

Bizmut-oxohalogenidek előállítása, vizsgálata és alkalmazhatóságuk látható fényben aktív fotokatalizátorként

Ph. D. értekezés

Bárdos Enikő

Témavezetők:

Dr. Hernádi Klára

egyetemi tanár

Dr. Pap Zsolt

tudományos munkatárs

Szegedi Tudományegyetem

Környezettudományi Doktori Iskola



2020

Tartalom

Rövidítések jegyzéke.....	4
Ábrák jegyzéke.....	5
Táblázatok jegyzéke.....	9
1. Bevezetés.....	10
2. Irodalmi áttekintés.....	11
2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	12
2.2. Heterogén fotokatalízis	13
2.3. Bizmut-oxihalogenidek (BiOX).....	16
2.4. A szintézis hőmérsékletének és idejének hatása a félvezetők tulajdonságaira	18
2.5. Az adalékanyagok hatása a szintézis során a félvezetők tulajdonságaira	20
2.5.1. Bizmut-oxoklorid (BiOCl)	22
2.5.2. Bizmut-oxobromid (BiOBr).....	22
2.5.3. Bizmut-oxojodid (BiOI).....	23
2.6. Ökotoxikológia.....	23
3. Célkitűzés.....	28
4. Kísérleti rész.....	29
4.1. Felhasznált anyagok	29
4.2. Módszerek	29
4.2.1. A bizmut-oxohalogenidek előállítása.....	29
4.2.2. Anyagvizsgálati módszerek.....	30
4.2.3. Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata	31
4.2.4. Ökotoxikológiai vizsgálatok	32
5. Eredmények, kiértékelés	36
5.1. A kristályosítási idő és hőmérséklet hatása a bizmut oxohalogenidek szerkezetére és fotokatalitikus aktivitására	36
5.1.1. Morfológiai vizsgálatok	36
5.1.2. Röntgendiffrakciós mérések és fajlagos felület meghatározása.....	39
5.1.3. Tiltottsáv szélesség meghatározása	41

5.1.4. Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata metilnarancs és rodamin B színezékek bontása során	42
5.1.5. A bomlási mechanizmus és a közttermékek vizsgálata	45
5.2. Adalékanyagok hatása a bizmut oxohalogenidek (BiOX) szerkezetére, morfológiájára és fotokatalitikus hatékonyságára	49
5.2.1. Röntgendiffrakciós mérések, és fajlagos felület meghatározás	49
5.2.2. Morfológiai vizsgálat	55
5.2.3. Tiltottsáv szélesség meghatározás	61
5.2.4. A BiOCl fotokatalitikus aktivitása fenol és RhB bontásában	66
5.2.5. A fotokatalitikus hatékonyság és a szerkezet közti összefüggések vizsgálata az adalékanyagok jelenlétében kristályosított BiOCl esetén	69
5.2.6. A BiOBr fotokatalitikus aktivitása rodamin B színezék bontásában	73
5.2.7. A fotokatalitikus hatékonyság és a szerkezet közti összefüggések vizsgálata adalékanyagok jelenlétében kristályosított BiOBr esetén	75
5.2.8. A BiOI fotokatalitikus aktivitása fenol és RhB bontásában	79
5.3. A bizmut alapú félvezetők ökotoxikológiai vizsgálatai	81
5.3.1. A bizmut alapú félvezetők hatása a Kis erdei vöröshangya (<i>Formica polyctena</i>) fajra	81
5.3.2. A bizmut alapú félvezetők hatása az Apró békalencsére (<i>Lemna minor</i>)	82
5.3.3. A bizmut-oxohalogenidek hatása a kerti zsázsára (<i>Lepidium sativum</i>)	85
6. Összefoglalás	86
Summary	89
Irodalomjegyzék	91
Köszönetnyilvánítás	97
Függelék	98

