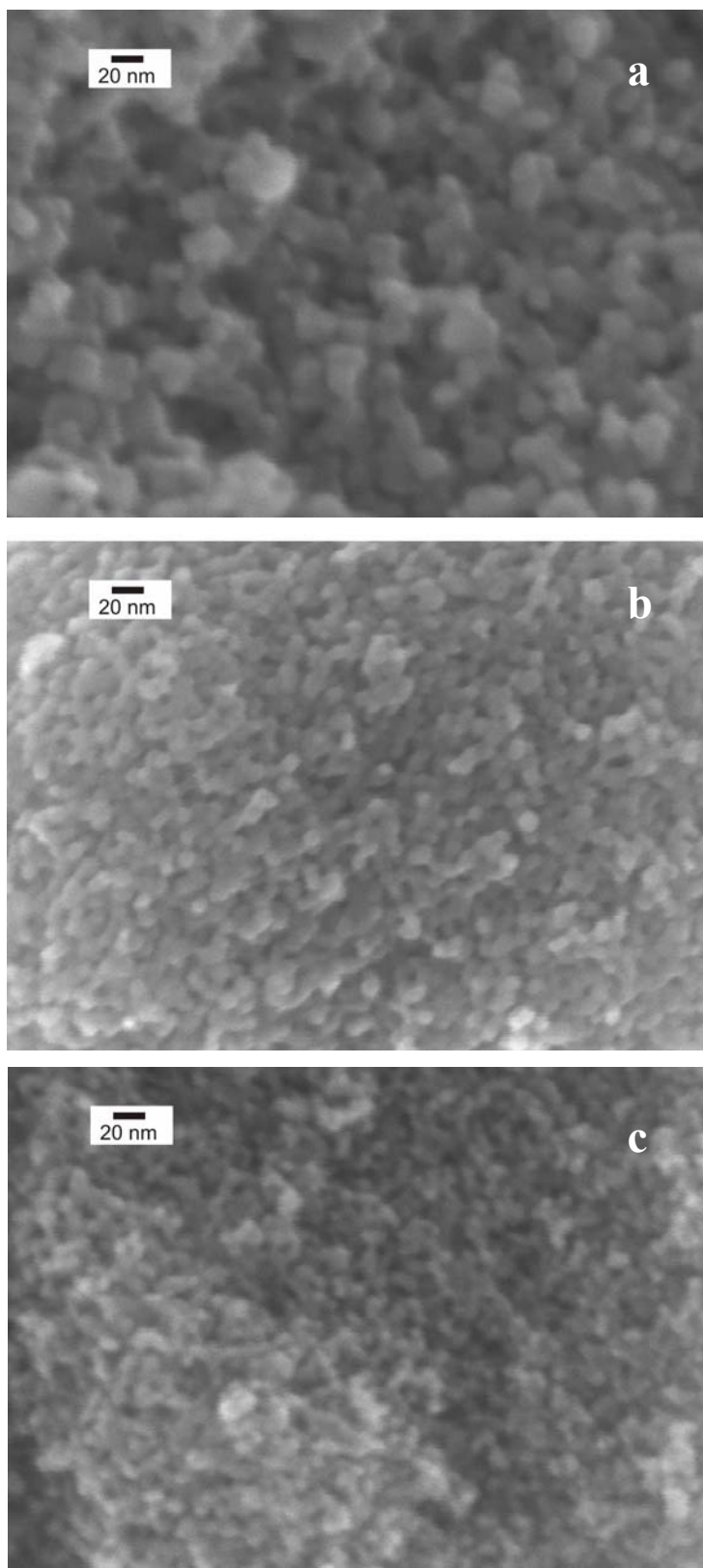
32. ábra 700°C-on kalcinált TiO_2 (a)TEM és (b) SEM képe



33. ábra Rutil SEM felvétele (a) 7000-szeres és (b) 130000-szeres nagyításban



34. ábra $\text{P-TiO}_2/0.05$ SEM képe (a)18000-szeres és (b)80000-szeres nagyításban

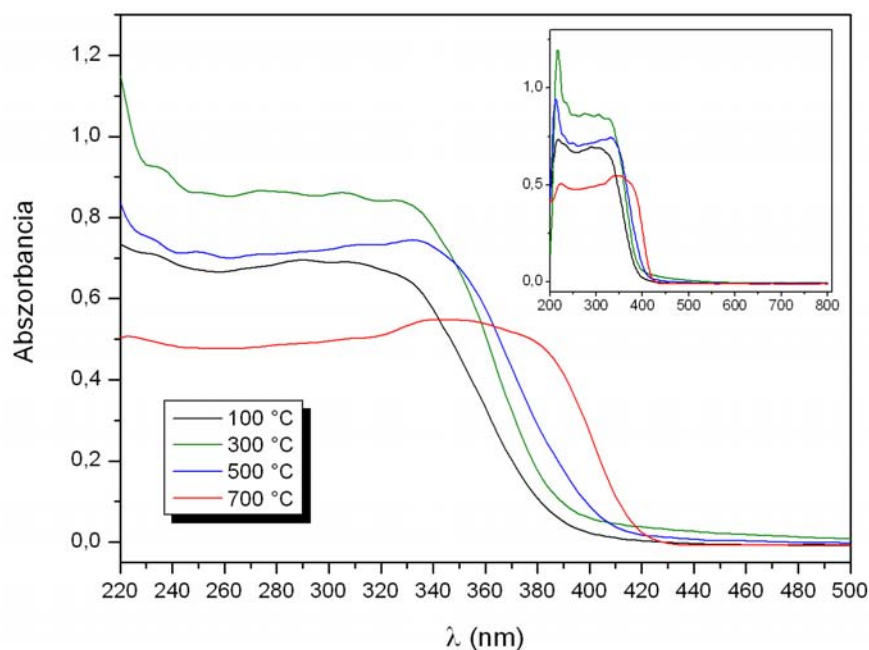


35. ábra A 700 °C-on kalcinált (a) P-TiO₂ / 0.01; (b) P-TiO₂ / 0.05; (c) P-TiO₂ / 0.10 minták SEM képe

Vegyük észre, hogy a növekvő foszfáttartalommal az egyedi részecskék mérete egyre kisebb és monodiszperzebb eloszlású. Az átlagos részecskeátmérő $P/Ti = 0,01$; $0,05$ és $0,10$ atomarányánál rendre 25 , 11 és 10 nm, melyek jól egyeznek a Scherrer-egyenlet alapján számolt méretekkel (az eltérés kisebb, mint 5%). A minták elektronsugaras röntgen mikroanalízisével (EDX) meghatározott P/Ti arányok jól közelítik az ICP-AES eredményeket: a $P-TiO_2/0.01$, $P-TiO_2/0.05$ és $P-TiO_2/0.10$ jelű mintáknál rendre $0,013$; $0,048$ és $0,100$.

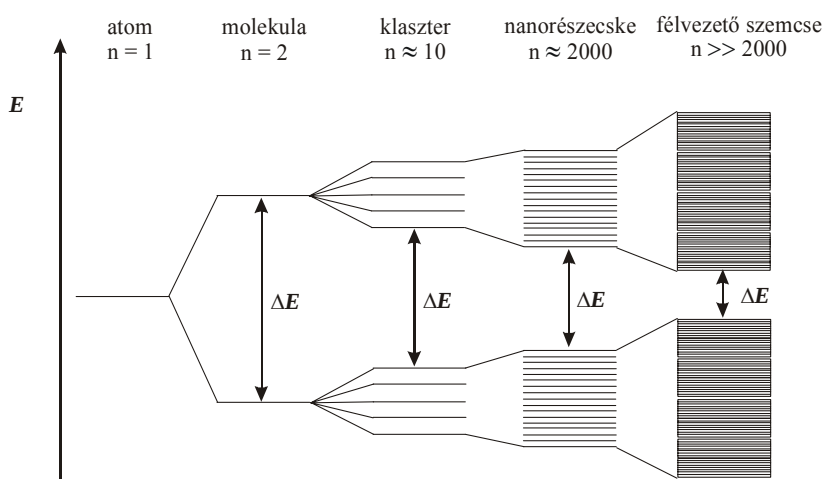
4.1.6. A fotokatalizátorok tiltott sáv szélessége, a DR-UV-vis vizsgálatok eredményei

Ha a félvezető fénoxid részecskéket a tiltott sáv energiájuknál nagyobb energiájú fénnel világítjuk meg, akkor abban elektron-lyuk párok keletkeznek. Ezeket a fotogenerált töltéshordozókat az oxid részecske felületén lévő akceptor vagy donor molekula csapdázhathatja, mellyel kémiai reakciók sorozata indulhat meg, ami végül a szerves szennyező degradációját eredményezi. A fotokatalizátor fényelnyelési tulajdonságainak ismerete tehát alapvető fontosságú. A TiO_2 és $P-TiO_2$ minták gerjeszthetőségét diffúz reflexiós UV-vis spektroszkópiával vizsgáltam. A 36. ábrán a módosítatlan, különböző hőmérsékleten kalcinált TiO_2 minták DR-UV-vis spektrumait láthatjuk.



36. ábra A TiO_2 diffúz reflexiós UV-vis spektrumai $100-700\text{ }^{\circ}C$ kalcinálás után

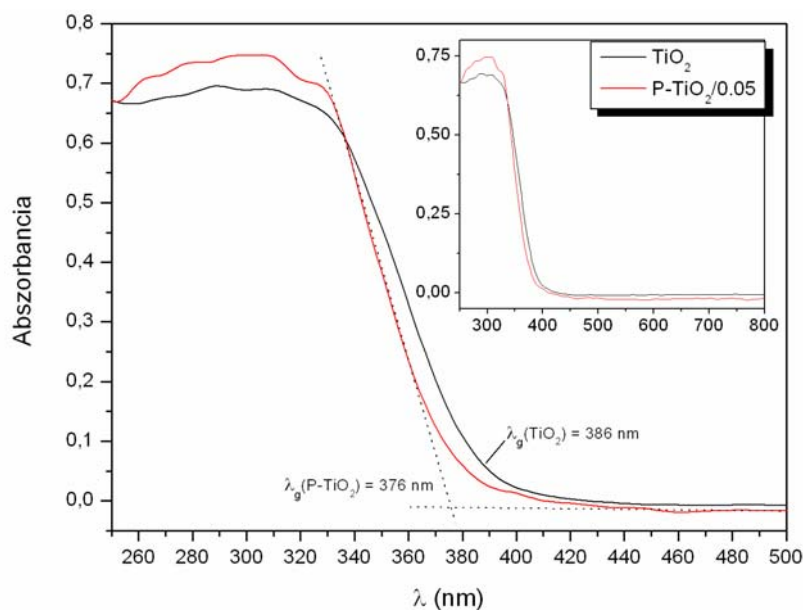
A szakirodalomban található eredményekkel egyezően a $\text{TiO}_2 \sim 420 \text{ nm}$ felett nem abszorbeált látható fénysugárzást. A hőkezelés hatására a spektrumok abszorpciós éle a látható tartomány felé tolódott el, ami az oxid tiltott sáv szélességének (E_g) csökkenését jelzi. A megfigyelt jelenség egyik oka nagy valószínűséggel az lehet, hogy a kalcinálás során az oxid részecskemérete növekszik. Mint ahogy azt a 37. ábra is mutatja, az alkotórészek (monomer egységek) számának, vagyis a részecskék méretének növelésével csökken a vegyérték- és a vezetési sáv energiájának a különbsége.



37. ábra A félvezető anyagok elektronszerkezetének változása a részecskét alkotó atomok számának függvényében

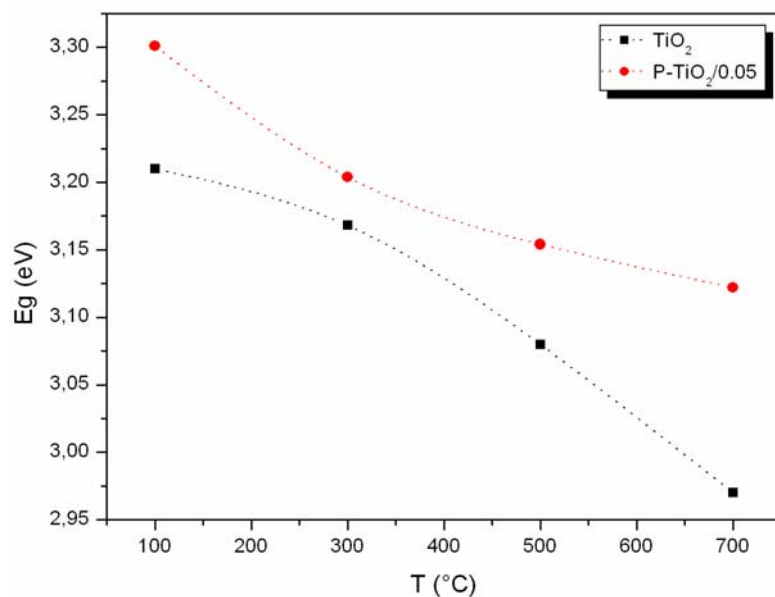
Az E_g csökkenését a kalcinálás hőmérsékletétől függően az anatáz-rutil átalakulás (ld. röntgendiffrakciós vizsgálatok) is okozhatja. Ismeretes ugyanis, hogy az anatáz tiltott sáv energiája nagyobb (3,20 eV), mint a rutilé (3,02 eV).

A oxid minták tiltott sáv szélességet úgy határoztam meg, hogy a spektrumok vízszintes és felszálló szakaszára egyenest illesztettem, majd a metszéspontjukat az abszcisszára vetítettem (ld. 38. ábra). Ez a gerjesztési küszöb (λ_g), az $E_g = 1240 / \lambda_g$ formulával átszámolva adja a tiltott sáv szélességét elektronvoltban. A 38. ábrán a TiO_2 és P- $\text{TiO}_2/0.05$ minták (100 °C) spektrumait mutatom be. A λ_g a $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foszforsavas kezelése után a rövidebb hullámhosszak felé tolódik el. Hasonló kéeltolódást tapasztaltak Colón és mtsai a titán-dioxid foszforsavas előkezelésével¹⁶⁰. Wang és mtsai szintén a λ_g csökkenését valamint az abszorbancia növekedését figyelték meg a foszfát módosított titán-dioxidon¹⁶¹.

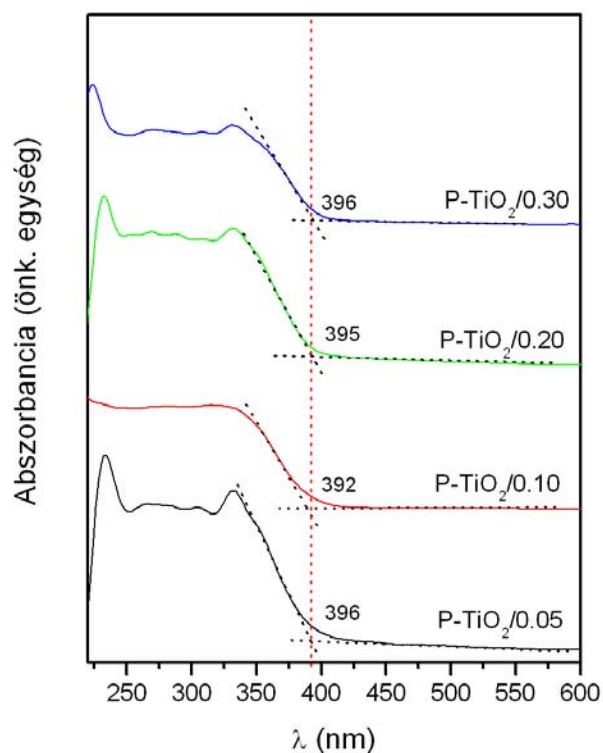


38. ábra A TiO₂ és P-TiO₂/0.05 DR-UV-vis spektrumai

A tiltott sáv szélességének alakulását a kalcinálás hőmérsékletének függvényében a 39. ábra szemlélteti. Vegyük észre, hogy a funkcionizált mintának a módosítatlan TiO₂-vel szemben, minden kalcinálási hőmérsékleten nagyobb a tiltott sáv energiája. A hőmérséklet emelésével E_g mindkét oxidnál csökken, viszont a P-TiO₂/0.05 esetén ez jóval kisebb mértékű. Erre az a magyarázat, hogy a funkcionizált mintában az anatóz kristallitok növekedése (ld. TEM, SEM felvételek) és a rutil módosulat kialakulása gátolt (ld. XRD eredmények).



39. ábra A TiO₂ és P-TiO₂/0.05 tiltott sáv szélessége a kalcinálási hőmérséklet függvényében



40. ábra A 700 °C kalcinált különböző foszfáttartalmú P-TiO₂ minták DR-UV-vis spektrumai

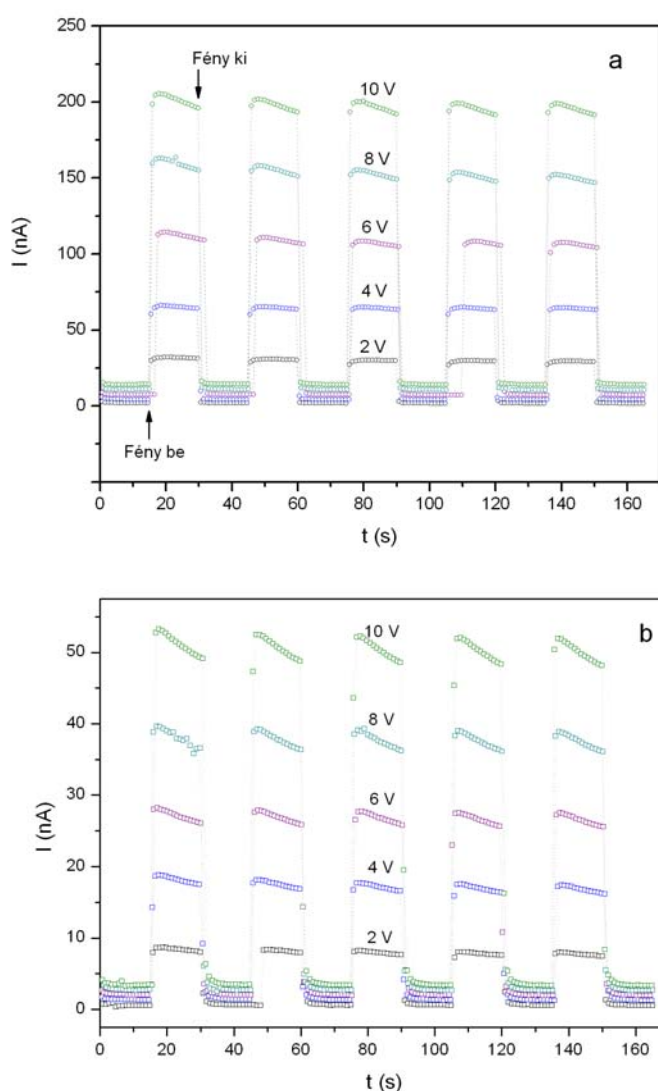
Azonos hőmérsékleten (700 °C) hevített P-TiO₂ esetén az E_g a foszfáttartalom növelésével csak kismértékben csökken (40. ábra), ami teljesen összhangban van anatáz kristallitok méretváltozásával. A különböző minták optikai jellemzőit a 4. táblázatban foglaltam össze.

4. táblázat A TiO₂ és P-TiO₂ tiltott sáv szélességének alakulása

Minta neve	Hőmérséklet (°C)	$d_{\text{anatáz}}$ (nm)	E_g (eV)
TiO ₂	100	-	3,21
	300	7,8	3,20
	500	17,7	3,08
	700	-	2,97
P-TiO ₂ /0.01	100	-	3,23
P-TiO ₂ /0.05	100	-	3,28
	300	4,8	3,20
	500	7,9	3,15
	700	11,9	3,13
P-TiO ₂ /0.10	100	-	3,30
	300	-	3,21
	500	7,3	3,16
	700	9,4	3,15
P-TiO ₂ /0.20	700	8,3	3,14
P-TiO ₂ /0.30	700	8,7	3,13

4.1.7. A foszfátmódosítás hatása a titán-dioxid fényelektromos tulajdonságaira

A különböző foszfáttartalmú titán-dioxidok fényelektromos vezetését a disszertáció kísérleti részében ismertetett módon, egy gázöblítésű cellában vizsgáltam. Az elektródokra felvitt oxidrétegek számított vastagságaⁱⁱⁱ $t = 2,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$ volt. A mintákat egy 200 W teljesítményű xenon-higanygőz lámpával világítottam meg és az elektródák közé kapcsolt egyenfeszültség^{iv} mellett mértem az átfolyó áramot (I_{UV}). A „sötétáram” (I_S) méréséhez a megvilágítást adott időközönként (15 másodpercenként) megszakítottam. Ilyen periodikus megvilágítás alatti áramváltozást mutat be a 41.a ábra Degussa P25 TiO_2 filmre, mely szerint az I_{UV} az idő függvényében reprodukálhatóan mérhető.

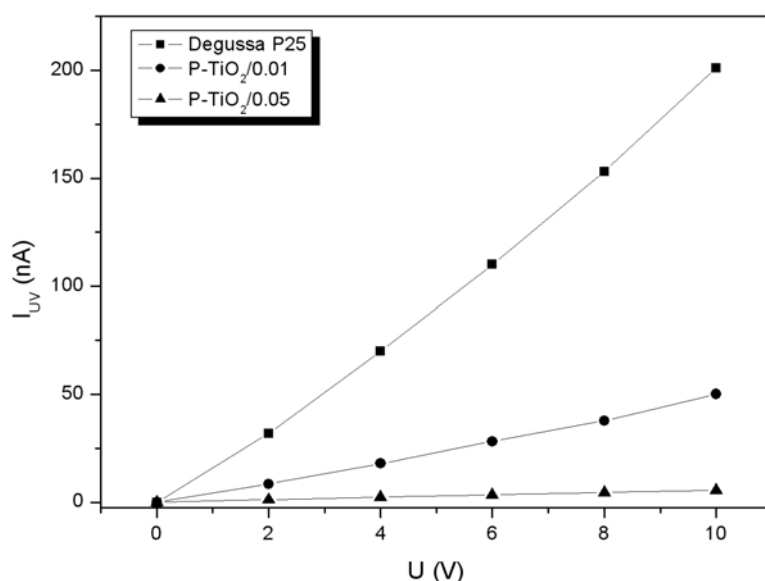


41. ábra (a) Degussa P25 TiO_2 és (b) P- TiO_2 /0.01 fényelektromos vezetése különböző potenciálokon, RH=0%

ⁱⁱⁱ Három különálló elektródra felvitt TiO_2 film fényelektromos vezetését összehasonlítva az oxidok felhordásából származó hiba 6 % alatt volt

^{iv} Az átfolyó áramot 2-10 V potenciálkülönbségeknél mértem.

Az UV fényforrás bekapcsolásával a félvezető titán-dioxidban töltéshordozók keletkeznek, melyek az elektródok közé kapcsolt feszültség hatására elmozdulnak. Az ekkor mért áramerősség (I_{UV}) legalább egy nagyságrenddel növekszik a sötétben mért áramerősséghez képest (I_S). A referenciaként használt Degussa TiO_2 és a funkcionáliszt minták fénylektromos vezetésének összehasonlításánál észlelhetjük, hogy I_{UV} a funkcionáliszt mintában egy nagyságrenddel kisebb (41.a és b ábra). Az I_{UV} a P/Ti arány növelésével olyannyira csökken, hogy a P- TiO_2 /0.2 és P- TiO_2 /0.3 minták estén kisebb, mint 0,1 nA. A különböző minták volt-ámpér karakterisztikáit a 42. ábra szemlélteti, mely szerint az oxidfilm kontaktusa közel ohmikus.



42. ábra Különböző TiO_2 filmek volt-ámpér karakterisztikái

Ez az ábra szintén jól mutatja a foszfát fénylektromos vezetésre gyakorolt hatását. Yu és mtsai a titán-dioxid foszfáttal történő módosítását úgy tekintik, mint az oxid foszforadalekolását, mivel lényegében a foszfor a foszfáttal a titán-dioxid rácsba építhető¹⁵⁹. Az XPS vizsgálataink a Ti-O-P kötések jelenlétét megerősítik. Ennek alapján az n-típusú TiO_2 foszforszennyezésével a vezetés növekedése lenne várható, ami viszont ellentétben áll a kapott eredményekkel. A P- TiO_2 alacsony fotoáramára egyrészt magyarázatot adhat a minták csökkent kristályossága (5. táblázat) valamint az amorf fázis mellett lévő krisztallitok csökkenő mérete^{172,173}. Másrészt nem tekinthetünk el a foszfát felületi felhalmozódásától sem, mivel az a fotogenerált töltéshordozók (e^- , h^+) rekombinációjának elősegítésével vagy gátlásával a határfelületi töltéstranszfert befolyásolhatja. Amennyiben foszfát a rekombináció

sebességét növelné, a P-TiO₂ minták várhatóan csökkent fotoaktivitást mutatnának. Abban az esetben viszont, ha rekombináció gátolt, azaz a fényelektromos vezetés csökkenése a töltéshordozók^v csapdázásából ered, a foszfátmódosítás a titán-dioxid fotoaktivitásának javulását okozza.

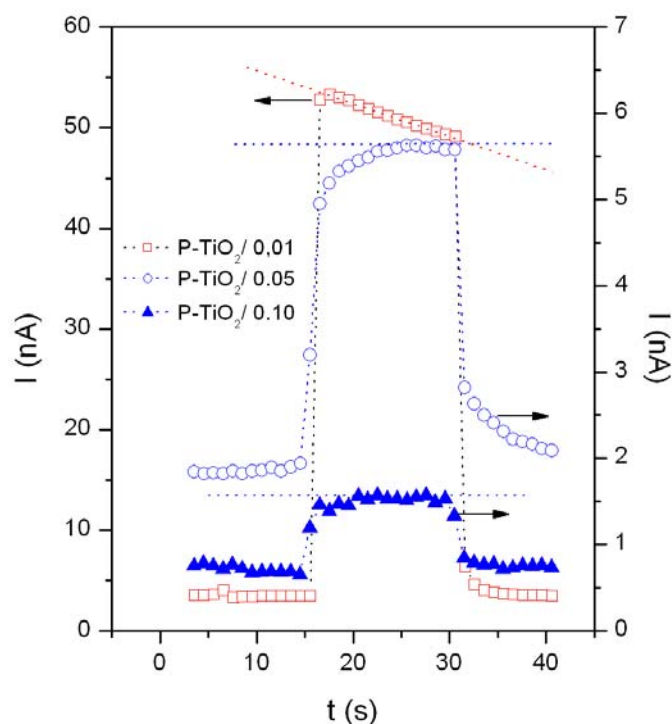
5. táblázat A TiO₂ szerkezeti paraméterei és fotoárama (I_{UV})

Minta neve	Anatáz (m/m)%	Rutil (m/m)%	Amorf (m/m)%	$d_{\text{anatáz}}$ (nm)	$\frac{(P/Ti)^{XPS}}{(P/Ti)^{ICP}}$	I_{UV} (nA)	I_s (nA)
Degussa	87	13	-	27,3	-	29,8	1,9
P-TiO ₂ /0.01	86	4	10	23,4	5,4	7,8	0,6
P-TiO ₂ /0.05	82	2	16	11,9	3,2	1,1	0,2
P-TiO ₂ /0.10	75	-	25	9,4	2,6	0,2	-

A P-TiO₂ minták csökkenő fényelektromos vezetése mellett jellegzetes különbségeket láthatunk az I_{UV} vs. t függvényeik alakjában. A 43. ábrán jól kivehető, hogy a fényforrás bekapcsolása után a P-TiO₂/0.01 filmen átfolyó áram egy maximum elérése után csökken. Ezzel szemben a nagyobb foszfáttartalmú mintáknál telítés jellegű görbéket kaptam. Nelson és mtsai nanokristályos titán-dioxid fotovezetését vizsgálták⁶⁴. Az I_{UV} - t olyan sebességi egyenletek alapján modellezték, melyek magukban foglalják a töltéshordozók rekombinációját, csapdázását^{vi} ill. azok befogását (az akceptor ill. donor molekulák által). Az a modell, mely a rekombinációt és a befogást egyaránt figyelembe vette, jól illeszkedett a kísérleti eredményeikre. Ezekben az esetekben a mért és a szimulált I_{UV} kezdetben növekszik, majd egy maximum után csökken. Azokban a szimulációkban, ahol a töltésbefogás dominált, érthető módon, az I_{UV} nem csökkent a megvilágítás ideje alatt. Mindezeket figyelembe véve, ésszerű azt feltételezni, hogy a nagyobb foszfáttartalmú mintáknál a töltéshordozók csapdázódnak ill. a rekombinációjuk gátolt. Ennek bizonyítására további fényelektromos vezetésméréseket tervezünk, impulzus lézerek alkalmazásával.

^v A fényelektromos vezetés mérésekből nem dönthető el, hogy a foszfát e^- vagy h^+ csapdaként szerepel. A mért áram összetevőinek meghatározására a jövőben Hall-szondás méréseket tervezünk.

^{vi} Elektroncsapda: az oxid felületén, redukálódni képes helyek (pl. $-\text{Ti(IV)}-\text{OH}$). Számuk a mintában meghatározott. Elektronbefogó: az oxid felületén adszorbeált, redukálható spícieszek (pl. molekuláris oxigén).



43. ábra Különböző P-TiO₂ filmekben mért I_{UV} ($U = 10$ V)

4.2. A foszfáttal módosított titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

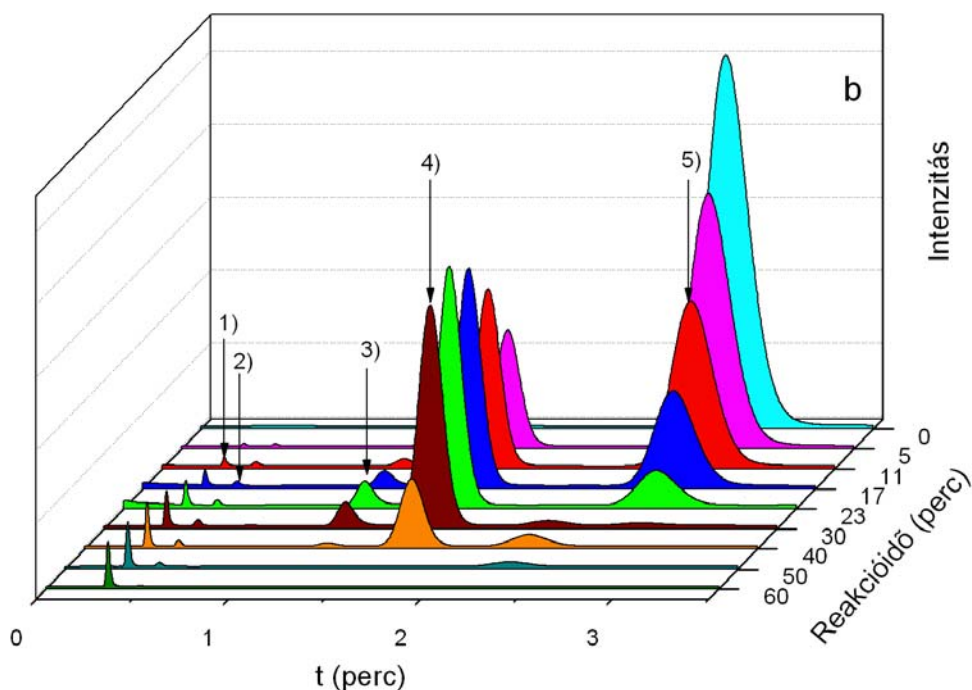
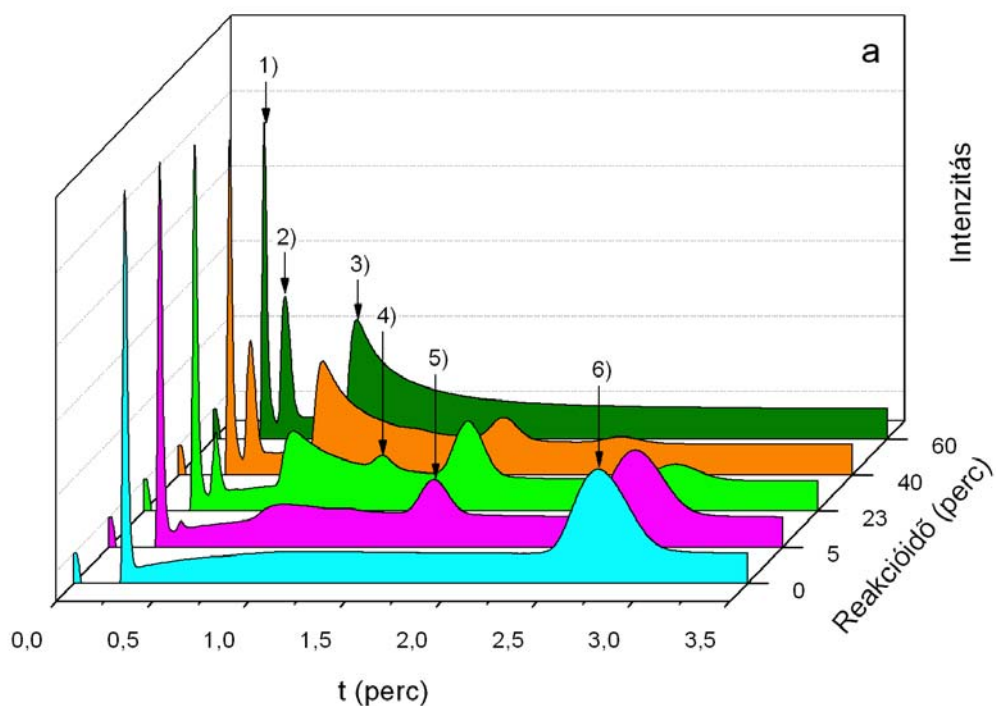
4.2.1. Az etanol fotooxidációja szilárd/gáz határfelületen

Az irodalmi összefoglalóban tárgyalt közleményekben többszörösen is megállapítást nyertek olyan kísérleti tapasztalatok, melyek azt bizonyítják, hogy a TiO₂ szerkezeti paraméterei – a kristálmódosulat, kristályosság (anatáz/rutil tartalom) és a krisztallitok mérete – alapvetően meghatározzák az oxid fotokatalitikus aktivitását. A szerkezetvizsgálat által kapott eredményeim azt is egyértelművé tették számomra, hogy ezek a paraméterek a TiO₂ funkcionálásával szabályozhatók ill. az oxid foszfáttartalmától szorosan függenek. A P-TiO₂ minták fotoaktivitásának interpretálása során – ezen tényeket figyelembe véve – a fő vezérvonal az összetétel, a szerkezet, és az aktivitás közötti kapcsolat lesz, ezt mindvégig figyelembe veszem. Kísérleti munkám célja volt továbbá, hogy a szerves szubsztrátum degradációjában a foszfát egyedi hatását is megismerjem, ennek megvalósítása érdekében újabb felületmódosítást hajtottam végre a P-TiO₂ katalizátorokon, amit a későbbiekben részletesen kifejtek.

A funkcionizált titán-dioxid filmek fotoaktivitását szilárd/gáz határfelületen etanol gőz fotooxidációjában tanulmányoztam. Előkísérleteimre hagyatkozva, a 700 °C-on kalcinált P-

TiO₂ katalizátorok aktivitását hasonlítottam össze, mivel az alacsonyabb hőmérsékleten kalcinált minták jelentős amorf fázisuk miatt kis fotoaktivitást mutattak. Referencia-katalizátorként a jól ismert, kiváló fotoaktivitású Degussa P25 titán-dioxidot használtam.

Itt szeretném kiemelni, hogy a gázfázisú fotooxidációs kísérletekhez saját tervezésű reaktort használtam. Munkám jelentős részét képezte a reaktor tervezése, fejlesztése ill. a szükséges kísérleti elrendezés kiépítése. A reaktor tervésénél célom volt, hogy a titán-dioxid filmek hordozón legyenek rögzítve, még hozzá olyan geometriai elrendezésben, hogy a fényforrás fényének minél nagyobb hányada hasznosuljon. Ezt legegyszerűbben úgy tudtam megvalósítani, hogy a rendelkezésre álló kisnyomású higanygőzlámpák hengeres alakjához illeszkedve az oxid filmeket kvarchengerek (csövek) falán rögzítem. Ügyelve arra, hogy a fotoreakciók során a film hőmérséklete állandó (25 °C) maradjon, a lámpatestet és a kvarchordozót egy termosztált vízköpeny folyamatosan öblítette. A koncentrikusan illeszkedő csövekből épített reaktort a kísérleti részben részletesen ismertetem. Az első elgondolás szerint a reaktor külső falát képező henger belső oldalára terveztem az oxidréteget felhordani. Ez azonban meglehetősen problematikusan bizonyult a gyors és egyenletes filmképzés szempontjából. Így amellet döntöttem, hogy a belső kvarc cső külső falán alakítom ki a katalizátor filmeket. Ez esetben, tekintetbe véve, hogy az oxidréteg önárnyékoló hatása is felléphet, előkísérleteket végeztem egy optimális filmvastagság meghatározásához. Az eredmények azt mutatták, hogy 0,168-0,560 mg cm⁻² borítottság mellett az etanol degradáció kezdeti sebessége közel állandó. Ezt figyelembe véve a katalizátorok fotokatalitikus aktivitását 0,285 ± 0.045 mg cm⁻² borítottságnál, (t = 0,90 ± 0,1 µm számított vastagságnál) hasonlítottam össze. A fotooxidációs kísérleteket katalizátor nélkül is elvégeztem, ekkor az 1 órás megvilágítás alatt az etanol koncentrációjának csökkenése elhanyagolható volt (kisebb, mint 2 %). Katalizátor filmek nélkül szén-dioxid fejlődése nem volt detektálható. A fotoreaktor teréből membránpumpa segítségével, egy hat utas szelepen keresztül vettem mintákat különböző megvilágítás idők után. A minta különböző komponenseit azok kromatográfiás elválasztása után hővezetőképeségi (TCD), majd egy lángionizációs (FID) detektor érzékelt. A roncsolásmentes TCD-vel a szén-dioxid és víz, míg a FID-del az etanol, acetaldehid és metán kvantitatív analízisét végeztem.



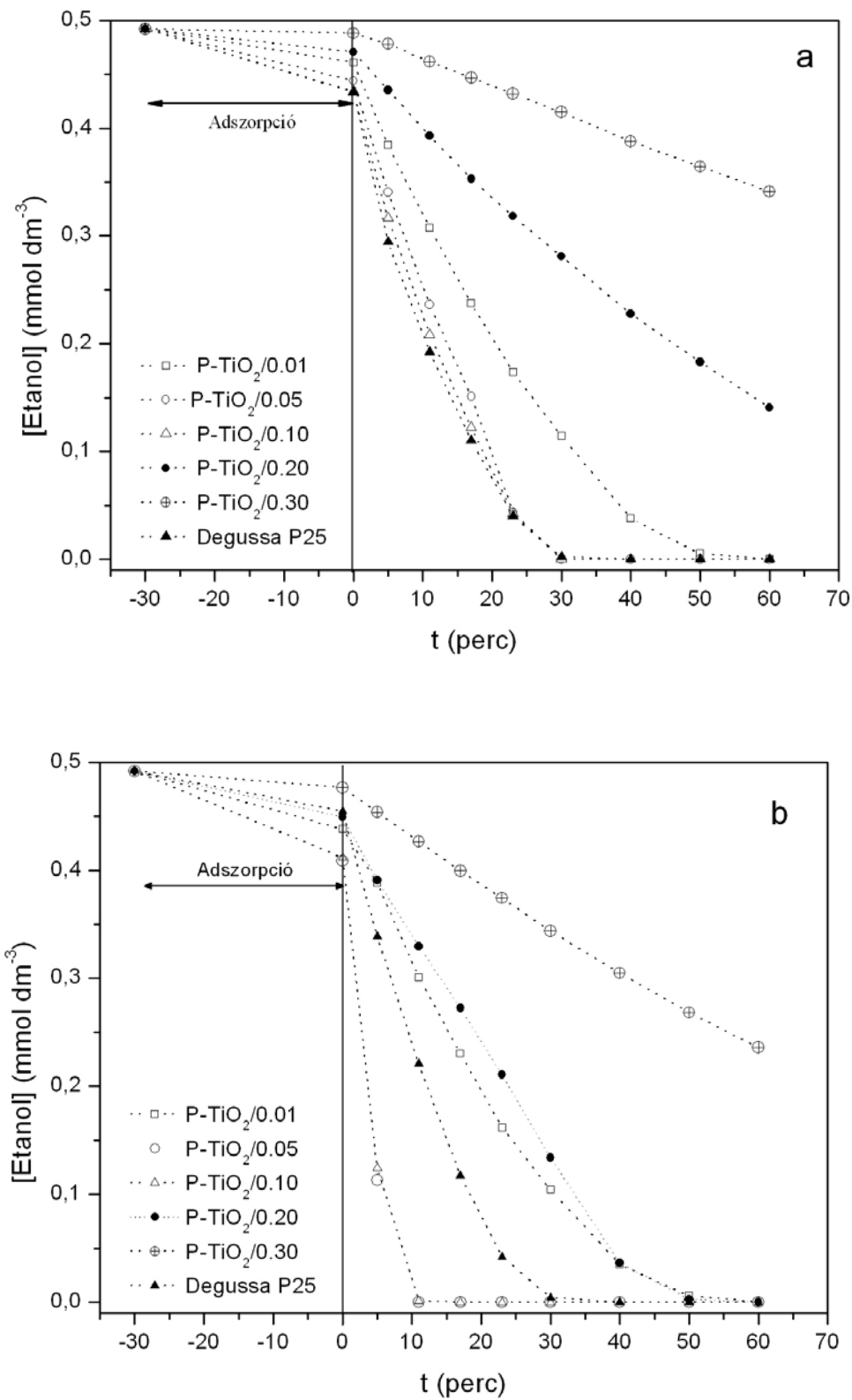
44. ábra Etanol fotooxidációja során rögzített tipikus kromatogram sorozat
(a) TCD és (b) FID detektorral

A 44.a ábra egy tipikus kromatogram sorozatot mutat a megvilágítási idő függvényében. A TCD mellett felvett kromatogram csúcsai rendre az oxigénhez (1), széndioxidhoz (2), vízhez (3), formaldehidhez (4), acetaldehidhez (5) és etanolhoz (6) tartoznak. Jól látható, hogy a megvilágítás alatt az etanol mennyisége folyamatosan csökken, míg CO_2 és

víz képződik. A fotooxidáció fő közttermékének, az acetaldehydnek a mennyisége a megvilágítás kezdeti szakaszában növekszik, majd csökken. A szerves komponensek FID-del pontosabban detektálhatók (FID érzékenyebb és nagyobb tartományban lineáris a jel-mennyiség viszony), ráadásul szelektivitásának köszönhetően további közttermékek is megfigyelhetővé válnak. A 44.b ábrán bemutatott kromatogram csúcsai rendre a metánhoz (1), etánhoz (2), formaldehydhez (3), acetaldehydhez (4) és az etanolhoz (5) rendelhetők. Az analízis során hangyasavat és ecetsavat szintén azonosítottam de kvantitatív meghatározásuktól eltekintettem. A termékeket az etanol analízise után a kolonna felfűtésével távolítottam el a kolonnáról.