Rövidítések jegyzéke

AOP	<u>a</u> dvanced <u>o</u> xidation <u>p</u> rocesses - nagyhatékonyságú oxidációs eljárások
UV	<u>u</u> ltravio <u>l</u> et - ultraibolya fény
Vis	<u>v</u> isible light - látható fény
RhB	<u>r</u> hodamine <u>B</u> - rodamin B festékanyag
MO	<u>m</u> ethyl- <u>o</u> range - metilnarancs
SEM	sca <u>n</u> ning electron microscop <u>y</u> - pásztázó elektronmikroszkópia
TEM	<u>t</u> ranmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscop <u>y</u> - transzmissziós elektronmikroszkópia
XRD	<u>X</u> - <u>r</u> ay <u>d</u> iffractomet <u>r</u> y - röntgendiffraktometria
JCPDS	<u>j</u> oint <u>c</u> ommittee on <u>p</u> owder <u>d</u> iffracti <u>o</u> n <u>s</u> tandard <u>s</u>
COD	<u>c</u> ry <u>s</u> tallo <u>g</u> raphy <u>o</u> pen <u>d</u> atabas <u>e</u>
DRS	<u>d</u> iffuse <u>r</u> eflectance <u>s</u> pectroscop <u>y</u> - diffúz reflexiós spektroszkópia
XPS	<u>X</u> -ray photoelectron spectroscop <u>y</u> – röntgen-fotoelektron spektroszkópia
HPLC	<u>h</u> igh <u>p</u> erformance <u>l</u> iquid <u>c</u> hromatograph <u>y</u> – nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia
BiOX	<u>b</u> izmut- <u>o</u> xo <u>h</u> alogenid
BiOCl	<u>b</u> izmut- <u>o</u> xo <u>k</u> lorid
BiOBr	<u>b</u> izmut <u>o</u> xo <u>b</u> romid
BiOI	<u>b</u> izmut <u>o</u> xo <u>j</u> odid
PVP	poli <u>v</u> inil-pirrolid <u>o</u> n
SDS	<u>s</u> odium <u>d</u> odecyl <u>s</u> ulfate – nátrium-dodecil-szulfát
CTAB	<u>c</u> etyl <u>t</u> rimethyl <u>a</u> mmonium <u>b</u> romide – cetil-trimetil-ammóniumbromid
U	<u>u</u> rea - karbamid
TU	<u>t</u> hiourea - tiokarbamid
LUMO	<u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital - legalacsonyabb be nem töltött molekulapálya
HOMO	<u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital – legmagasabb betöltött molekulapálya

Ábrák jegyzéke

-

1. ábra A fotokatalitikus folyamat főbb lépéseinek sematikus ábrája
2. ábra A Napból a Földre érkező elektromágneses sugárzás spektrális összetétele
3. ábra A bizmut-oxohalogenidek réteges szerkezetének sematikus ábrája
4. ábra A szolvotermális kristályosítás idejének hatása a ZnO morfológiájára
5. ábra A CTAB hatása a BiOBr nuleációs folyamataira
6. ábra A PVP molekula hatása az üreges gömb morfológia kialakulására
7. ábra A fotokatalitikus bontás reakciók során használt UV (balra) és látható fényű (jobbra) reaktorok
8. ábra A latin négyzetes elhelyezkedés, ahol k = kontrol vagyis 0 mg, 1=25 mg ,2= 50 mg, 3=100 mg szuszpenzió töménységű oldatok megjelölése
9. ábra Az ökotoxikológiai tesztekhez használt kis erdei vöröshangya (*Formica polycтена*)
10. ábra Az ökotoxikológiai tesztekhez használt kerti zsázsa (*Lepidium sativum*)
11. ábra Az ökotoxikológiai vizsgálatok során alkalmazott apró békalencse (*Lemna minor*)
12. ábra A különböző hőmérsékleten előállított BiOCl, BiOBr és BiOI félvezető katalizátorok és átlagos részecskeméretük
13. ábra A különböző kristályosítási idők alkalmazásával előállított BiOCl, BiOBr és BiOI félvezető katalizátorok és átlagos részecskeméretük
14. ábra A BiOI_120_3 minta üreges gömbjeinek TEM felvételei
15. ábra Különböző hőmérsékleteken előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők röntgendiffraktogramjai
16. ábra A Tollens próba alatt keletkezett ezüst és annak röntgendiffrakciója
17. ábra Különböző hőmérsékleteken előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők DRS spektrumai
18. ábra A különböző hőmérsékleten előállított BiOX katalizátorok fotokatalitikus bontásai MO szennyező esetén
19. ábra A különböző kristályosítási idővel előállított BiOX katalizátorok fotokatalitikus bontásai MO szennyező esetén