Szerves szubsztrátum fotooxidációjának sebességét a víz(gőz) jelenléte ill. hiánya jelentősen befolyásolhatja. Ahhoz, hogy ezt az effektust is vizsgáljam, a kezdeti páratartalmat a kísérletek alatt mindvégig szabályoztam. A 45.a ábrán az etanol bomlását láthatjuk a reakcióidő függvényében különböző foszfáttartalmú P-TiO₂ katalizátorokon, vízmentes kezdeti körülmények között. Az etanol beadagolása után 30 percet biztosítottam a szubsztrátum adszorpciójára (sötétben). Az etanol-degradáció kinetikai görbéin ezt az időtartamot (negatív tartomány) egy függőleges vonallal választottam el a megvilágítás időtartamától. Az ábra szerint az etanol bomlása a P-TiO₂/0.05, P-TiO₂/0.10 és a Degussa P25 titán-dioxidon 30 perc alatt befejeződik, míg az alacsonyabb (P/Ti=0,01) és a magasabb (P/Ti=0,20; 0,30) P/Ti atomaránynál ennél jóval lassabb reakciósebesség figyelhető meg. A minták közül a P25 adszorbeálta a legtöbb etanolt, míg a P-TiO₂ mintáknál az adszorbeált mennyiség (n^s) a foszfáttartalomtól függött (6. táblázat). A reakciósebességekkel korrelálva, n^s ez esetben is a P/Ti=0,2 és 0,3 atomaránynál volt a legkisebb.

A relatív kezdeti páratartalmat ~74 %-ra emelve szembevetendő változásokat figyelhetünk meg mind a reakciósebességben, mind pedig n^s alakulásában (45.b ábra). A 45.a és b. ábra összehasonlításából kitűnik, hogy a víz jelenléte a P-TiO₂ katalizátorokon növeli a reakciósebességet, olyannyira, hogy a P/Ti=0,05 és 0,10 atomaránynál ~10 perc alatt a teljes etanol mennyiség elbomlik. A Degussa P25-nél lényeges eltérést a reakcióidőben nem tapasztaltam. A kinetikai görbék kezdeti szakaszának meredekségéből számolt kezdeti reakciósebességeket (k), az adszorbeált etanol mennyiségét (n^s) és katalizátorok szerkezeti paramétereit a 6. táblázatban foglaltam össze.

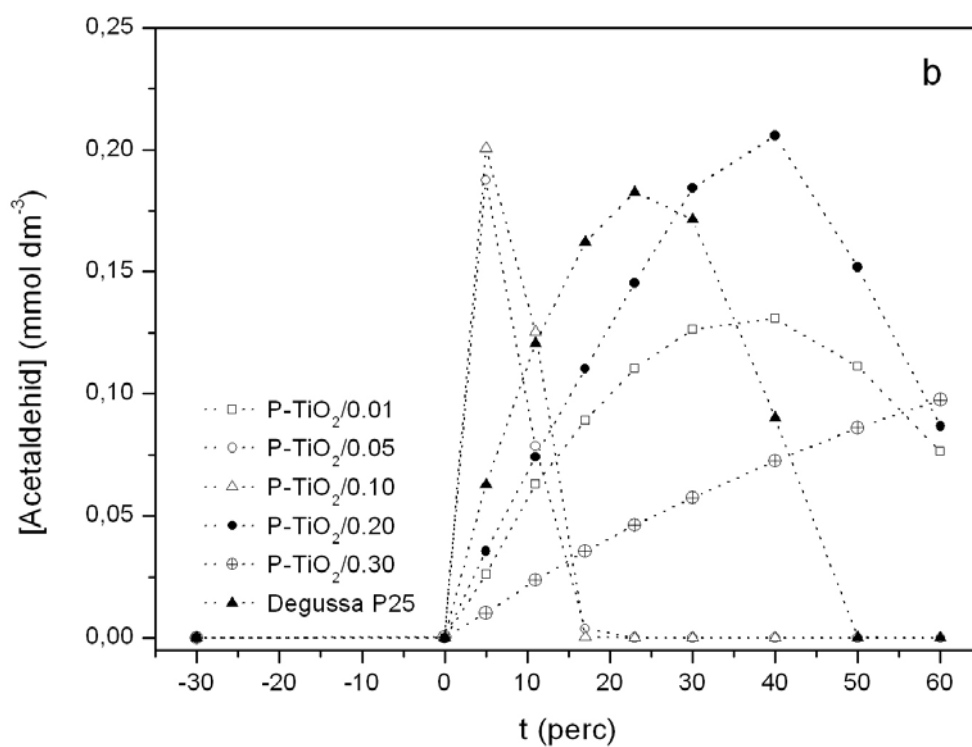
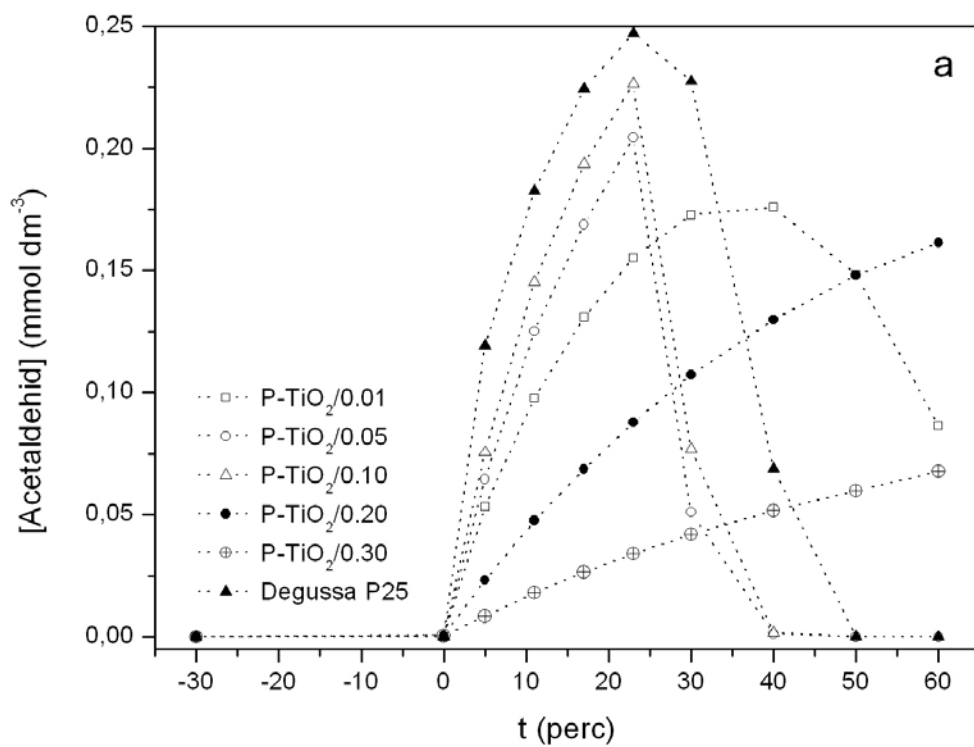


45. ábra Etanol fotooxidációja P-TiO₂ katalizátorokon (a) RHⁱ=0% és (b) RHⁱ=74%

6. táblázat Az etanol átalakulásának kezdeti sebessége és a P-TiO₂ szerkezeti tulajdonságai

Minta neve	(P/Ti) ICP-AES	(P/Ti) XPS	a_{BET}^s (m ² g ⁻¹)	Anatase/ Rutile (m/m)%	RH ⁱ (%)	n^s (mmol g ⁻¹)	k (mmol dm ⁻³ s ⁻¹) x 10 ⁻⁴
Degussa P25	-	-	51	87 / 13	0	0.391	4,66
					74	0.239	3,86
P-TiO ₂ /0.01	0,012	0,065	10	86 / 4	0	0.087	2,56
					74	0.152	1,65
P-TiO ₂ /0.05	0,055	0,176	75	82 / 2	0	0.608	3,44
					74	1.064	11,10
P-TiO ₂ /0.10	0,106	0,275	105	75 / -	0	0.825	3,90
					74	1.042	9,58
P-TiO ₂ /0.20	0,205	0,373	43	66 / -	0	0.282	1,18
					74	0.564	1,95
P-TiO ₂ /0.30	0,308	0,537	3	54 / -	0	0.065	0,328
					74	0.217	0,785

A Degussa P25 titán-dioxidon 74 %-os relatív páratartalomnál (RHⁱ) mintegy ~40 %-kal kevesebb etanol adszorbeálódott, mint a vízmentes körülmények esetén. A kezdeti sebesség ezzel arányosan szintén csökkent. A k és n^s csökkenésének oka feltehetően a víz és a szerves szubsztrátum versengő adszorpciójával magyarázható, amit módosíthatlan titán-dioxidon már több kutató is kimutatott^{51,52}. Ezzel szemben a P-TiO₂ katalizátorok víz jelenlétében több etanolt adszorbeáltak és a kezdeti reakciósebesség is jelentősen növekedett. A P-TiO₂/0.05 jelű katalizátoron k ~ háromszor nagyobb vízgőz jelenlétében, mint a RHⁱ=0%-nál. Ezen a mintán közel 3-szor gyorsabban bomlik az etanol, mint a kiváló Degussa P25 katalizátoron. Víz jelenlétében az alacsony és a magas foszfáttartalmú katalizátoroknál szintén kisebb reakciósebesség tapasztalható. Erre ésszerű magyarázattal szolgálhatnak a 6. táblázatban feltüntetett szerkezeti paraméterek. A táblázatból látszik, hogy a foszfáttartalom, nemcsak a minták fajlagos felületét és az azokon adszorbeált etanol mennyiségét befolyásolja, hanem fotoaktív anatóztartalmukat is. A P/Ti arány növelésével egyre kisebb a katalizátorok anatóztartalma, mely a reakciósebesség csökkenését okozhatja. Az anatóztartalom szerepét jól szemlélteti a P-TiO₂/0.01 és P-TiO₂/0.20 fotokatalitikus aktivitásának összehasonlítása. A P-TiO₂/0.2 fajlagos felülete ~4-szer nagyobb, mint a PTi/0.01 mintának, ennek ellenére, a reakció mégis a kisebb felületű, ugyanakkor 20 %-kal nagyobb anatóztartalmú P-TiO₂/0.01 katalizátoron volt gyorsabb.



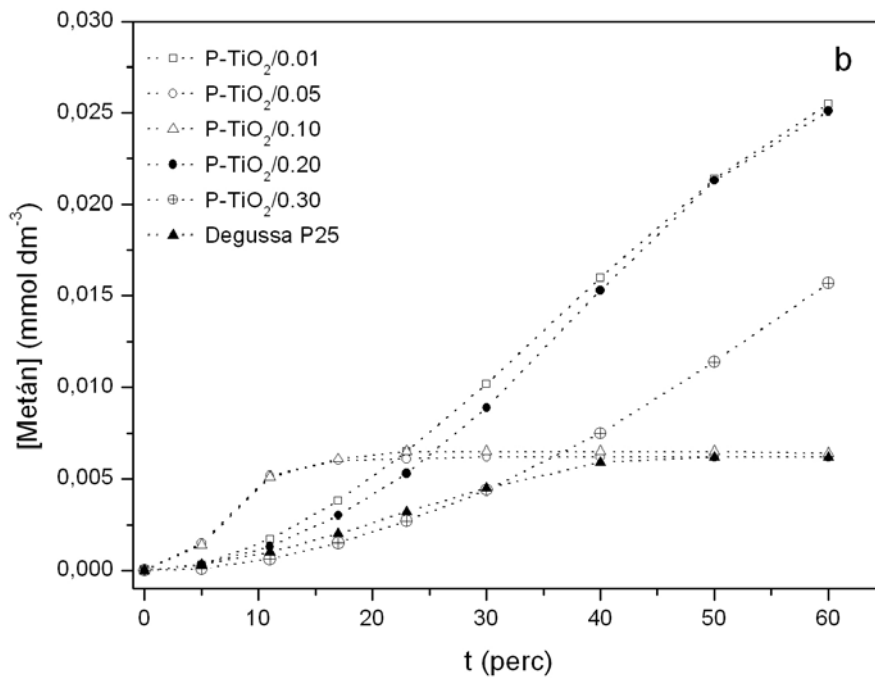
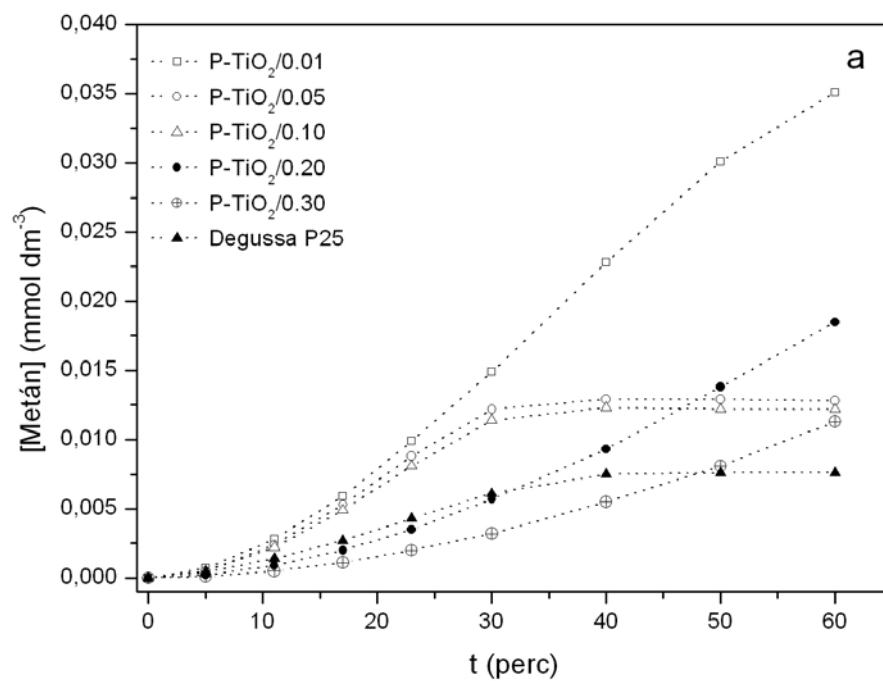
46. ábra Acetaldehyd koncentrációjának alakulása különböző P-TiO₂ katalizátorokkal
(a) RH=0% és (b) RH=74%

A reakció fő köztterméke az acetaldehid, melynek koncentrációja kezdetben növekedett, majd nagyobb reakcióidők után csökkent (*46.a ábra*). Ez alól kivételt képezett a kisebb aktivitású P-TiO₂/0.20 és P-TiO₂/0.30, ahol az acetaldehid koncentrációja a megvilágítás ideje alatt folyamatosan nőtt. A nagyobb fotoaktivitású katalizátorokon a kezdeti etanol mennyiségnek ~50%-a acetaldehiddé alakul. A fő közttermék koncentrációja csak aztán csökken, hogy az etanol már elfogyott a rendszerből. Mivel ez a két nagyobb foszfáttartalmú mintánál még 1 órás reakcióidő után sem következik be, az acetaldehid koncentrációja ezekben az esetekben nem csökken.

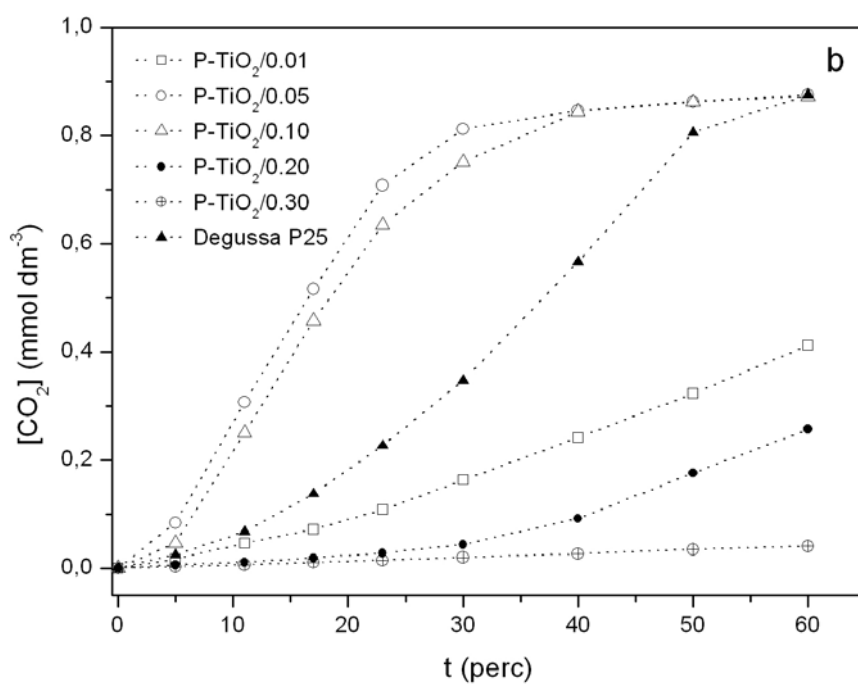
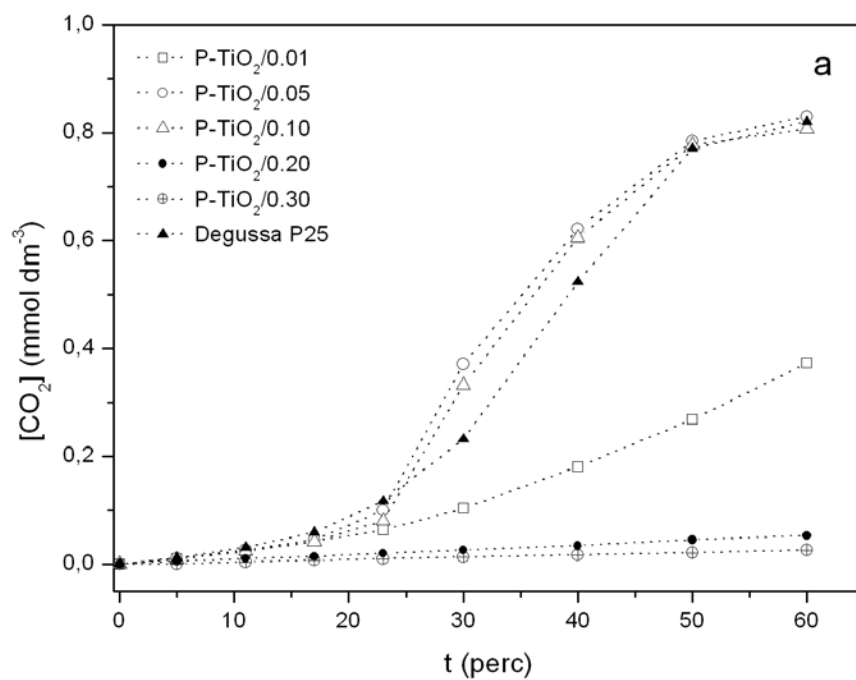
A *46.b ábra* az acetaldehid időbeli alakulását szemlélteti $RH^i = 74\%$ kezdeti relatív páratartalomnál. Összevetve a *46.a és b ábrát* megállapíthatjuk, hogy víz jelenlétében kevesebb acetaldehid képződik, valamint a görbék maximumai a kisebb reakcióidők felé tolódnak el, azaz a reakciósebesség csakúgy, mint az etanolnál, ez esetben is lényegesen nagyobb. A katalizátorok aktivitásának sorrendje ugyanaz, mint száraz körülmények között, az alacsony és a magas foszfáttartalmú katalizátorokon az acetaldehid lassabban alakul át. A Degussa P25-ön a vízgőz az acetaldehid alakulását lényegesen nem befolyásolta.

A metánképződés alakulását vízgőz hiányában a *47.a ábra*, míg $\sim RH^i = 74\%$ -os kezdeti páratartalomnál a *47.b ábra* mutatja be. A nagyobb fotoaktivitású katalizátorokon kevesebb metán képződik mindkét körülmény között. Ez esetekben telítést mutató kinetikai görbéket figyelhetünk meg, azaz a melléktermék nem oxidálódik tovább. A *46. és 47. ábrák* tanulmányozásával kitűnik, hogy a metánképződés addig tart míg, az acetaldehid el nem fogy a rendszerből.

A szerves szubsztrátumok szén-dioxidig történő oxidációja az egyik leglényegesebb szempont a heterogén fotokatalízisben. A *48.a ábrán* jól látható, hogy a nagyobb foszfáttartalmú mintákon csekély mennyiségű CO₂ képződik. A görbék jól tükrözik, hogy a CO₂ fejlődés a reakció kezdeti szakaszában lassabb, majd az acetaldehid fogyásával párhuzamosan fokozódik. Megfigyelhető, hogy a CO₂ képződés sebessége a megvilágítás első 25 percében a Degussa P25-ön, majd a reakció előrehaladtával a P-TiO₂/0.05 katalizátorral volt nagyobb. Erre az érdekességre a páratartalom részletes vizsgálatánál kapunk magyarázatot. A víz jelenlétében ($RH^i=74\%$) a teljes mineralizáció szignifikánsan javult a P-TiO₂/0.05 és 0.10 katalizátorokon (*48.b ábra*). A kinetikai görbék már 40 perc után telítést mutatnak, míg ez a P25 esetén csak 60 perc után következik be.

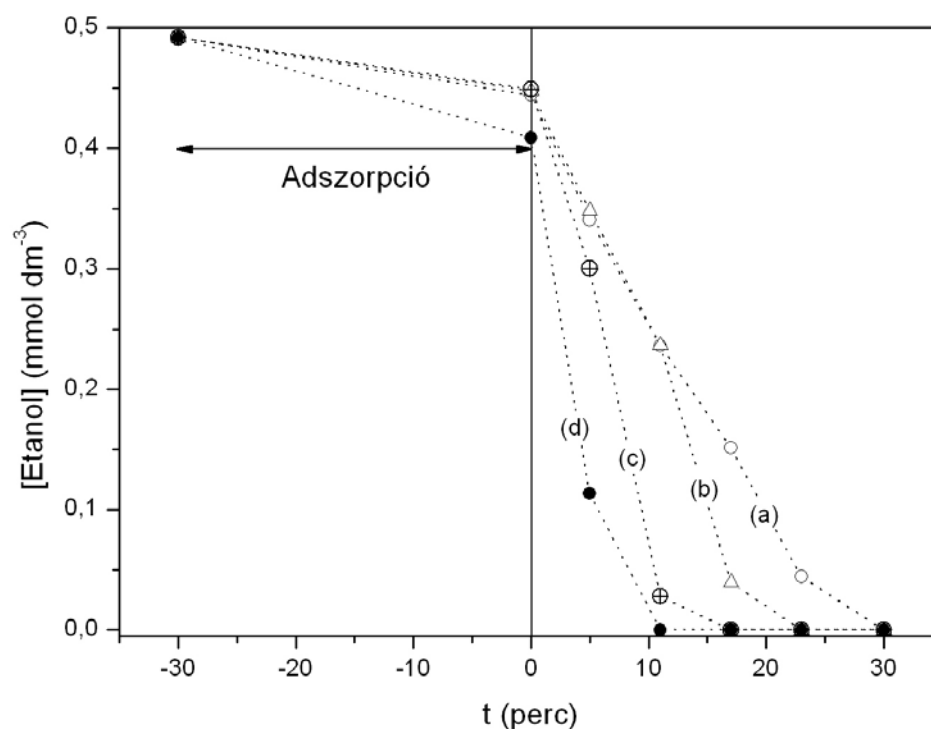


47. ábra Metánképződés P-TiO₂ katalizátorokon (a) RHⁱ=0 % (b) RHⁱ=74 %



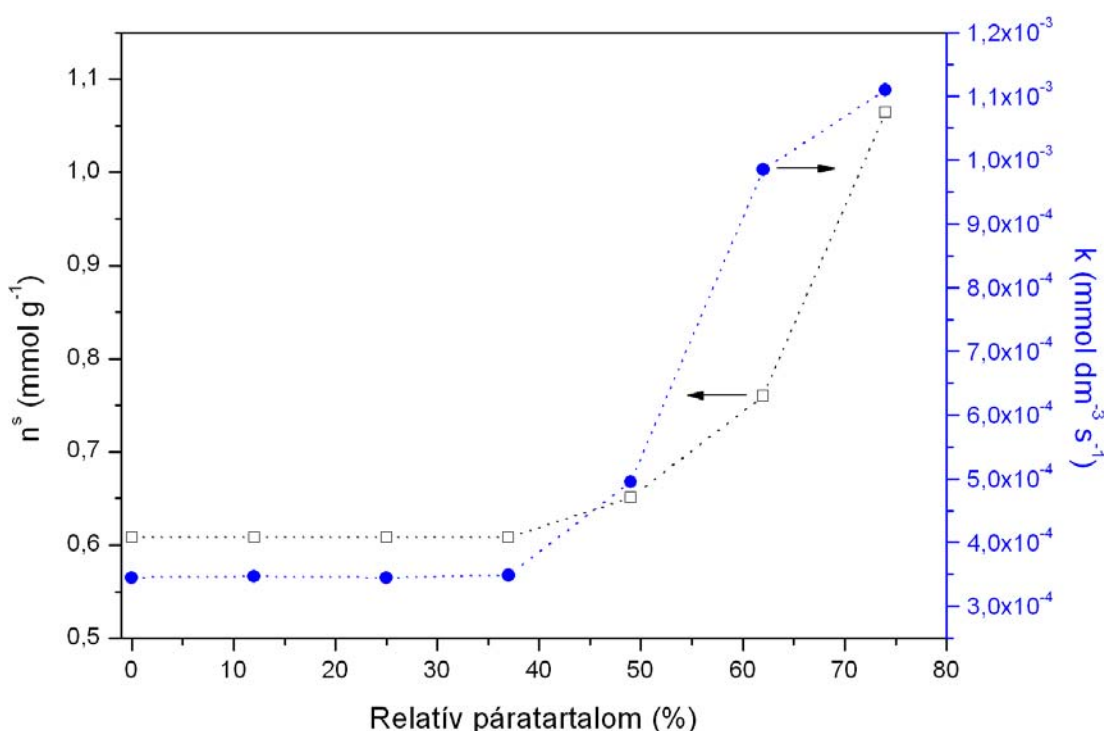
48. ábra Szén-dioxid képződése P-TiO₂ katalizátorokon
(a) RH=0 % és (b) RH=74 %

Mivel a P-TiO₂/0.05 és P-TiO₂/0.10 katalizátoroknál a reakciósebesség jelentős növekedését tapasztaltam RHⁱ=74 %-nál, a relatív páratartalom szerepét részletesen tanulmányoztam. Erre a célra a legaktívabb P-TiO₂/0.05 mintát választottam. A 49. ábrán az etanol fogyása látható az idő függvényében, RHⁱ = 0; 25; 49 és 74 % kezdeti páratartalomnál. Az adszorpció miatt bekövetkező koncentrációcsökkenés RHⁱ = 49 % felett válik jelentőssé. Ekkor, a kezdeti reakciósebesség szignifikánsan növekszik. Vegyük észre, hogy a kinetikai görbéken a kezdeti lineáris szakasz után töréspontok mutatkoznak. A töréspontok a kezdeti páratartalom növelésével egyre előbb jelentkeznak, RH= 0; 25 és 49 % páratartalmaknál rendre kb. 17, 11 és 5 percnél. Ezen pontok ill. kezdeti szakaszok után a reakció – a megvilágítás során a képződött víznek köszönhetően – felgyorsul.



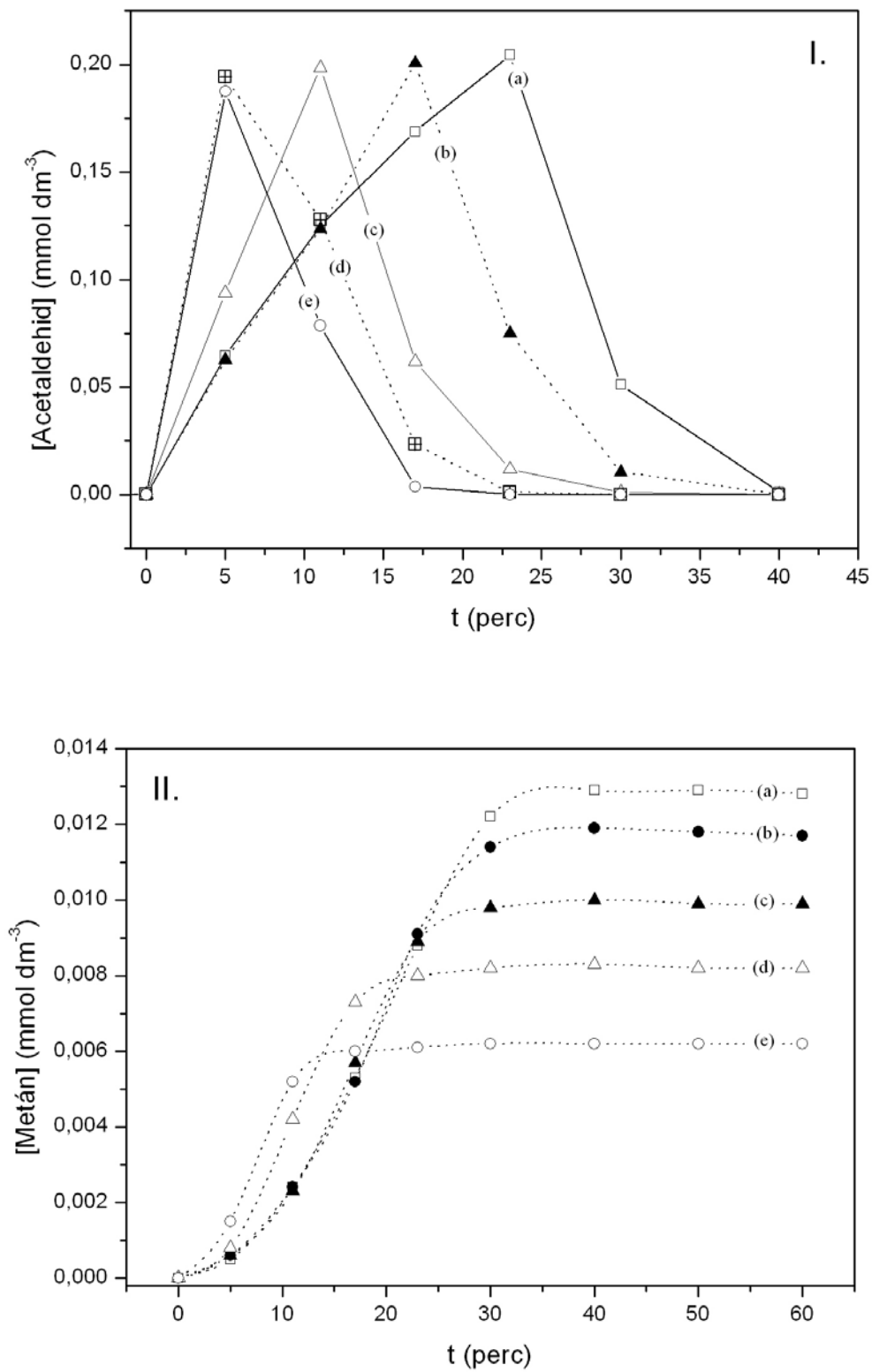
49. ábra Az etanol átalakulásának kinetikai görbéi P-TiO₂/0.05 katalizátoron, különböző kezdeti páratartalmaknál: (a) 0%; (b) 25%; (c) 49%; (d) 74%

A 50. ábrán a kezdeti reakciósebességeket és az adszorbeált etanol mennyiségét tüntettem fel a RH^i függvényében. Tisztán látszik, hogy a reakciósebesség korrelál az adszorbeált etanol mennyiséggel, mely víz hatására, $\sim RH^i = 50\%$ felett szignifikánsan növekszik. Tehát a P-TiO₂ katalizátorokon víz jelenlétében tapasztalt gyorsabb fotooxidáció az adszorbeált etanol mennyiségével összefügg. A jelenség magyarázatához további kísérletekre van szükség, mivel arra nem találtam választ, hogy a víz miként növeli meg az etanol adszorpcióját a funkcionizált oxid felületén. Tisztázni szükséges azt is, hogy ez miért csak 50% páratartalom felett válik meghatározóvá.



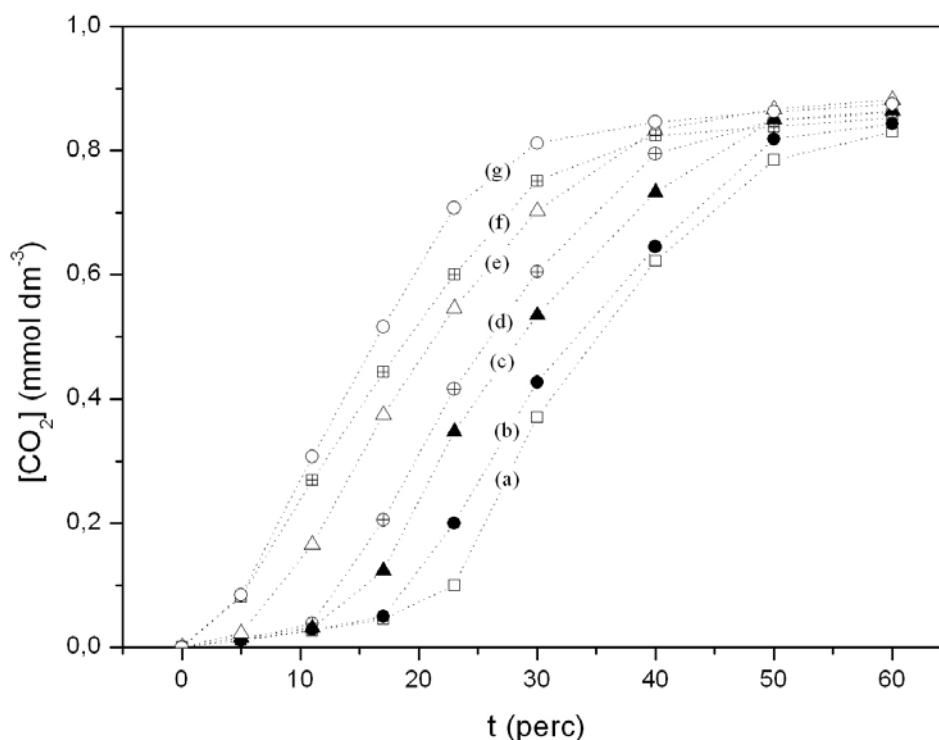
50. ábra Az adszorbeált etanol (n^s) és fotooxidációjának kezdeti sebessége (k) a relatív páratartalom függvényében

Az acetaldehid koncentráció maximuma az RH^i növelésével arányosan, a kisebb reakcióidők felé tolódik el (51./I. ábra). A koncentrációmaximumok lényegesen nem függték a páratartalomtól, a kiindulási etanol kb. 40 %-a alakult át acetaldehiddé. A metánképződés szintén arányosan csökken a kezdeti vízgőz koncentráció növelésével (51./II. ábra). Ennek a mellékterméknek a képződése szorosan összefügg az acetaldehid koncentrációjával. Minél gyorsabban oxidálódik az acetaldehid, annál kevesebb metán halmozódik fel.



51. ábra Az (I.) acetaldehid és a (II.) metán koncentrációváltozása P-TiO₂/0.05 katalizátoron, különböző kezdeti páratartalmaknál: (a) 0 %; (b) 25 %; (c) 49 %; (d) 62 %; (e) 74 %

A szén-dioxid kinetikai görbéin (52. ábra) világosan látszik a vízgőz pozitív hatása. Minél nagyobb a kezdeti páratartalom, annál intenzívebb a CO₂ képződés. A képződés kezdeti sebessége RHⁱ < 50 % esetén szignifikánsan nem, 50 % páratartalom felett viszont ugrásszerűen növekszik. Az etanol átalakulás kinetikai görbéihez hasonlóan, itt is jól látszik, hogy a reakció által megtermelt víz felgyorsítja a CO₂ képződést és a kezdeti páratartalom fokozatos növelésével a kisebb sebességű, indukciós szakasz egyre rövidebb lesz. RHⁱ = 74 %-nál a CO₂-képződés kezdeti sebessége kb. 8-szor nagyobb a vízmentes körülményekhez viszonyítva.

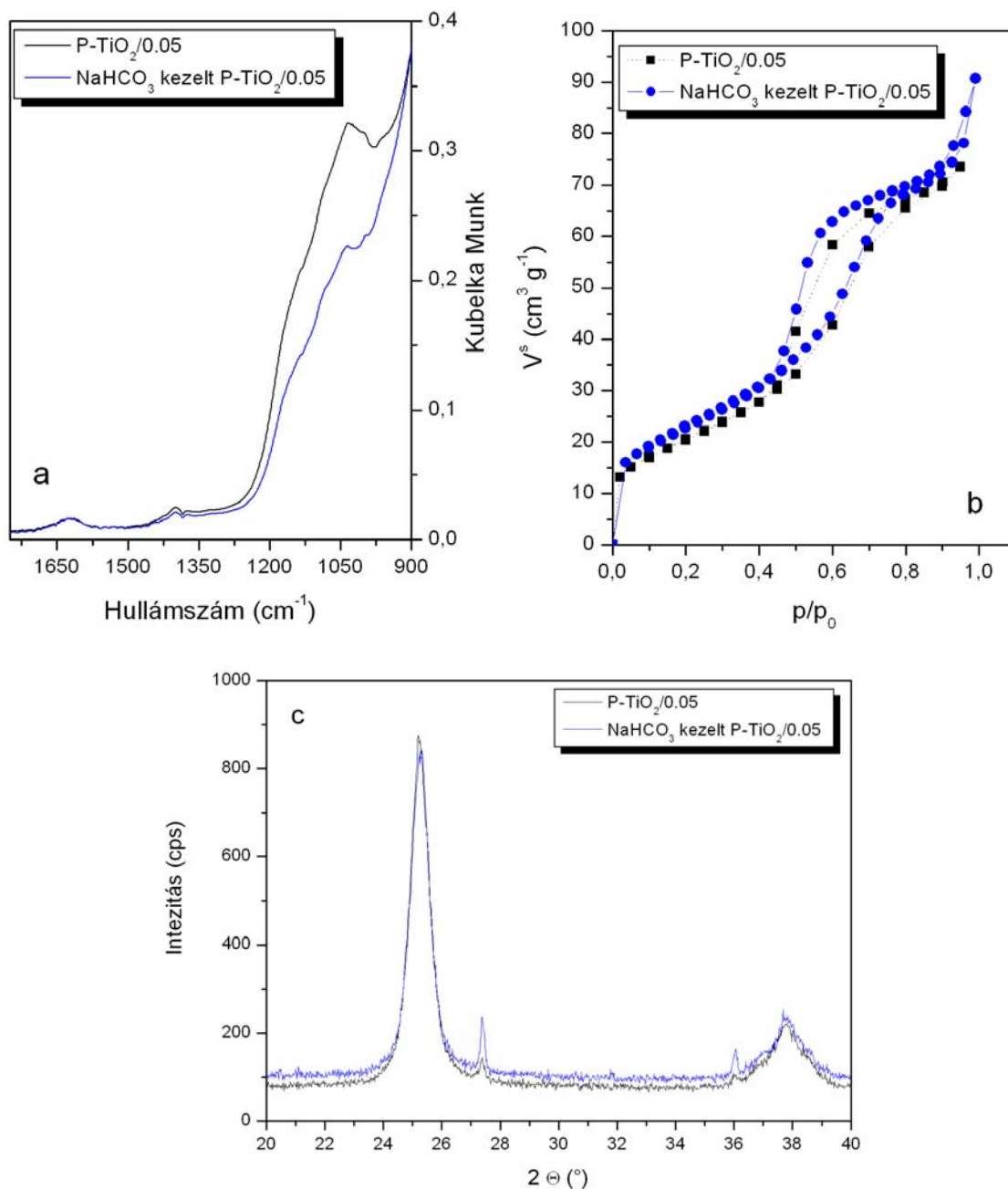


52. ábra Szén-dioxid képződése P-TiO₂/0.05 katalizátoron, különböző kezdeti páratartalmaknál: (a) 0 %; (b) 12 %; (c) 25 %; (d) 37 %; (e) 49 %; (f) 62 %; (g) 74 %

A foszfát szerepe az etanol fotooxidációjában

Mivel a különböző foszfáttartalmú P-TiO₂ katalizátorok alapvető szerkezeti tulajdonságai is eltérőek (anatáztartalom, fajlagos felület, részecskeméret), aktivitásuk összehasonlításával a foszfát reakciósebességre gyakorolt hatása nem tisztázható. Kézenfekvőnek tűnt, hogy egy adott P-TiO₂ felületéről a foszfát csoportokat úgy távolítsam el, hogy közben a szerkezeti paraméterek lényegesen ne változzanak. A megoldást a funkcionizált minták nátrium-hidrogén-karbonátos kezelése jelentette, melynek

eredményeként a foszfát lúgos hidrolízissel eliminálódik a TiO_2 felületről¹⁵⁵. Ha a hidrogén-karbonátos kezelés előtt és után is összevetjük az oxidon a szerves szubsztrátum átalakulását a foszfát szerepe már tisztázható.