- 20. ábra** A BiOI_120 mintával végzett UV (balra) és Vis (jobbra) megvilágítás alatt végbement, különböző időpontokban vett RhB minták abszorpciós spektrumai
- 21. ábra** A BiOI_120_3 mintával végzett RhB bontás feltételezett elsődleges köztitermékei
- 22. ábra** A RhB feltételezett bomlásának sematikus ábrája
- 23. ábra** Az adalékanyagokkal és anélkül előállított BiOCl félvezetők röntgendiffraktogramjai (A), és az elsődleges részecskeméret és az (102)/(110) (B), valamint az (101)/(102) kristályoldalak közti korreláció (C)
- 24. ábra** Az adalékanyagokkal és adalékanyagmentesen előállított BiOBr félvezetők röntgendiffraktogramjai (A), valamint az elsődleges részecskeméret és az (102)/(110) kristályoldalak közti korreláció (B)
- 25. ábra** Az adalékanyagokkal és adalékanyagmentesen előállított BiOI félvezetők röntgendiffraktogramjai
- 26. ábra** Az adalékanyagokkal készült BiOBr anyagok SEM felvételei és a hierarchikus részecskeméret eloszlásuk
- 27. ábra** Az adalékanyagokkal készült BiOBr anyagok SEM felvételei és a hierarchikus részecskeméret eloszlásuk
- 28. ábra** Az adalékanyagok jelenlétében előállított BiOBr félvezetők TEM felvételei
- 29. ábra** Adalékanyaggal és adalékanyag nélkül előállított BiOI félvezetők SEM felvételei
- 30. ábra** A BiOCl félvezetők DRS spektrumai (A) és a tiltotsáv szélesség és az (102)/(110)-ás (B), az (101)/(110)-ás (C) és a (101)/(102)-es (D) kristályoldal arányok közti korrelációk
- 31. ábra** Az adalékanyagokkal készült BiOBr anyagok diffúz reflexiós spektrumai (A), a BiOBr_U minta elsőrendű deriváltja (A nyíl) és a tiltotsáv szélesség és a (102)/(110) kristályoldal arányok közti korreláció (B)
- 32. ábra** Az adalékanyagokkal készült BiOI anyagok diffúz reflexiós spektrumai (A), illetve a tiltotsáv szélesség és a (101)/(102) (B) és az (101)/(110) (C) kristályoldal arányok közti korreláció
- 33. ábra** Az adalékanyagokkal készült BiOCl félvezetők fotokatalitikus bontásai RhB (A és B) és fenol (C és D) szennyezőkre UV (bal oldal) és Vis (jobb oldal) megvilágítást alkalmazva

- 34. ábra** A felületi feszültség hatása a fajlagos felületre (piros), az átlagos hierarchikus részecskeméretre (kék), a tiltottsáv szélesség értékekre (sárga) és a fotokatalitikus aktivitásra (zöld - fenol; lila - RhB)
- 35. ábra** A BiOCl félvezetők Raman spektrumai fenol UV bontása előtt és után
- 36. ábra** A BiOCl_PVP minta Bi4f 7/2 XPS spektruma, amely redukált és oxidált bizmutfajokat egyaránt mutat
- 37. ábra** Az adalékanyagokkal készült BiOBr félvezetők fotokatalitikus aktivitásai UV fény alatt (A) és Vis alatt (B), illetve a fotokatalitikus hatékonyság és a (102)/(110) kristályoldalak közti korrelációk (C), (D)
- 38. ábra** A festékkérékenyítés folyamatának sematikus ábrája
- 39. ábra** A felületi feszültség hatása a fajlagos felületre (piros), az (102)/(110) kristályoldalak arányára (kék), a hierarchikus (sárga) és az elsődleges krisztallit (zöld) méretekre
- 40. ábra** Az Bi4f és a Br3d illesztett XPS spektrumai a BiOBr_PVP mintában
- 41. ábra** A BiOBr szintézis oldatainak felületi feszültsége és a kialakult Bi oxidációs állapotainak aránya
- 42. ábra** Az adalékanyagokkal készült BiOI félvezetők fotokatalitikus aktivitásai RhB-re (A) és fenolra (B) látható fényű megvilágítást alkalmazva, illetve a fenolra vonatkoztatott fotokatalitikus hatékonyság és a (101)/(110) kristályoldalak közti korrelációk (C)
- 43. ábra** A különböző bizmut alapú félvezetők hatása a *Formica polyctena* hangyafaj egyedeinek mortalitására
- 44. ábra** A különböző szuszpenzió koncentrációjú bizmut alapú félvezetők hatása a *Lemna minor* szaporodására
- 45. ábra** A BiOCl, BiOBr és BiOI félvezetők hatása a *Lemna minor* növények víztartalmára, szárazanyag tartalmára és a tápoldat pH-jára
- 46. ábra** A különböző bizmut alapú félvezetők hatása a *Lepidium sativum* egyedeinek mortalitására
- F1. ábra** Az alkalmazott UV (fent) és Vis (lent) lámpák emissziós spektrumai
- F2. ábra** Különböző kristályosítási időközön előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők röntgendiffraktogramjai
- F3. ábra** Különböző kristályosítási idővel előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők DRS spektrumai

F4. ábra Az adalékolt BiOBr félvezetők RhB bontás utáni reflexiós spektrumai

– Az adalékanyagok jelenlétében készített

F5. ábra Az adalékanyagok jelenlétében készített BiOCl minták Raman spektrumjai a fenolos bontás előtt (balra) és után (jobbra)

Táblázatok jegyzéke

- 1. táblázat** A különböző kristályosítási hőmérsékleten és időn előállított BiOX minták morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus adatai
- 2. táblázat** Az adalékanyagokkal előállított BiOCl félvezetők morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus tulajdonságai
- 3. táblázat** Az adalékanyagokkal előállított BiOBr félvezetők morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus tulajdonságai
- 4. táblázat** Az adalékanyagokkal előállított BiOI félvezetők morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus tulajdonságai
- 5. táblázat** Az adalékanyaggal és anélkül készült minták normalizált fotokatalitikus bontási értékei

1. Bevezetés

A jelen és a közeljövő egyik legnagyobb társadalmi, gazdasági és tudományos kihívásai közé tartozik a környezetvédelmi problémák és a globális klímaváltozás során kialakult helyzetek megoldása, köztük is az egyik legfontosabb az emberi fogyasztásra alkalmas ivóvíz előállítása és az ipar által kibocsátott szennyvizek tisztítása úgy, hogy azok a környezetre és az emberi egészségre ártalmatlanok legyenek. Jelenleg is állnak rendelkezésünkre különböző határértékek, amelyekkel próbálják szabályozni a szennyezőanyagok emisszióját, ám ezek közel sem elégségesek sem a fejlett, sem a fejlődő országokban.