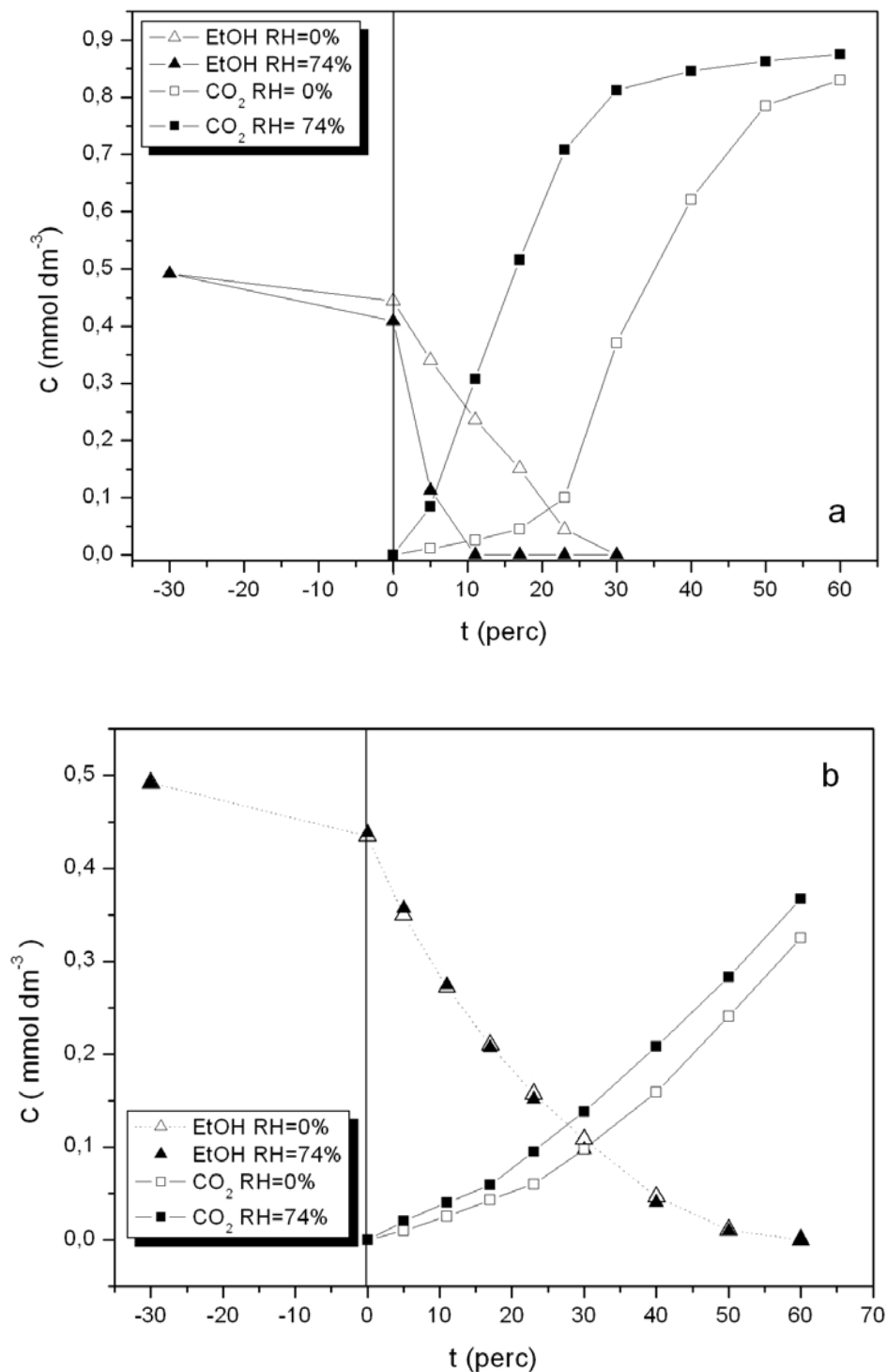
53. ábra $\text{P-TiO}_2/0.05$ (a) DRIFT spektruma, (b) N_2 -szorpciós izotermája és (c) röntgendiffraktogramja NaHCO_3 -os kezelés előtt és után

A P-TiO₂/0.05 hidrogén-karbonátos kezelésével, mint ahogy azt DRIFT spektrumok (53.a ábra) mutatják, a foszfátra jellemző karakterisztikus rezgések (1050 cm⁻¹) intenzitása lecsökken. A minta egyszeri kezelése után a röntgen-fotoelektron spektroszkópiával meghatározott P/Ti atomarány 0,176-ról 0,032-ra változott, a felületi foszforkoncentráció ~75 %-kal csökkent.

A foszfát eltávolítása előtt és után felvett nitrogén-szorpciós izotermák nem mutatnak figyelemre méltó változást az oxid szerkezetében (53.b ábra). A minta fajlagos felülete a 75-ről 81 m² g⁻¹-ra nőtt, mely a meghatározás hibáját figyelembe véve elhanyagolhatónak tekinthető. Az XRD diffraktogramokon (53.c ábra) látszik, hogy sem az anatóz tartalom (csúcs alatti terület), sem pedig, a krisztallit átmérője (csúcs félértékszélessége) nem változik. A rutil reflexió intenzitása enyhén nőtt. A szerkezetvizsgálat eredményei tehát azt mutatják, hogy a fotokatalitikus aktivitást alapvetően meghatározó szerkezeti paramétereket a foszfát felületről való eltávolítása jelentősen nem változtatja meg.

Ennek tükrében azt is megvizsgáltam, hogy a felületi foszfát eltávolítása miként befolyásolja az etanol fotodegradációjának sebességét. A P-TiO₂/0.05 és a NaHCO₃ kezelt katalizátor aktivitását az 54.a és b ábrákon hasonlíthatjuk össze, melynek során több alapvető különbséget vehetünk észre. Az első az, hogy a hidrogén-karbonátos kezelés után mind az etanol degradációja, mind pedig a CO₂ képződés sebessége lényegesen kisebb. A második szembevetendő eltérés, hogy P-TiO₂/0.05-nél tapasztalt „vízfüggő” reakciósebesség a foszfát eliminációjával megszűnik (54.b ábra). Vegyük észre, hogy a NaHCO₃-al kezelt katalizátoron, RHⁱ=0% és RHⁱ=74 % páratartalmaknál az etanol átalakulás sebessége megegyezik. A felületi foszfát tehát biztosan meghatározó szerepet tölt be a szerves szubsztrátum degradációjában.

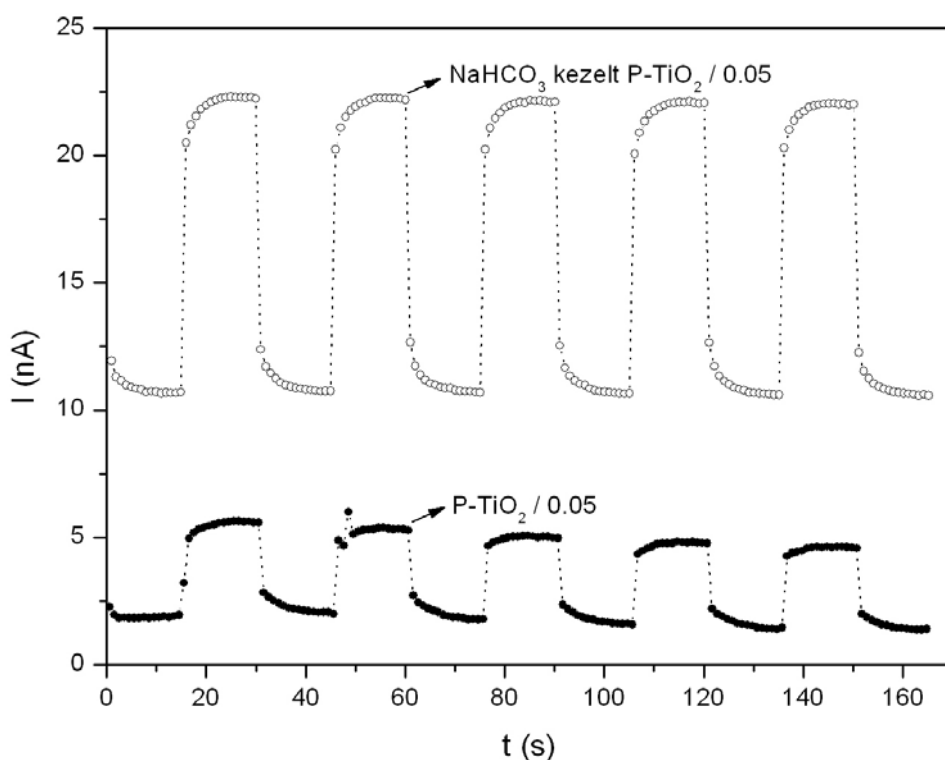
A felületi foszfát eltávolításával a katalizátoron adszorbeált etanol mennyisége növekszik (n^s=0,608-ról 0,808 mmol g⁻¹-ra). Ennek ellenére az etanol átalakulásának kezdeti sebessége jelentősen csökken (k=3,44 x 10⁻⁴-ről 2,85 x 10⁻⁴ mmol dm⁻³ s⁻¹-re). Ez a látszólag ellentmondásosnak tűnő eredmény azzal magyarázható, hogy a foszfát – annak ellenére, hogy az adszorpciót csökkenti – a fotogenerált töltéshordozók élettartamát növelve a határfelületi töltéstranszfert elősegíti. Az eredményekből úgy tűnik az utóbbi a sebességmeghatározó folyamat az etanol fotooxidációjában.



54. ábra Az etanol és a CO₂ koncentrációjának alakulása P-TiO₂ /0.05 katalizátorral, NaHCO₃-os kezelés (a) előtt és (b) után

Ha visszatekintünk a fényelektromos vezetésmérésekhez láthatjuk, hogy a foszfáttartalom növelésével az I_{UV} lényegesen csökkent. Mivel a foszfátmódosított titán-dioxidok nagy fotoaktivitást mutatnak (és az aktivitásuk csökken a foszfát eltávolításával), a P-TiO₂ minták kis fényelektromos vezetése valószínűleg a töltéshordozók csapdázásából ered.

Természetesen itt sem lehet figyelmen kívül hagyni, hogy eltérő foszfáttartalomnál a részecskeméret és az antáztartalom különbözik. Ezért ezeknél a méréseknél is indokolt a felületi foszfát eltávolítása. Így következtéseket tudunk tenni arra, hogy a foszfát miként befolyásolja a TiO_2 fényelektromos vezetését. A $\text{P-TiO}_2 / 0.05$ minta NaHCO_3 kezelése előtt és után a filmen átfolyó áramot az 55. ábrán hasonlíthatjuk össze.



55. ábra $\text{P-TiO}_2 / 0.05$ filmen átfolyó áramerősség NaHCO_3 kezelés előtt és után ($U = 10 \text{ V}$)

Az eredmények a várakozásoknak megfelelően azt mutatták, hogy a foszfát eltávolításával a megvilágítás alatti áramerősség (I_{UV}) többszörösére (~ 45 -szeresére) növekszik. A fényelektromos vezetés mérések szerint tehát a titán-dioxid foszfátmódosításával a fotogenerált elektronok és lyukak élettartama megnövelhető. A töltéshordozók rekombinációját ezúton csökkentve, elősegítjük a felületi töltéstranszfert, mellyel a szubsztrátum átalakulása hatékonyabbá válik. Meghatározó lehet azonban, hogy mi a fotoreakció indító lépése (a szubsztrátum pozitív lyukkal vagy reaktív foszfátgyökkel vagy

hidroxilgyökökkel lép reakcióba) és az is, hogy miként befolyásolja a szubsztrátum adszorpcióját a felületen kötött foszfát.

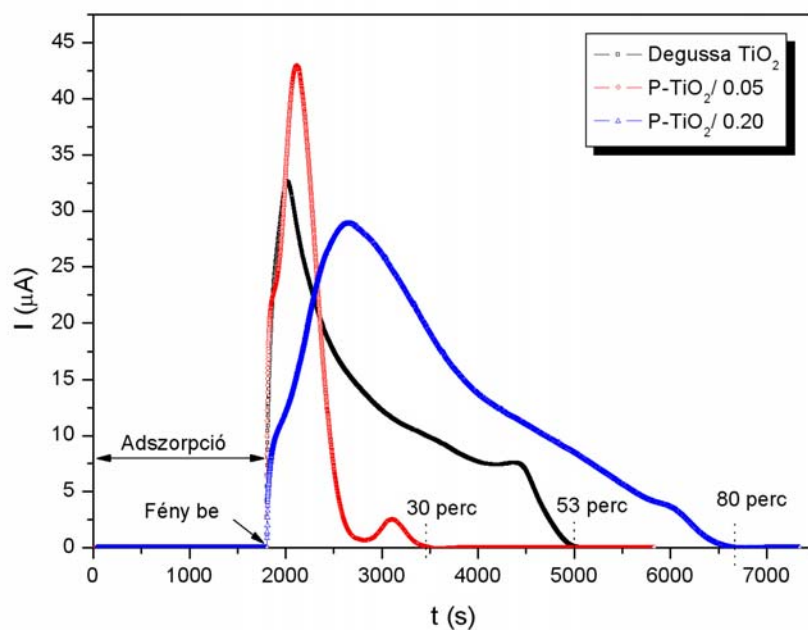
A gázöblítésű cella segítségével a P-TiO₂ filmek szenzorikai tulajdonságait szintén vizsgáltam. A kísérleti elrendezés részleteit korábban ismertettem (ld. 39. oldal). A mérések során az oxiddal borított elektród (szenzor) és a katalizátort tartalmazó reaktor egyaránt megvilágított. Miközben mértem az oxid filmekben átfolyó elektromos áramot, a cellát a fotoreaktorból áramló gáz folyamatosan öblítette. A szenzorhoz és fotoreaktorhoz tartozó kisnyomású higanygőzlámpák bekapcsolása előtt 30 percet hagytam az etanol és a vízgőz adszorpciójára, ez alatt az oxid filmen átfolyó „sötétáram” csak elhanyagolható mértékben növekedett. A kísérletek során a P-TiO₂ filmek szenzitivitásai^{vii} olyan alacsonynak bizonyultak, hogy általuk az etanol fotooxidációja nem volt követhető. A Degussa P25 fényellenállása viszont három nagyságrenddel csökkent etanol gőzben, azaz a szubsztrátum jelenlétét érzékenyen jelezte. Ez alapján úgy tűnt, hogy a P25 vékonyréteget, mint szenzort az etanol koncentrációjának követésére használhatjuk a fotokatalízis alatt.

Az 56. ábrán a szenzorként alkalmazott P25 TiO₂ filmen átfolyó áramot ábrázoltam a megvilágítási idő függvényében. A fényforrások bekapcsolásával az elektródán mért I_{UV} ugrásszerűen három nagyságrenddel nőtt, majd a reaktorban lévő katalizátor típusától (Degussa TiO₂, P-TiO₂/0.05 és P-TiO₂/0.20) függően különböző meredekséggel egy maximumáramnál tetőzött. Ezt követően az áram szintén a katalizátor típusától függően különböző sebességgel csökkent. A P-TiO₂/0.05 fotokatalizátor kiemelkedő aktivitását a fényelektromos vezetésmérések jól tükrözik, a teljes mineralizáció már 30 perc alatt befejeződik, míg ez P25 esetén 53 perc (ld. 56. ábra).

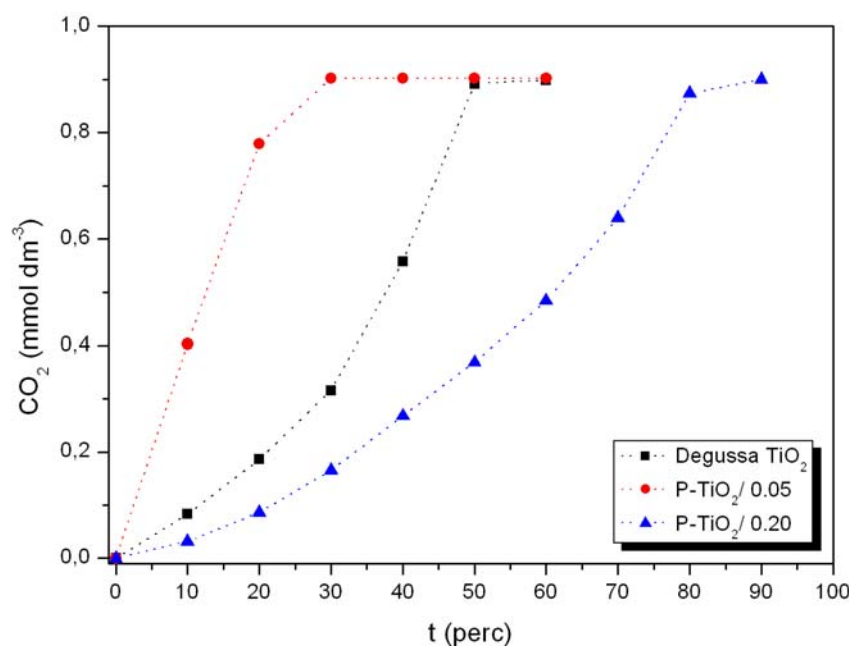
Mivel a gázkromatográf is a rendszer részét képezte, így az I_{UV} változásával párhuzamosan a gáztér összetétele is ellenőrizhető volt (57. ábra). Az 56. és 57. ábra tanulmányozásával kitűnik, hogy a teljes mineralizációt a fényelektromos mérések jól indikálják. Amikor a CO₂ kinetikai görbéi telítési szakaszba érnek, az I_{UV} visszaesik az etanol nélküli kiindulási értékre. A gázkromatográffal ellenőrzött összetétel alapján a szenzor nem csak az etanol jelenlétére reagál, hanem a fotooxidáció során képződő további (redukáló) köztitermékekre is. Tehát a TiO₂ film szelektivitása alacsony. A kezdeti fázisban lévő kísérletek viszont rámutatnak arra, hogy fotokatalizátoraink aktivitása milyen egyszerűen összevethető egy szobahőmérsékleten működő UV-fénnyel gerjesztett TiO₂ filmmel.

^{vii} A gázszenzorok szenzitivitását (S) a levegőben és a meghatározandó gőzében/gázban mért elektromos

ellenállások hányadosa. Jelen esetben $S = \frac{R_{UV}^{Levegő}}{R_{UV}^{EtOH}}$.