Az elmúlt évtizedekben a hagyományos víztisztítási eljárások mellett teret kapott az alternatív eljárások kutatása és fejlesztése, hiszen vizeinkben egyre nagyobb koncentrációban fordulnak elő nehezen lebomló gyógyszermaradványok, textilipari festékek és a mezőgazdaságban használt peszticidek és herbicidek. Az egyik ilyen alternatív megoldás lehet az ún. "nagyhatékonyságú oxidációs eljárások", azok közül is a heterogén fotokatalízis, amely során UV és látható fény energiáját kihasználva bontják le a szerves szennyezőanyagokat kevésbé mérgező anyagokká, lehetőleg vízzé és szén-dioxiddá. A félvezető katalizátort megfelelő hullámhosszúságú fénnel gerjesztve elektron-lyuk párokat hoz keletkeznek, amelyek különböző redukciós és oxidációs reakciókon keresztül képesek a vízben lévő szennyezőanyagokat bontani. A legismertebb félvezető fotokatalizátor a titán-dioxid, de a tudományos érdeklődés már régóta olyan félvezetők felé is fordul, amelyek nemcsak az UV, hanem a látható fény tartományát is kihasználva hatékonyan távolítanak el szerves szennyezőket. Ilyenek a bizmut alapú félvezetők is és azon belül is a bizmut-oxohalogenidek, amelyekkel a doktori tanulmányaim során is behatóan foglalkoztam.

A félvezetők tulajdonságaitól is nagymértékben függ a fotokatalitikus hatékonyságuk, ám ezen tulajdonságokat finomhangolni lehet az előállítási folyamat során használt adalékanyagokkal, illetve paraméterekkel. Érdemes odafigyelni azonban arra is, hogy alkalmazás során, főleg ipari mértékben a mikro- vagy nanoanyagokkal ne okozzunk további környezeti károkat, így a félvezetők ökotoxikológiai vizsgálatára is fontos tudományos erőforrásokat fordítani.

2. Irodalmi áttekintés

Napjainkban a fogyasztói társadalom igényeit kielégítő termelői folyamatok környezetterhelést okoznak a talajra, a levegőre, a felszíni és talajvizekre valamint az élővilágra és nem regionális, hanem globális formákat öltenek. Ennek megoldása érdekében és a fenntartható fejlődés ('80-as évektől) céljából az utóbbi évtizedekben számos világszervezet (pl.: WWF - World Wide Fund for Nature - Természetvédelmi Világalap), illetve a fejlett és fejlődő országok együttműködésével (pl.: Kiotói egyezmény, 2005; 2015 párizsi éghajlatvédelmi egyezmény) a környezetvédelem fontos szerepet kapott. Az egyre szigorúbb környezetvédelmi előírásoknak és jogszabályoknak köszönhetően az iparnak olyan technológiákat kell alkalmaznia, amelyek nemcsak a gazdasági igényeknek felelnek meg, hanem a káros anyagok kibocsátását is minimalizálják. Ma már tudományos megalapozottsággal kiegészítve a jogi szabályozások célja leginkább a megelőzés elve, nem pedig a kialakult környezeti károk utólagos elhárítása.

A felszíni édesvízkészlet és az emberi lakóhelyek vízellátása csak kisebb édesvíz készletektől (tavak, források, folyók) függ, amelyek csupán a Földünk vízkészletének a 0,3 %-át teszik ki. A fogyasztói társadalom hatalmas igényeinek kielégítése és az ipari szennyezések miatt a rendelkezésre álló ivóvíz mennyisége folyamatosan csökken, így az emberiség egyik legégetőbb gondja a fogyasztásra alkalmas ivóvíz mennyiségének a csökkenése, illetve a háztartásokban, a mezőgazdaságban és az iparban keletkező szennyvizek tisztítása. Jelenleg is nagy kihívást jelent a fejlődő országok számára, hogy elegendő mennyiségű fogyasztásra alkalmas ivóvizet biztosítsanak a lakosságuk, mezőgazdaságuk, valamint ipari termelésük számára.