56. ábra Az etanol fotooxidációjának követése Degussa TiO_2 szenzorral, $\text{RH}^i = 74\%$

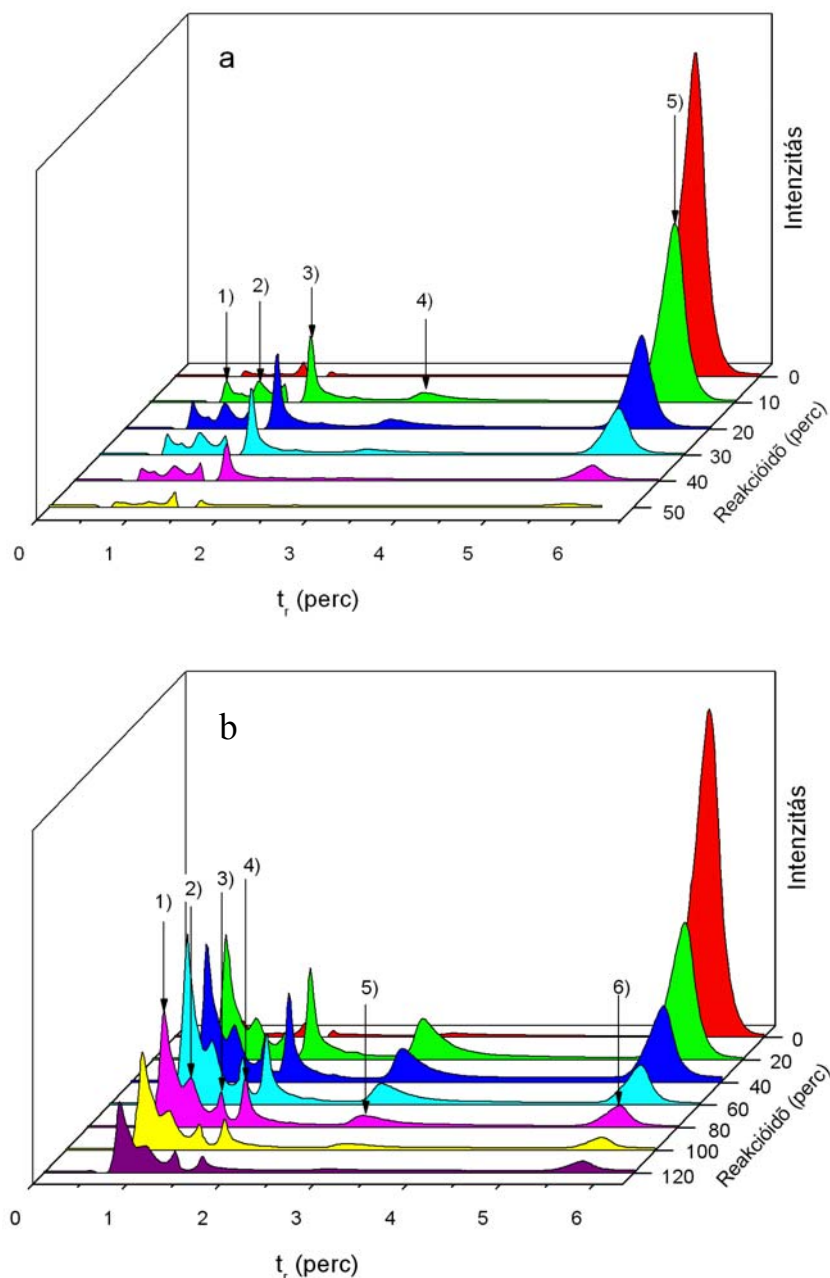


57. ábra Fényelektromos vezetéssel párhuzamosan mért CO_2 koncentrációk, ($\text{RH}^i = 74\%$)

4.2.2. Fenol fotooxidációja szilárd / folyadék határfelületen

A funkcionáliszt titán-dioxidok hatékonyságát szilárd/folyadék határfelületen fenol fotodegradációjában vizsgáltam. Az S/G határfelületű fotooxidációs kísérletekhez hasonlóan a 700 °C-on kalcinált katalizátorokat hasonlítottam össze, referenciaként ez esetben is Degussa

P25-t használtam. Az 58. a és b ábrákon a fenol fotodegradációja alatt felvett kromatogram sorozatokat hasonlíthatjuk össze Degussa TiO₂ és P-TiO₂/0.01 katalizátorok alkalmazásakor.

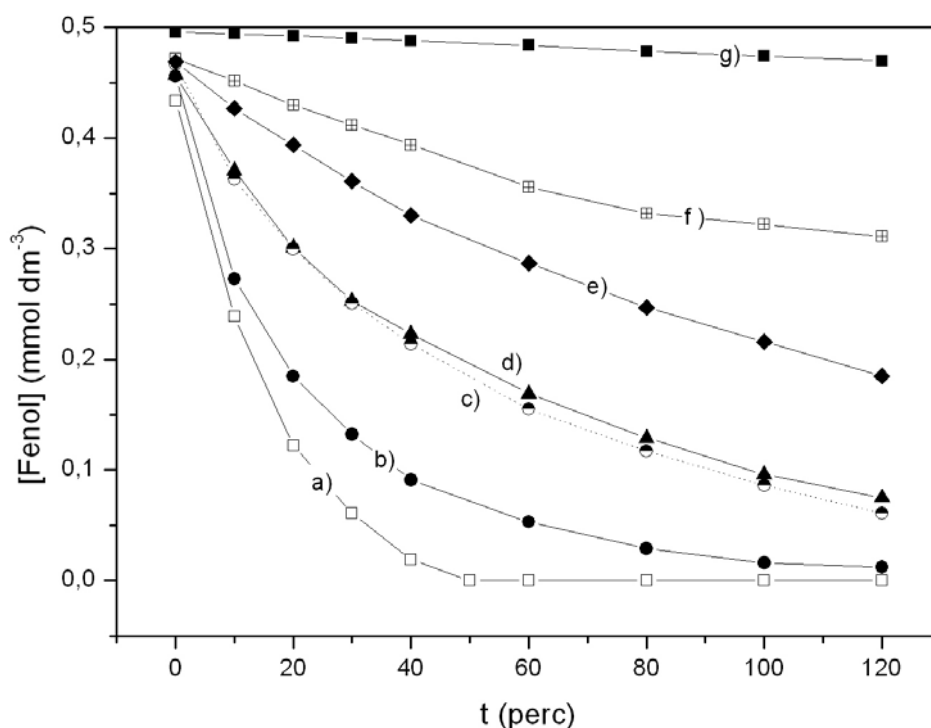


58. ábra Fenol fotodegradációja alatt felvett kromatogram sorozatok
(a) DegussaP25 és (b) P-TiO₂/0.01 katalizátorral

Megfigyelhető, hogy a fenol fotodegradációja során is számos köztitermék képződik. A P25 alkalmazásával a fenol ($t_r=5,8$ perc) mellett további négy, míg P-TiO₂/0.01-en további öt csúcs látható. Közülük az első csúcs retenciós ideje (t_r) az alkalmazott eluens összetételétől független volt. Ezek az oszlopon nem kötődő komponensek, nagy valószínűséggel különböző

karbonsavak ill. oxovegyületek⁴⁰. Alátámasztja ezt a feltevést, hogy az oxálsav ugyanezzel a retenciós idővel jön le az oszlopról. Az 1,2-dihidroxi-benzolt sikerült azonosítani, míg az 1,4-dihidroxi- és a 1,2,3-trihidroxi-benzolok egyező t_r -je miatt, a két származék közül bármelyik vagy mindkettő képződhetett a megvilágítás során. A két kromatogramsorozaton szembevetve, hogy a fenol bomlása a P-TiO₂/0.01-en jóval lassabb, mint Degussa P25-ön. Az is jól látszik, hogy a köztitermékek mennyisége jóval nagyobb a funkcionális katalizátor alkalmazása esetén.

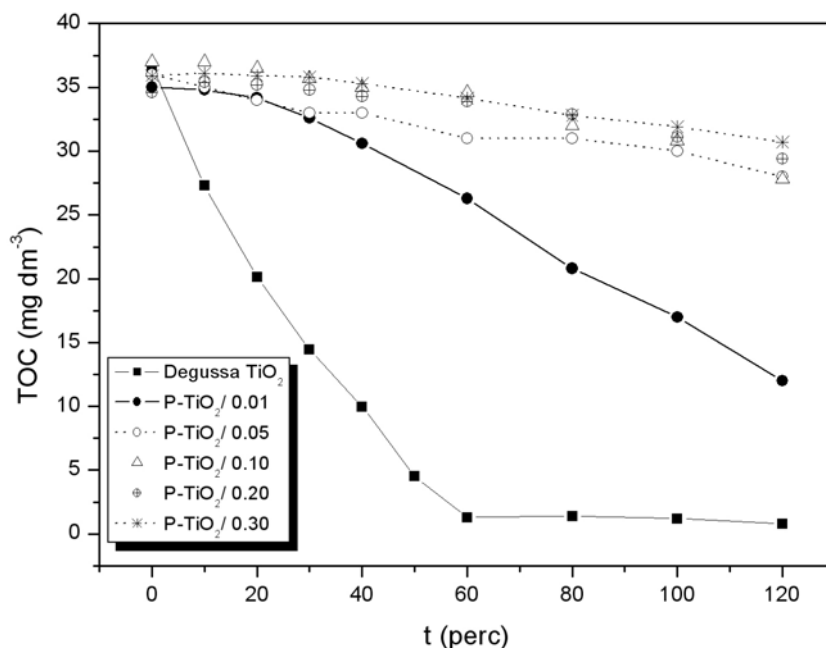
Az 59. ábrán különböző foszfátartalmú P-TiO₂ katalizátorok hatékonyságát hasonlíthatjuk össze. Katalizátor nélkül a megvilágítás teljes ideje alatt a fenol átalakulása nem jelentős (~5 %). A leggyorsabb reakció a Degussa P25-ön figyelhető meg, ebben az esetben 60 perc után már nem detektálható fenol a mintában. A növekvő foszfátartalommal a fotoaktivitás lényegesen csökken. Az etanol gázfázisú fotooxidációjánál kiválóan bizonyult P-TiO₂/0.05 és P-TiO₂/0.10 katalizátorok a referenciával szemben jóval alulmaradnak. A P-TiO₂/0.01-en a fenol bomlás nagy kezdeti sebessége a reakció során jelentősen csökken.



59. ábra Fenol bomlás kinetikai görbéi (a) Degussa TiO₂; (b) P-TiO₂/0.01; (c) P-TiO₂/0.05; (d) P-TiO₂/0.10; (e) P-TiO₂/0.20; (f) P-TiO₂/0.30 katalizátorokon és (g) katalizátor nélkül

Az 60. ábrán a katalizátor szuszpenziók teljes széntartalma látható a megvilágítási idő függvényében. A kromatográfiai vizsgálatok szerint a Degussa P25-ön a leggyorsabb a teljes mineralizáció, 60 perc után szén csak nyomokban mutatható ki a megvilágított

szuszpenziókból. A funkcionizált minták közül, az aktívabb P-TiO₂/0.01-en a teljes széntartalom mindössze 67 %-a alakul át szén-dioxiddá 120 perc alatt. A nagyobb P/Ti arányú katalizátoroknál a konverzió ennél még kisebb, foszfáttartalomtól szinte függetlenül a TOC csak ~15 %-kal csökken a teljes reakcióidő alatt. Az adszorbeált fenol mennyiségét (n^s) és átalakulásának kezdeti sebességét (k), a 60 perc alatti teljes széntartalom változást (ΔTOC^{60p}) valamint a szerkezeti paramétereket a 7. táblázatban tüntettem fel.



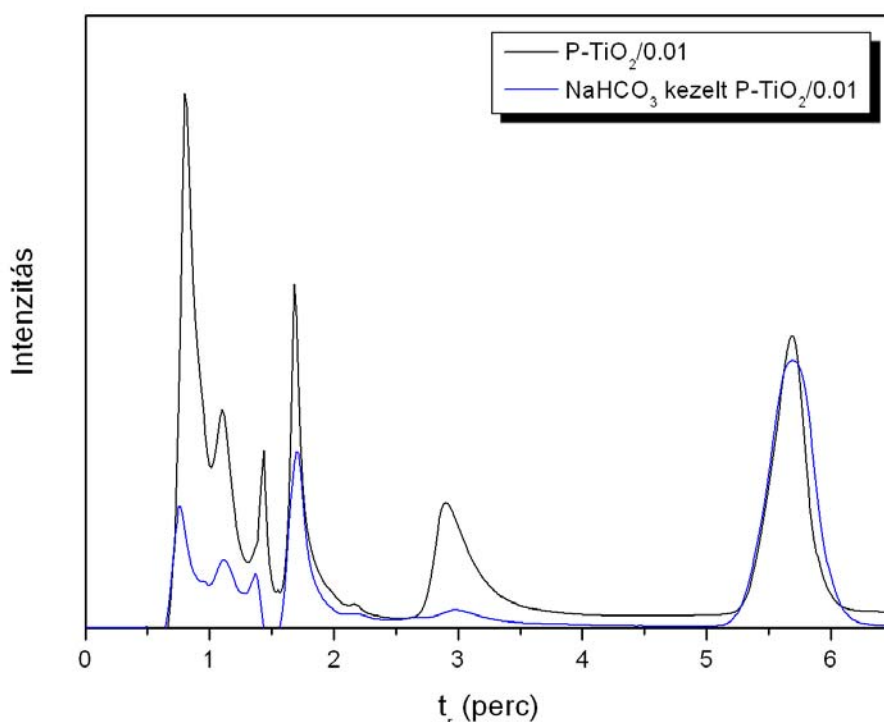
60. ábra A fenol teljes mineralizációja különböző foszfáttartalmú titán-dioxidokon

7. táblázat A fenol átalakulásának sebessége és a katalizátorok szerkezeti tulajdonságai

Minta neve	n^s (mmol g ⁻¹) x 10 ⁻²	k_{fenol} (mmol dm ⁻³ s ⁻¹) x 10 ⁻⁴	ΔTOC^{60p} (%)	Anatase/Rutile (m/m)%	a_{BET}^s (m ² g ⁻¹)
P-TiO ₂ /0.01	4,42	3,05	36	86 / 4	10
P-TiO ₂ /0.05	4,29	1,44	14	82 / 2	75
P-TiO ₂ /0.10	3,31	1,73	<5	75 / -	105
P-TiO ₂ /0.20	3,14	0,69	<5	66 / -	43
P-TiO ₂ /0.30	2,82	0,34	<5	54 / -	3
Degussa P25	6,59	3,25	95	87 / 13	51

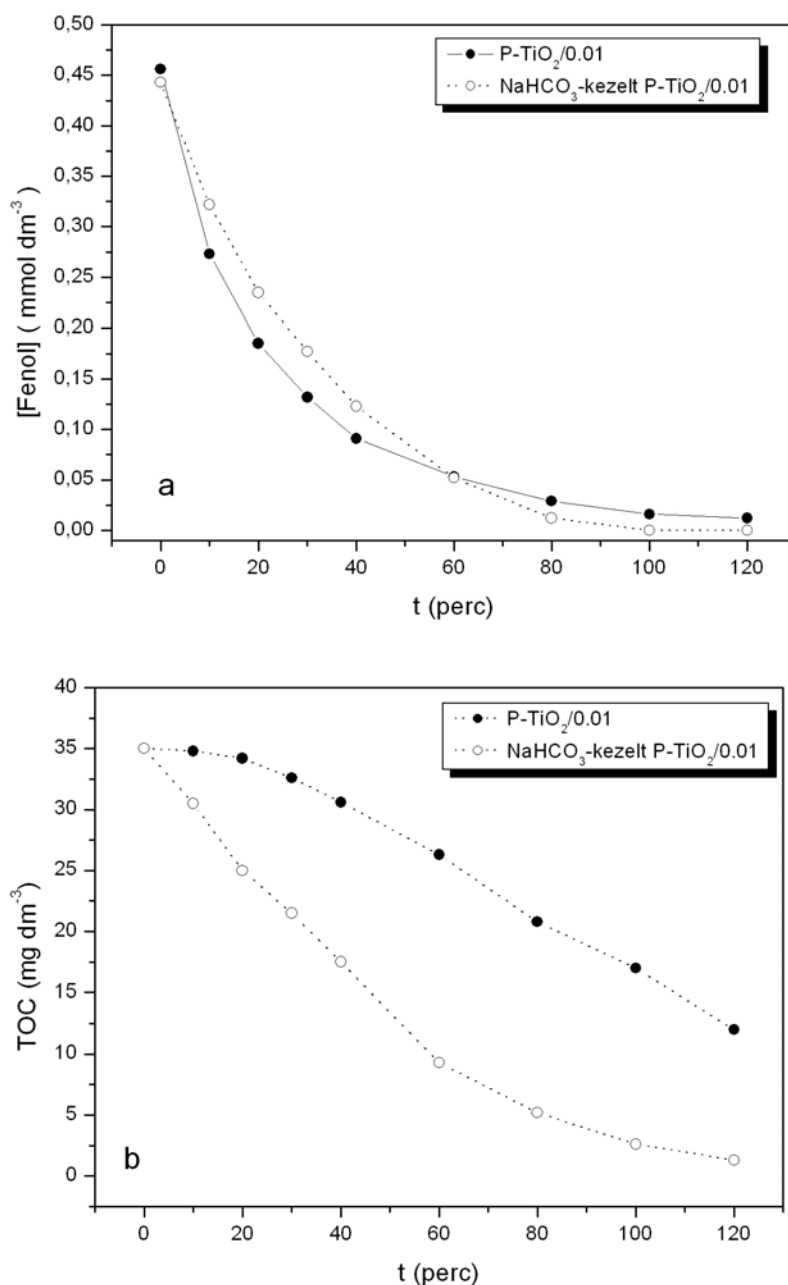
A 7. táblázatban összefoglalt adatokból látható, hogy n^s csökken a katalizátor foszfáttartalmának növelésével. Az n^s az 51 m² g⁻¹ fajlagos felületű Degussa P25-nél volt a legnagyobb, annak ellenére, hogy a P-TiO₂/0.10 fajlagos felülete 105 m² g⁻¹. A P-TiO₂/0.01-en a fenol bomlás kezdeti sebessége közelíti a referencia katalizátoron mért értéket, viszont a teljes széntartalom csökkenés szignifikánsan kisebb.

A NaHCO_3 -tal kezelt és kezeletlen $\text{P-TiO}_2/0.01$ között szignifikáns különbségek mutathatók ki, ha a reakció alatt rögzített kromatogramokat összevetjük (61. ábra). Amíg a fenol ($t_r=5,8$ perc) mennyisége azonos megvilágítási idők esetén alig tér el egymástól, addig a NaHCO_3 -tal kezelt katalizátorral jóval kevesebb köztitermék képződik.



61. A fotokatalizátor NaHCO_3 -os kezelésének hatása a fenol átalakulására ($\text{P-TiO}_2/0.01$; 40 perc megvilágítás)

A 62.a ábrán a fenolbomlás kinetikai görbéit hasonlíthatjuk össze. A kezelés hatására a fenol kezdeti sebessége $3,05 \times 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -ről $2,01 \times 10^{-4} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ -re csökkent annak ellenére, hogy a foszfát eltávolítását követően az adszorbeált fenol mennyisége nőtt ($4,42 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ -ről $5,68 \times 10^{-2} \text{ mmol g}^{-1}$ -ra). A TOC csökkenés jóval látványosabb a felületkezelést követően (62.b ábra). Amíg a TOC csökkenésében a kezeletlen $\text{P-TiO}_2/0.01$ -nél egy kis meredekségű indukciós szakasz figyelhető meg, addig a foszfát eltávolítása után a széntartalom 60 percig közel lineárisan csökken. A $\Delta\text{TOC}^{60\text{p}} = 75 \%$, ez a felületkezelés előtt mindössze 36 % volt.



62. ábra A (a) fenol koncentráció és a (b) teljes széntartalom változása P-TiO₂/0.01 hidrogén-karbonátos kezelése előtt és után

A foszfát szerepét P-TiO₂/0.05 katalizátoron szintén megvizsgáltam. Az eredmények megerősítették a P-TiO₂/0.01-nél tapasztaltakat. A foszfát felületi eltávolításával a fenol kezdeti bomlási sebessége csökken, viszont a teljes széntartalom-csökkenés szignifikánsan javul (8. táblázat).

8. táblázat A fotokatalitikus hatékonyság változása a felületi foszfát eltávolításával

Minta neve	k_{fenol} ($\text{mmol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$) $\times 10^{-4}$	$\Delta \text{TOC}^{60\text{p}}$ (%)
P-TiO ₂ /0.01	3,05	36
NaHCO ₃ -kezelt P-TiO ₂ /0.01	2,01	75
P-TiO ₂ /0.05	1,44	14
NaHCO ₃ -kezelt P-TiO ₂ /0.05	1,31	42

A fenol fotooxidációs sebessége szilárd/folyadék határfelületen a fotokatalizátorok anatózartalmától és a felület foszfáttartalmától érzékenyen függ. A magasabb anatózartalom – mint azt az etanol fotooxidációjánál is tapasztaltam – az átalakulás sebességét növeli. Ez még akkor is megfigyelhető, ha hevítéssel történő kristályosítás a fotokatalizátor fajlagos felületét csökkenti (kristályosság dominál). Az eredményeim szerint a TiO₂ felületén kötött foszfát gátolja a fenol teljes mineralizációját, a megvilágítás alatt jelentős mennyiségű köztitermék halmozódik fel. Az adszorbeált fenol mennyisége csökken a foszfáttartalom növelésével, viszont a felületi foszfát a töltésszeparációt elősegíti és így a fotogenerált töltéshordozók befogásával reaktív gyökök (foszfát, hidroxil) képződhetnek. Ezt az igazolta, hogy a fenol bomlás sebessége csökkent a felületi Ti-O-P kötések számának eltávolításával. A P-TiO₂ alkalmazásakor észlelt nagyobb mennyiségű köztitermék viszont arra utalt, hogy a foszfáttal funkcionizált TiO₂ felület a fenol átalakulására más reakció-utat nyit. Az irodalmi előzmények alapján azt feltételezem, hogy foszfát jelenlétében •OH-gyök addícióval, míg annak hiányában közvetlen töltésátmenettel indul a reakció.