Természetes vizeket szennyezhetik fizikai, kémiai, illetve biológiai veszélyforrások, mint például baktériumok, vírusok, szerves (peszticidek, policiklikus aromás szénhidrogének stb.) és szervetlen (Fe, Mn, As, Cd, Hg, stb.) szennyezők.

Hagyományos víztisztítási módszerek közé tartoznak a vízsűrési, levegőztetési, vízfertőtlenítési eljárások, illetve a vas-, mangán-, és arzénmentesítési technológiák. Viszont a legtöbb ilyen eljárásnak az hátránya, hogy jellemzően csak egy-egy szennyező komponens vagy típus eltávolítására alkalmas. Így ezek a módszerek a mezőgazdaság, a gyógyszer- és a textilipar melléktermékeinek, valamint a festékek és növényvédőszeres megfelelő eltávolítására sok esetben nem megfelelőek. Ezért az elmúlt évtizedekben nagy figyelmet kapott a víztisztítási eljárások fejlesztése a kutatások terén. A problémára alternatív megoldást jelenthetnek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások, amelyek az új eljárások egy igen

költséghatékony és széles körben kutatott csoportját képezik. A 20. századtól a sűrűn lakott településeken a szigorú törvényi szabályozások miatt szükségessé vált a kémiai úton végrehajtott víztisztítási technológiák fejlesztése. Elvárás, hogy ezek a vízszennyezők igen széles skálájával szemben hatékonyak legyenek, csak korlátozott számú és mennyiségű kémiai adalékot használjanak, illetve a bomlástermékeik természetes anyagok vagy könnyen azokká alakíthatók legyenek.

2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes - AOPs) olyan kémiai reakciókon alapulnak, amelyek során, szabad gyökök keletkeznek, amelyek a szerves szennyező molekulákkal reakcióba lépnek, majd a kémiai folyamat végén a környezetre ártalmatlan végtermékek keletkeznek, mint például víz és szén-dioxid. A szennyvíztisztítás valós alkalmazásaiban azonban ez a kifejezés konkrétabban az ilyen kémiai folyamatok egy részére utal, amelyek ózont (O_3), hidrogén-peroxidot (H_2O_2) és / vagy UV fényt alkalmaznak. Az AOP eljárások lehetőséget teremtenek arra, hogy a környezetünkre és az élő szervezetekre veszélyes szerves anyagokat, mint például gyógyszermaradványokat, illetve textilipari festékeket vagy növényvédő szereket eltávolítsuk vagy más ártalmatlan anyagokká alakítsuk át. András, D., et al., Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában..

Többféle nagyhatékonyságú oxidációs módszert különböztethetünk meg:

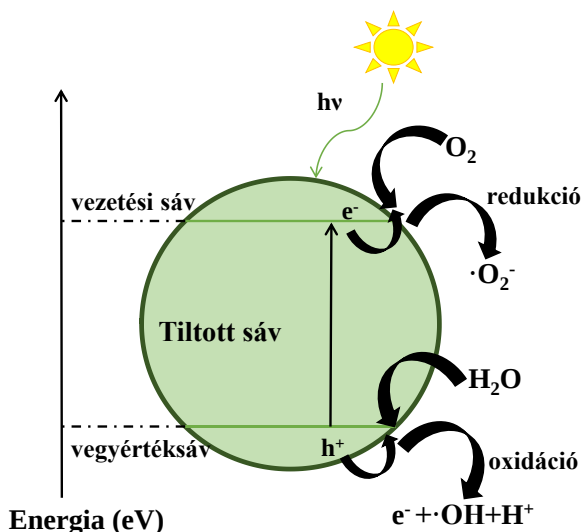
- Fenton módszer (H_2O_2/Fe^{2+})
- Foto-Fenton módszer ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)
- ózon alkalmazása (O_3)
- ultraibolya és vákuum-ultraibolya fotolízis (UV/VUV)
- ózon és UV sugárzás kombinációja (O_3/UV)
- ózon és hidrogén-peroxid együttes alkalmazása (O_3/H_2O_2)
- hidrogén peroxid és UV sugárzás kombinációja (H_2O_2/UV)
- ózon, hidrogén-peroxid és UV sugárzás kombinációja ($O_3/H_2O_2/UV$)
- félvezető katalizátor (pl.: TiO_2) és UV vagy látható fénysugárzás együttes alkalmazása (heterogén fotokatalízis) [1]