Az S/G és a S/L határfelületen végzett fotokatalitikus kísérletek egyöntetűen azt mutatják, hogy a szubsztrátum degradációját a TiO₂·nH₂O funkcionizálása összetetten befolyásolja. A foszforsavas előkezelés hatással lesz a kalcinálás alatt a szerkezeti tulajdonságok (kristályosság, fajlagos felület) kialakulására, valamint a felület szorpciós tulajdonságaira. Az eredmények rávilágítanak arra is, hogy a fotodegradáció sebessége függ a szubsztrátum kémiai szerkezetétől ill. annak bomlási mechanizmusától (reakciót indító lépésétől).

5. Összefoglalás

Doktori értekezésem első részében foszfáttal módosított titán-dioxidok szol-gél szintézisét és szerkezetvizsgálatát tárgyaltam. A dolgozat második részében az előállított minták fotokatalitikus aktivitását szilárd/gáz és szilárd/folyadék határfelületen tanulmányoztam. A gázfázisú heterogén fotokatalízishez reaktort terveztem és kiépítettem egy olyan kísérleti elrendezést, amellyel a katalizátorok fotoaktivitása megbízhatóan összevethető és a szubsztrátum fotodegradációja időben követhető. Vizsgáltam, hogy az oxid felületmódosítása miként befolyásolja annak szerkezeti, fényelektromos és fotokatalitikus tulajdonságait. A munkám főbb eredményei a következő pontokban foglalhatók össze:

1. A foszfáttal módosított titán-dioxid (továbbiakban P-TiO₂) szintézise során titán(IV)-izopropoxidot hidrolizáltattam, majd a képződött titán-oxid-hidroxidot (TiO₂·nH₂O) foszforsavval reagáltattam. A reakció során foszfát specíeszek kemisorbeálódnak a TiO₂·nH₂O-n, melyek a kalcinált xerogél felületéről nátrium-hidrogén-karbonát oldattal eltávolíthatók.

2. A röntgen-fotoelektron spektroszkópiás (XPS) vizsgálatokból megállapítható, hogy a foszforsavas kezelés során a titán-dioxid felületi régiója – a kezelés során alkalmazott P/Ti aránytól függően, részben vagy egészben – titán-(IV)-foszfáttá alakul. A P-TiO₂ mintákban a foszfor mindig O–P környezetben fordult elő, P–Ti kötés nem volt kimutatható.

A kalcinált P-TiO₂ minták Ti és P mennyiségi analíziséből (ICP-AES) megállapítható, hogy a szintézis során alkalmazott foszforsav teljes mennyisége (P/Ti < 0,3 atomarányig) megkötődik a TiO₂·nH₂O felületén. Kimutattuk, hogy a kalcinált P-TiO₂ minták felületi régiója a tömbi fázishoz képest foszfátban lényegesen gazdagabb. A felületi felhalmozódás a növekvő P/Ti atomarányal csökkent.

3. A porminták röntgendiffrakciójából (XRD) megállapítottam, hogy az amorf TiO₂·nH₂O minták hevítése során, TiO₂·nH₂O → anatáz, és hőmérséklettől függően anatáz → rutil fázisátmenet játszódik le. A módosítatlan oxid minták hevítése során az anatáztartalom 500 °C-ig növekszik, majd 500-700 °C között az anatáz → rutil átalakulás miatt csökken.

A P-TiO₂ mintákban az amorf TiO₂·nH₂O → anatáz átalakulás a magasabb hőmérsékletek felé tolódik (tehát gátolt), így a minták 300-700 °C-os kalcinálása után még mindig tartalmaznak amorf fázist, ami amorf titán-oxid és amorf titán-foszfát keveréke. A P-TiO₂ mintákban az anatáz → rutil átalakulás 900 °C-ig szintén gátolt. A kristályosodás gátlásáért a funkcionizálás során az oxid felületén kialakuló Ti–O–P kötések a felelősek,

melyek a minták szerkezetét stabilizálhatják. A P-TiO₂ foszfáttartalmának növelésével az anatóztartalom lineárisan csökken, és a minta egyre nagyobb hányadát a titán(IV)-foszfát teszi ki. A P-TiO₂ mintákban még 900 °C-os kalcinálás után is az anatóz a jellemző fázis, amely mellett kristályos titán(IV)-foszfát (TiP₂O₇) is azonosítható.

4. A nitrogén-szorpciós vizsgálatokkal és kisszögű röntgenszórással kimutattam, hogy az oxid minták porozitását és fajlagos felületét azok foszfáttartalma és a kalcinálás hőmérséklete jelentősen befolyásolja. A 100 °C-on szárított amorf TiO₂·nH₂O fajlagos felülete 283 m² g⁻¹, amíg a funkcionizált titán-dioxidnak a felülete a foszfáttartalom növelésével akár az 523 m² g⁻¹-ot is elérheti. P-TiO₂ termikus stabilitása egy optimális foszfáttartalomig növekszik, majd P/Ti > 0,1 összetétel felett a nagy fajlagos felületű xerogélek szerkezete összeomlik, porozitásuk megszűnik.

5. Kimutattam, hogy az amorf TiO₂·nH₂O tiltott sáv szélessége (E_g) a funkcionizálással növekszik, kalcinálás után viszont csökken. Megállapítottam, hogy a hőkezelés során megfigyelt E_g csökkenéséért az anatóz krisztallitok méretének növekedése és az anatóz → rutil átalakulás felelős. Mivel a P-TiO₂ minták kristályosodása a hőkezelés során gátolt, így azok tiltott sáv szélessége a módosítatlan oxiddal szemben minden kalcinálási hőmérsékleten nagyobb.

Vizes közegű titán-dioxid szuszpenziók porlasztásával fésűszerű elektród-párokon vékonyrétegeket képeztem ($t = 2,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$), majd vizsgáltam azok fényelektromos vezetését. Megállapítottam, hogy a P-TiO₂ rétegek fényelektromos vezetése a foszfáttartalom növelésével szignifikánsan csökken, ami egyrészt a foszfáttartalom növelésével járó egyre kisebb részecskeméretből, másrészt, a töltéshordozók csapdázásából ered.

6. A funkcionizált minták fotokatalitikus hatékonyságát szilárd/gáz határfelületen etanol, míg szilárd/folyadék határfelületen fenol fotooxidációjában tanulmányoztam 25 °C hőmérsékleten. A modellvegyületek átalakulásának sebességét a felületen kötött foszfát összetetten befolyásolja. A funkcionizálás során alkalmazott P/Ti atomarány egyrészt meghatározza a kalcinálás alatt képződő fotoaktív anatóz mennyiségét, annak részecskeméretét ill. az oxid fajlagos felületét. Másrészt, a foszfát befolyásolja a katalizátoron adszorbeálódott szubsztrátum mennyiségét, valamint a fotogenerált töltéshordozók csapdázásával ill. azok rekombinációjának gátlásával elősegítheti a határfelületi töltéstranszfert.

A kalcinálással kristályosított P-TiO₂ fotokatalizátor alacsonyabb foszfáttartalomnál (P/Ti=0,01) magas anatóztartalommal de kis fajlagos felülettel rendelkezik. A foszfáttartalom

növelésével ($P/Ti = 0,05 - 0,10$) a fotokatalizátorok anatózartartalma ugyan csökken, azonban fajlagos felületük növekszik. A $P/Ti > 0,10$ felett mind a szubsztrátum adszorbeált mennyiségét meghatározó fajlagos felület, mind pedig, a fotoaktív anatózartalom jelentősen csökken. Ezekkel a megállapításokkal összhangban kimutattam, hogy a jól adszorbeálódó etanol fotooxidációja $P/Ti = 0,05 - 0,10$ összetételnél a legnagyobb sebességű.

7. Vizsgáltam, hogy a relatív kezdeti páratartalom (RH^i) miként befolyásolja az etanol átalakulásának sebességét. Kimutattam, hogy a víz jelenléte – $RH^i \sim 50\%$ felett – az adszorbeálódott etanol mennyiségét és a szubsztrátum fotooxidációjának sebességét egyaránt növeli a $P-TiO_2$ katalizátorokon. A víz jelenlétében a reakció fő köztermékének, az acetaldehydnek az átalakulása és a teljes mineralizáció sebessége szintén szignifikánsan növekszik.

Mivel a funkcionizált titán-dioxid minták szerkezeti paramétereit azok foszfáttartalma a szintézis során alapvetően befolyásolja, olyan további felületmódosítást alkalmaztam, mellyel a foszfátnak a szubsztrátum degradációjára gyakorolt hatása külön vizsgálható. Ennek során a $P-TiO_2$ fotokatalizátorok felületéről a foszfát specíeseket $NaHCO_3$ oldatos kezeléssel eltávolítottam. Megállapítottam, hogy a hidrogén-karbonátos kezelés után az adszorbeált etanol mennyisége növekszik, ennek ellenére a fotooxidáció sebessége szignifikánsan csökken. Ez a megfigyelés a fényelektromos vezetéssel összhangban azt igazolja, hogy a felületi foszfát, mint csapdahely, a töltéshordozók élettartamát növeli.

8. Az etanolhoz képest kevésbé jól adszorbeálódó fenol szilárd/folyadék határfelületű fotooxidációjánál a fotokatalizátor fajlagos felületével szemben annak anatózartartalma dominált. Mivel az anatózartalom a foszfáttartalommal közel lineárisan csökken, így a leghatékonyabb fotokatalizátornak a legkisebb ($P/Ti=0,01$) foszfáttartalmú $P-TiO_2$ bizonyult. A felületi-foszfát eltávolításával a katalizátoron adszorbeált fenol mennyisége növekszik, míg a fenol átalakulásának kezdeti sebessége csökken. Habár a foszfát jelenlétében a fenol kezdeti átalakulása gyorsabb, a fotooxidáció alatt köztermékek halmozódnak fel, melyből arra következtethetünk, hogy a reakció mechanizmusa $P-TiO_2$ és TiO_2 felületeken különbözik.

Eredményeim rámutatnak arra, hogy kolloidkémiai módszereket alkalmazva a szol-gél szintézis előnyeit kihasználva, viszonylag egyszerűen, alacsony költségek mellett nagyhatékonyságú fotokatalizátorok állíthatók elő. A szennyező anyagok fotodegradációjának sebessége azonban a szubsztrátum kémiai szerkezetétől ill. annak fotodegradációs mechanizmusától jelentősen függ. A felületi tulajdonságok módosítása a szorpciós és a fotokatalitikus tulajdonságokat alapvetően meghatározza.

6. Summary

The first part of the PhD thesis describes the synthesis of phosphate-modified titanium dioxides using the sol-gel method, followed by their structural characterization. In the second part the photocatalytic activity of these samples at solid/gas and solid/liquid interfaces is studied. I designed a reactor for gas-phase heterogeneous photocatalysis and built an experimental setup suitable for the reliable comparison of the photoactivities of various catalysts and for monitoring the photodegradation of the substrates. The effect of surface modification of titanium dioxide on its structural, photocatalytic and photoelectric properties was studied. The major findings of the present work may be summarized as follows:

1. Phosphate-modified titanium dioxide (P-TiO₂) was synthesized from titanium(IV) isopropoxide, which was hydrolyzed and the titanium oxide hydroxide (TiO₂·nH₂O) obtained was treated with phosphoric acid. In the course of synthesis, phosphate species are chemisorbed on TiO₂·nH₂O and can be removed from the surface of the calcined xerogel by washing with sodium hydrogen carbonate.

2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed that in the course of phosphoric acid treatment, the surface region of titanium dioxide was partially or entirely converted to titanium(IV) phosphate, depending on the P/Ti ratio applied. Phosphorus in the P-TiO₂ samples was always observed to be in O–P environment; no P–Ti bonds were detectable.

Quantitative analysis for Ti and P (ICP-AES) in the calcined P-TiO₂ samples demonstrates that, up to an atomic ratio of P/Ti < 0.3, the full amount of phosphoric acid added during synthesis is adsorbed on the surface of TiO₂·nH₂O. It was established that the surface region of calcined P-TiO₂ samples was considerably enriched in phosphate as compared to the bulk phase. The 1.7-5.4 fold surface accumulation measured in the samples calcined at 700 °C decreased with increasing P/Ti atomic ratio.

3. X-ray diffraction (XRD) showed that, upon heating the amorphous TiO₂·nH₂O samples, a TiO₂·nH₂O → anatase transformation and, depending on the temperature, an anatase → rutile phase transformation took place. In the course of calcination of unmodified samples the anatase content increases up to 500 °C and then decreases in the range of 500-700 °C due to the anatase → rutile transformation.

In P-TiO₂ samples the amorphous TiO₂·nH₂O → anatase transformation is shifted towards higher temperatures. Thus, after calcination at 300-700 °C the samples still contain amorphous material, which consists of a mixture of titanium oxide and titanium phosphate

phases. The anatase $\rightarrow$ rutile transformation is also inhibited in P-TiO₂ samples up to 900 °C. Inhibition of crystallization is due to Ti–O–P bonds forming on the surface of the oxide in the course of functionalization; these bonds may stabilize the structure of the samples. The anatase content decreases in a linear fashion by increasing the phosphate content of P-TiO₂. Even after calcination at 900 °C the characteristic phase in P-TiO₂ samples is, accompanied by detectable amounts of crystalline titanium(IV) phosphate (TiP₂O₇).

4. It was shown by nitrogen sorption experiments and small angle X-ray scattering that the porosity and the specific surface area of the oxide samples were significantly affected by the calcination temperature. The specific surface area of amorphous TiO₂·nH₂O dried at 100 °C is 283 m² g⁻¹, whereas the surface of functionalized titanium dioxide can be increased up to 523 m² g⁻¹ by increasing the phosphate content. The thermal stability of P-TiO₂ increases up to the phosphate content of P/Ti=0.1. At atomic ratios of P/Ti >0.1 the structure of xerogels with large specific surface areas collapses and they become non-porous.

5. It was demonstrated that the band gap energy (E_g) of amorphous TiO₂·nH₂O increased with phosphate modification but decreased after calcination. It was shown that the decrease in E_g observed in the course of calcination is due to an increase in the size of anatase crystallites and to the anatase $\rightarrow$ rutile phase transformation. Since crystallization of the P-TiO₂ samples is inhibited during calcination, their E_g is higher than that of the unmodified oxide at all calcination temperatures.

The titania thin layers ($t = 2.8 \pm 0.2 \mu\text{m}$) on interdigitated electrode were prepared by spray coating method. It was found that the photoconductivity of P-TiO₂ films significantly decreased with increasing phosphate content, which is due to (i) the progressive decrease of particle size upon increasing phosphate content and (ii) the trapping of the photogenerated charge carriers by phosphate species.

6. The photocatalytic activity of P-TiO₂ was studied at the solid/gas and solid/liquid interfaces using ethanol and phenol, respectively. It was found that the surface-bound phosphate affects the photocatalytic degradation of model compounds. First, the P/Ti atomic ratio determines the amount, and the crystallite size of photoactive anatase and the specific surface area of solid formed during calcination. Furthermore, phosphate species affect also the amount of substrate adsorbed on the catalyst and may promote charge transfer at the interface by trapping photogenerated charge carriers and inhibiting their recombination.

At relatively low phosphate contents (P/Ti = 0.01) the calcined P-TiO₂ photocatalyst has a high anatase content but a low specific surface area. When the phosphate content is

increased ($P/Ti = 0.05-0.10$), the anatase content of photocatalysts decreases, while their specific surface area increases. At phosphate contents over $P/Ti > 0.10$ both the specific surface area and photoactive anatase content decrease significantly. In accordance with these statements, it was shown that the photooxidation rate of the readily adsorbed ethanol molecules is the highest at a composition of $P/Ti = 0.05-0.10$.

7. The effect of water on the rate of ethanol degradation was also studied. It was established that water at initial relative humidities (RH^i) over $RH^i \sim 50\%$ significantly increased the amount of ethanol adsorbed as well as the rate of photooxidation on $P-TiO_2$ catalysts. In the presence of water, both the conversion of acetaldehyde, which is the main intermediate of the reaction, and the rate of complete mineralization increase significantly.

Phosphate species could be removed from the surface of $P-TiO_2$ photocatalysts by treatment with $NaHCO_3$ solution. It was revealed that the amount of adsorbed ethanol increased after the elimination of phosphate. However, the rate of photooxidation decreased significantly. This observation, in agreement with photoconductivity, confirms that the surface phosphate species act as a trap, increasing the life time of charge carriers.

8. In the case of the photooxidation of phenol (at solid/liquid interface), which adsorbs less readily than ethanol, the anatase content of the photocatalyst dominates over specific surface area. Since the amount of anatase decreases with phosphate content, the $P-TiO_2$ sample with the lowest phosphate content ($P/Ti=0.01$) is the most efficient photocatalyst. After removal of surface phosphate species the amount of phenol adsorbed on the catalyst surface increases without a concomitant increase in the initial rate of phenol degradation. This suggests that the charge separation is enhanced by phosphate. However, smaller amounts of intermediates are formed after phosphate removal, implying that the mechanism of the photodegradation of phenol is different on TiO_2 and $P-TiO_2$ surface.

The present results point out that the application of colloid chemical methods and the exploitation of the advantages of sol-gel synthesis allow simple and cost-effective preparation of highly efficient photocatalysts. The photodegradation rate of pollutants, however, is highly dependent on their chemical structure and their photodegradation mechanism. Modification of the surface properties has a fundamental effect on the sorption and photocatalytic properties of the catalyst.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is köszönetemet fejezem ki témavezetőmnek, Dékány Imre akadémikus úrnak, aki munkám során hasznos tanácsokkal látott el és lehetővé tette számomra, hogy konferenciákra eljutva és külföldi kutatócsoportok munkájába bekapcsolódva további szakmai tapasztalatokat szerezhsek.

Köszönet illeti Ráczné Kuhn Klárát és Ménesi Juditot gyakorlati munkában nyújtott segítségükért, valamint az SZTE Kolloidkémiai Tanszék valamennyi munkatársát, akik munkám sikeréhez hozzájárultak.

Köszönetemet szeretném kifejezni Etienne Vansant, Peggie Cool professzoroknak és Dr. Vera Meynennek az értékes szakmai diszkusszióért és a gyümölcsöző együttműködésért.

Ezúton mondok köszönetet Prof. Bertóti Imrének és Dr. Oszkó Albertnek az XPS mérések kivitelezéséért és az értékelés során nyújtott segítségükért. Köszönet illeti meg Dr. Galbács Gábort az ICP-AES mérésekért és Dr. Kukovec Ákost a SEM felvételekért.

Köszönöm továbbá Nánai László professzor úrnak hasznos szakmai tanácsait, a közös munkát és az eredményes együttműködést.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Szántó Zoltánnak és csapatának, valamint Asbóth Csabának, hogy a kísérleteimhez szükséges eszközöket precízen elkészítették.

Külön köszönettel tartozom feleségemnek és kislányomnak valamint szüleimnek, hogy munkámhoz szilárd háttérrel biztosítottak és mindvégig szeretettel vettek körül.

Végül köszönöm a Deák Ferenc ösztöndíj kuratóriumának támogatását.

Irodalomjegyzék

- ¹ G. Armstrong, A.R. Armstrong, J. Canales, P.G. Bruce; *Chem. Commun.* (2005) 2454.
- ² P.Y. Simons, F. Dachille; *Acta Cryst.* 23 (1967) 334.
- ³ M. Latroche, L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux; *J. Solid State Chem.* 81 (1989) 78.
- ⁴ J.C. Jamieson, B. Olinger; *American Mineralogist* 54 (1969) 1447.
- ⁵ O. Carp, C.L. Huisman, A.Reller; *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33.
- ⁶ F.J.Parker; *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 929.
- ⁷ M.L. Frank, M.D. Fulkerson, B.R. Patton, P.K. Dutta; *Sensors Actuators B* 87 (2002) 471.
- ⁸ K.J. Hadjiivanov, D.G. Kissurski; *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 61.
- ⁹ M.S. Went, J.A.Reimer; *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 5768.
- ¹⁰ F. Boccuzzi, A. Chiorino, M. Manzoli, D. Andreeva, T. Tabakowa, L. Ilieva, et al.; *Catal. Today* 75 (2002) 169.
- ¹¹ J. Li, G. Jacobs, T. Res, B.H. Davis; *Appl. Catal. A:* 233 (2002) 255.
- ¹² S.W. Chun, J.Y. Jang, D.W. Park, H.C. Woo, J.S. Chung; *Appl. Catal. B:* 16 (1998) 235.
- ¹³ Horváth Attila Szervetlen Fotokémia. 1998, Veszprémi Egyetemi Kiadó.
- ¹⁴ D.Wöhrle, D.Meissner; *Adv. Mater.* 3 (1991) 129.
- ¹⁵ M. Grätzel; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 4 (1999) 314.
- ¹⁶ B. O'Regan, M. Grätzel; *Nature* 353 (1991) 737.
- ¹⁷ R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura; *Nature* 388 (1997) 431.
- ¹⁸ A. Nakajima, S.I. Koizumi, T. Watanabe, K. Hashimoto; *J. Photochem. Photobiol. A* 146 (2001) 129.
- ¹⁹ J.C. Yu, J. Yu, W. Ho, J. Zhao. *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 331.
- ²⁰ A. Fujishima, K. Honda; *Nature* 238 (1972) 37.
- ²¹ S.U. Khan, M. Al-Shahry, Jr W.B. Ingler; *Science* 297 (2002) 2243.
- ²² N.R. Dhar, E.V. Sechacharyabu, S.K. Mukeji; *Ann. Agron.* 11 (1941) 83.
- ²³ O. Rusina, A. Eremenko, G. Frank, H.P. Strunk, H. Kisch; *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 3993.
- ²⁴ K. Hoshino, M. Inui, T. Kitamura, H. Kokado; *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 2509.
- ²⁵ T.V. Nguyen, J.C.S. Wu; *Appl. Catal. A:* 335 (2008) 112.
- ²⁶ C.C. Lo, C.-H. Hung, C.-S. Yuan, J.-F. Wu; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 1765.
- ²⁷ D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy; *J. Nanoparticle Research* 1(1999) 439.
- ²⁸ A. Mills, S. Le Hunte; *J. Photochem. Photobiol. A:* 108 (1997) 1.
- ²⁹ J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, X. Zhao; *J. Mol. Catal. A* 253 (2006) 112.
- ³⁰ R.M. Alberci, W.F. Jardim; *Appl. Catal. B* 14 (1997) 55.
- ³¹ A. Bianco Prevot, M. Vincenti, A. Banciotto, E. Pramauro; *Appl. Catal. B* 22 (1999) 149.
- ³² N. Serpone, I. Texier, A.V. Emeline, P. Pichat, H. Hidaka, J. Zhao; *J. Photochem. Photobiol. A* 136 (2000) 145.
- ³³ E. Vuilliet, C. Emmelin, J.M. Chovelon, C. Guillard, J.M. Hermann; *Appl. Catal. B* 38 (2002) 127.
- ³⁴ I.K. Konstantinou, T.M. Sakellarides, T.A. Albanis; *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 398.
- ³⁵ I. Izumi, W.W. Dunn, K.O. Wilbourn, F.R.F. Fan, A.J. Bard; *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3207.
- ³⁶ M.A. Fox, M.T. Dulay; *Chem. Rev.* 95(1993) 54.
- ³⁷ J. Arana, E. Tello-Rendón, J.M. Dona Rodríguez, J.A. Herrera-Melián, O. González Díaz, J. Pérez Pena; *Appl. Catal. B* 30 (2001) 1.
- ³⁸ I. Ilisz, Zs. László, A. Dombi; *Appl. Catal. A* 180 (1999) 25.

- ³⁹ I. Ilisz, Zs. László, A. Dombi; *Appl. Catal. A* 180 (1999) 35.
- ⁴⁰ A. Ortiz-Gomez, B. Serrano-Rosales, M. Salaices, H. de Lasa; *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 7394
- ⁴¹ M.R. Nimlos, E.J. Wolfrum, M. L. Brewer, J.A. Fennell, G. Bintner; *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 3102.
- ⁴² M.L. Sauer, D. Ollis; *J. Catal.* 158 (1996) 570.
- ⁴³ D.S. Muggli, J.T. McCue, J. L. Falconer; *J. Catal.* 173 (1998) 470.
- ⁴⁴ D.S. Muggli, K.H. Lowery, J.L. Falconer; *J. Catal.* 180 (1998) 111.
- ⁴⁵ A.V. Vorontsov, V.P. Dubovitskaya; *J. Catal.* 221 (2004) 102.
- ⁴⁶ J.M. Coronado, S. Kataoka, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson; *J. Catal.* 219 (2003) 219.
- ⁴⁷ M. Kaise, H. Nagai, K. Tokuhashi, S. Kondo, S. Nimura, O. Kikuchi; *Langmuir* 10 (1994) 1345.
- ⁴⁸ O.I. Micic, Y. Zhang, K.R. Cromack, A.D. Trifunac, M.C. Thurnauer; *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 13284.
- ⁴⁹ J. Araña, J.M. Doña-Rodríguez, O. González-Díaz, E. Tello Rendón, J.A. Herrera Melián, G. Colón, J.A. Navío, J. Pérez Peña; *J. Mol. Catal. A* 215 (2004) 153.
- ⁵⁰ S. Yamazaki, S. Tanaka, H. Tsukamoto; *J Photochem. Photobiol. A* 121 (1999) 55.
- ⁵¹ E. Piera, J.A. Ayllón, X. Doménech, J. Peral; *Catal. Today* 76 (2002) 259.
- ⁵² M. Hegedüs, A. Dombi; *Appl. Catal. B* 53 (2004) 141.
- ⁵³ H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki; *Appl. Catal. B* 38 (2002) 215.
- ⁵⁴ H. Einaga, T. Ibusuki, S. Futamura; *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 285.
- ⁵⁵ G. Marta, S. Coluccia, L. Marchese, V. Augugliaro, V. Loddo, L. Palmisano; *Catal. Today* 53 (1999) 695.
- ⁵⁶ S.B. Kim, H.T. Hwang, S.C.Hong; *Chemosphere* 48 (2002) 437.
- ⁵⁷ J.M. Coronado, M.E. Zorn, I. Tejedor-Tejedor, M.A. Anderson; *Appl. Catal. B* 43 (2003) 329.
- ⁵⁸ M. El-Maazawi, A.N. Finken, A.B. Nair, V.H. Grassian; *J. Catal.* 191 (2000) 138.
- ⁵⁹ A.M. Eppler, I.M. Ballard, J. Nelson; *Physica E* 14 (2002) 197.
- ⁶⁰ S. Mishra, C. Ghanshyama, N. Ram, R.P. Bajpai, R.K. Bedi; *Sensors and Actuators B* 97 (2004) 387.
- ⁶¹ C.N. Rusu, Jr. J.T. Yates; *Langmuir* 13 (1997) 4311.
- ⁶² N. Golego, S.A. Studenikin, M. Cocivera; *Phys. Rev. B* 61 (2000) 8262.
- ⁶³ D.C. Cronmeyer; *Phys. Rev.* 113 (1959) 1222
- ⁶⁴ J. Nelson, A.M. Eppler, I.M. Ballard; *J. Photochem. Photobiol. A* 148 (2002) 25.
- ⁶⁵ A. Brajsa, K. Szaniawska, R.J. Barczynski, L. Murawski, B. Koscielska, A. Vomvas, K. Pomoni; *Optical Materials* 26 (2004) 151.
- ⁶⁶ K. Pomoni, A. Vovas, Chr. Trapalis; *Thin Solid Films* 479 (2005) 160.
- ⁶⁷ Q. Wu, D. Li, Y. Hou, L. Wu, X. Fu, X. Wang; *Materials Chemistry and Physics* 102 (2007) 53.
- ⁶⁸ B. Ohtani, Y. Ogawa, S.I. Nishimoto; *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3746.
- ⁶⁹ A.L. Linsbigler, G.Q. Lu, Jr. J.T. Yates; *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
- ⁷⁰ K. Tanaka, M.F.V. Capule, T. Hisanaga; *Chem. Phys. Lett.* 187 (1991) 73.
- ⁷¹ X. Deng, Y. Yue, Z. Gao; *Appl. Catal. B* 39 (2002) 135.
- ⁷² R.I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J.L. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley; *J. Solid State Chem.* 92 (1991) 178.
- ⁷³ T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura; *J. Catal.* 203 (2001) 82.
- ⁷⁴ H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, A. Larbot; *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1457.
- ⁷⁵ M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa; *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4305.
- ⁷⁶ K. R. Madhusudan, C.V.R. Gopal, S.V. Manorana; *J. Solid State Chem.* 158 (2001) 180.

- ⁷⁷ H. Gerischer; *Electrochim Acta* 40 (1995) 1277.
- ⁷⁸ N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, E. Pelizzetti; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16655.
- ⁷⁹ D.W. Bahnemann, S.N. Kholuiskaya, R. Dillert, A.I. Kulak, A.I. Kokorin; *Appl. Catal. B* 36 (2002) 161.
- ⁸⁰ M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann; *Chem. Rev.* 95 (1995) 69.
- ⁸¹ T.H. Tran, A.Y. Nosaka, Y. Nosaka; *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25525.
- ⁸² H. Gerischer, A. Heller; *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 113.
- ⁸³ M. Wei, J.M. Hermann, P. Pichat; *Catal. Lett.* 3 (1989) 73.
- ⁸⁴ A. Scalfani, M.N. Mozzanega, P. Pichat; *J. Photochem. Photobiol. A* 59 (1991) 181.
- ⁸⁵ H. Kim, D.W. Park, H.C. Woo, J.S. Chung; *Appl. Catal. B* 19 (1998) 233.
- ⁸⁶ P.V. Kamat, M.A. Fox; *Chem. Phys. Lett.* 102 (1983) 379.
- ⁸⁷ P.V. Kamat; *Chem. Rev.* 93 (1993) 267.
- ⁸⁸ F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti; *Appl. Catal. B* 15 (1998) 147.
- ⁸⁹ N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka; *J. Photochem. Photobiol. A* 85 (1995) 247.
- ⁹⁰ K.Y. Song, M.K. Park, Y.T. Known, H.W. Lee, W.J. Chung, W.I. Lee; *Chem. Mater.* 13 (2001) 2349.
- ⁹¹ S.G. Yang, X. Quan, X.Y. Li, Y.Z. Liu, S. Chen, G.H. Chen; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 659.
- ⁹² I. Bedja, P.V. Kamat; *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9182.
- ⁹³ N.N. Greenwood, A. Earnshaw. *Az elemek kémiája*. Nemzeti Tankönyvkiadó 1997
- ⁹⁴ L.L. Hench, J.K. West; *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- ⁹⁵ G. Oskam, A. Nellore, R. L. Penn, P. C. Searson; *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 1734.
- ⁹⁶ H. Okudera, Y. Yokogawa; *Thin Solid Films* 423 (2003) 119.
- ⁹⁷ Y.F. Chen, C.Y. Lee, M.Y. Yeng, H.T. Chiu; *J. Crystal Growth* 247 (2003) 363.
- ⁹⁸ Y.M. Lin, Y.H. Tseng, J.H. Huang, C.C. Chao, C.C. Chen, I. Wang; *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1616.
- ⁹⁹ S. Sivakumar, P. Krishna Pillai, P. Mukundan, K.G.K. Warrier; *Materials Letters* 57 (2002) 330.
- ¹⁰⁰ C. Guillard, B. Beaugiraud, C. Dutriez, J.M. Herrmann, H. Jaffrezic, N. Jaffrezic-Renault; *J. Catal. B* 39 (2002) 331.
- ¹⁰¹ J. Livage, M. Henry, C. Sanchez; *Progress in Solid State Chemistry* 18 (1988) 259.
- ¹⁰² V. Samuela, R. Pasricha, V. Ravic; *Ceramics International* 31 (2005) 555.
- ¹⁰³ S. Yang, Y. Liu, Y. Guo, J. Zhao, H. Xu, Z. Wang; *Materials Chemistry and Physics* 77 (2003) 501.
- ¹⁰⁴ J.N. Nian, H. Teng; *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 4193.
- ¹⁰⁵ S.T. Aruna, S. Tirosh, A. Zaban; *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 2388.
- ¹⁰⁶ D.M. Antonelli, J.Y. Ying; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 2014.
- ¹⁰⁷ V.F. Stone, R.J. Davis; *Chem. Mater.* 10 (1998) 1468.
- ¹⁰⁸ P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B. Chmelka, G.D. Stucky; *Nature* 396 (1998) 152.
- ¹⁰⁹ M. Meyer, C. Wallberg, K. Kurihara, J. H. Fendler; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 90.
- ¹¹⁰ M.S. Lee, S.S. Park, G.D. Lee, C.S. Ju, S.S. Hong; *Catal. Today* 101 (2005) 283.
- ¹¹¹ V. Chhabra, V. Pillai, B.K. Mishra, A. Morrone, D.O. Shah; *Langmuir* 11 (1995) 3307.
- ¹¹² K.T. Lim, H.S. Hwang, W. Ryoo, K.P. Johnson; *Langmuir* 20 (2004) 2466.
- ¹¹³ N. Nagaveni, M.S. Hegde, N. Ravishankar, G.N. Subbanna, G. Madras; *Langmuir* 20 (2004) 2900.
- ¹¹⁴ C. Natarajan, G. Nogami; *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 1547.

- ¹¹⁵ S. Mathur, P. Kuhn; *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 807.
- ¹¹⁶ P. Zeman, S. Takabayashi; *Thin Solid Films* 433 (2003) 57.
- ¹¹⁷ H. Chang, S.J. Kim, H.D. Jang, J.W. Choi; *Colloids and Surfaces A* 313 (2008) 282.
- ¹¹⁸ F. Benoit-Marquié, M.T. Boisdon, A.M. Braun, E. Oliveros, M.T. Maurette; *J. Photochem. Photobiol. A*: 132 (2000) 225.
- ¹¹⁹ Y. Iguchi, H. Ichiiura, T. Kitaoka, H. Tanaka; *Chemosphere* 53 (2003) 1193.
- ¹²⁰ K. Tennakone, I.R.M. Kottegoda; *J. Photochem. Photobiol. A* 93 (1996) 79.
- ¹²¹ N.B. Jackson, C.M. Wang, Z. Luo, J. Schwitzgebel, J.G. Ekerdt, L.R. Brock; *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3660.
- ¹²² M.C. Lu, G.D. Roam, J.N. Chen, C.P. Huang; *J. Photochem. Photobiol. A* 76 (1993) 103.
- ¹²³ A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipé, J.M. Hermann; *Appl. Catal.* 7 (1995) 49.
- ¹²⁴ K. Tennakone, C.T.K. Tilakaratne, I.R.M. Kottegoda; *J. Photochem. Photobiol. A* 87 (1995) 177.
- ¹²⁵ K. Mogyorósi, I. Dékány, J.H. Fendler; *Langmuir* 19 (2003) 2938.
- ¹²⁶ R. Kun, M. Szekeres, I. Dékány; *Appl. Catal. B*: 68 (2006) 49.
- ¹²⁷ K. Mogyorósi, A. Farkas, I. Dékány; *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3618.
- ¹²⁸ N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama; *J. Catal.* 177(1998) 240.
- ¹²⁹ S. Sampath, H. Uchida, H. Yoneyama; *J. Catal.* 149 (1994) 189.
- ¹³⁰ J. Sabate, M.A. Anderson, M.A. Aguado; *J. Mol. Catal.* 71 (1992) 57.
- ¹³¹ W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann; *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669.
- ¹³² N. Serpone, D. Lawless, J. Disdier, J.M. Hermann; *Langmuir* 10 (1994) 643.
- ¹³³ K. Wilke, H.D. Breuer; *J. Photochem. Photobiol. A* 121 (1999) 49.
- ¹³⁴ R. Asachi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga; *Science* 293 (2001) 269.
- ¹³⁵ T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai; *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 454.
- ¹³⁶ J. Zhu, W. Zheng, B. He; *J. Mol. Catal. A* 216 (2004) 35.
- ¹³⁷ L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello; *J. Phys. Chem.* 95 (1988) 6710.
- ¹³⁸ P. Yang, C. Lu, N. Hua, Y. Du; *Materials Letters* 57 (2002) 794.
- ¹³⁹ A.W. Xu, Y. Gao, H.Q. Xu; *J. Catal.* 207 (2002) 151.
- ¹⁴⁰ M. Anpo, M. Takeuchi, K. Ikeue, S. Dohshi; *Curr. Opin. Solid State & Mater. Sci.* 6 (2002) 381.
- ¹⁴¹ M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsukoa, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh, N. Iwamoto; *Catal. Lett.* 67 (2000) 135.
- ¹⁴² N.Y. Al-Salim, S. Abagshaw, A. Bittar, T. Kemmett, A.J. McQuilla, A.M. Mills; *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2358.
- ¹⁴³ L. Zang, C. Lange, W.F. Maier, I. Abraham, S. Storck, H. Kisch; *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10765.
- ¹⁴⁴ E. Ukaji, T. Furusawa, M. Sato, N. Suzuki; *Applied Surface Science* 254 (2007) 563.
- ¹⁴⁵ H. Liu, H.T. Ma, X.Z. Li, W.Z. Li, M. Wu, X.H. Bao; *Chemosphere* 50 (2003) 39.
- ¹⁴⁶ O. d'Hennezel, P. Pichat, D.F. Ollis; *J. Photochem. Photobiol. A* 118 (1998) 197.
- ¹⁴⁷ M.M. Lewandowski, D.F. Ollis; *J. Catal.* 217 (2003) 38.
- ¹⁴⁸ J.C. Yu, J.G. Yu, W.K. Ho, Z.T. Jiang, L.Z. Zhang; *Chem. Mater.* 14 (2002) 3808.
- ¹⁴⁹ H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, Y. Yan; *Chem. Mater.* 16 (2004) 846.
- ¹⁵⁰ T. Jin, T. Yamaguchi, K. Tanabe; *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4794.
- ¹⁵¹ O. Saur, M. Bensitel, A.B. Mohammed Saad, J.C. Lavalley, C.P. Tripp, B.A. Morrow; *J. Catal.* 99 (1986) 104.
- ¹⁵² K.M. Parida, M. Acharya, S.K. Samantaraya, T. Mishra; *J. Coll. Interface Sci.* 27 (1999) 388.
- ¹⁵³ S.K. Samantaray, K.M. Parida; *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 1835.

-
- ¹⁵⁴ E. Oritz-Islas, T. López, R. Gomez, J. Navarrete; *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 37 (2006) 165.
- ¹⁵⁵ M. Abdullah, G.K.C. Low, R.W. Matthews; *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6820.
- ¹⁵⁶ P. Connor, A. McQuillan, *Langmuir* 15 (1999) 2916.
- ¹⁵⁷ W. Gong; *Int. J. Miner. Process.* 63 (2001) 147.
- ¹⁵⁸ A. Micheltmore, W. Gong, P. Jenkins, J. Ralston; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 2985.
- ¹⁵⁹ J.C. Yu, L. Zhang, Z. Zheng, J. Zhao; *Chem. Mater.* 2003, 15, 2280.
- ¹⁶⁰ G. Colón, J.M. Sanchez-Espana, M.C. Hidalgo, J.A. Navío; *J. Photochem. Photobiol. A* 179 (2006) 20.
- ¹⁶¹ Z.C. Wang, H.F. Shui; *J. Mol. Catal. A* 263 (2006) 20.
- ¹⁶² H.F. Yu. *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 600.
- ¹⁶³ L. Lin, W. Lin, J.L. Xie, Y.X. Zhu, B.Y. Zhao, Y.C. Xie; *Appl. Catal. B* 75 (2007) 52.
- ¹⁶⁴ L. Lin, W. Lin, J.L. Xie, Y.X. Zhu, B.Y. Zhao, Y.C. Xie; *Appl. Catal. B*: 76 (2007) 196.
- ¹⁶⁵ L. Kőrösi, Sz. Papp, I. Bertóti, I. Dékány. *Chem. Mater.* 19 (2007) 4811.
- ¹⁶⁶ M. C. Zaretsky, L. Mouyad, J.R. Melcher. *IEEE Trans. Electr. Insul.* 23 (1988) 897.
- ¹⁶⁷ V. F. Lvovich, C.C. Liu, M.F. Smiechowski. *Sensors and Actuators B* 119 (2006) 490.
- ¹⁶⁸ Alapi Tünde. SZTE TTIK Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék. Doktori értekezés (2007)
- ¹⁶⁹ S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari; *J. Mater Process. Technol.* 189 (2007) 296.
- ¹⁷⁰ A. A.S. Alfaya, Y. Gushikem,; S.C. de Castro; *Chem. Mater.* 10 (1998) 909.
- ¹⁷¹ L. Kőrösi, A. Oszkó, G. Galbács, A. Richardt, V. Zöllmer I. Dékány; *Appl. Catal. B* 77 (2007) 175.
- ¹⁷² T. Hyodo, S. Abe, Y. Shimizu, M. Egashira; *Sensors and Actuators B* 93 (2003) 590.
- ¹⁷³ C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe; *Chem. Lett.* 1990 (1990) 441.