A felsorolt módszerek hatékonyan kombinálhatók egymással is, például az ózon és az ultraibolya sugárzás kombinációja napjainkban a legszélesebb körben elterjedt nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozik, mind az ivóvizek tisztítása, mind a szennyvizek kezelése körében.

2.2. Heterogén fotokatalízis

A heterogén fotokatalízis egy széles körben kutatott téma a környezet- és anyagtudományban, illetve az analitikai kémiában is. A heterogén fotokatalízis megvalósításához szükségünk van egy félvezetőre. A félvezetők olyan anyagok, amelyek viselkedhetnek szigetelőként is és vezetőként is, ha meghatározott energiájú fénnyel besugározva gerjesztődik. Ekkor egy elektron (e^-) a vegyértéksávról a vezetési sávba kerül, miközben egy pozitív töltésű lyukat (h^+) hagy hátra. A vezetési sáv és a vegyértéksáv közti energiakülönbséget tiltotsáv szélességnek nevezzük.

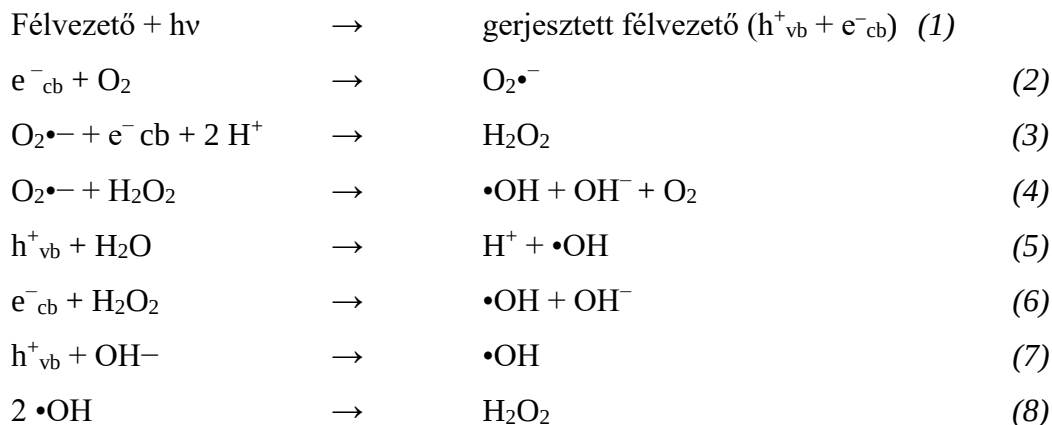
Az első kutatások a fotokatalízis témakörében 1969-ben indultak el, amikor rutil kristályfázisú TiO_2 -dal bontottak vizet a napfény energiáját felhasználva [2]. A kísérlet során TiO_2 -ot használtak anódként, platinát katódként, mesterséges megvilágításként pedig xenon (Xe) lámpát ($\lambda < 415 \text{ nm}$). A kísérlet során hidrogén fejlődését tapasztalták a platina elektródon, míg oxigénét a titán-dioxid elektródon ez azt jelentette, hogy fény és feszültség segítségével sikerült hidrogénre és oxigénre bontani a vizet. Ezzel egy új tudományterület született meg: a heterogén fotokatalízis, amely rövid időn belül robbanásszerű fejlődésnek indult [2].



1. ábra - A fotokatalitikus folyamat főbb lépéseinek sematikus ábrája

Az 1. ábra jól szemlélteti a fotokatalitikus folyamatok lépéseit. Amikor a félvezetőt a tiltotsáv energiájával azonos vagy nagyobb energiájú fénnyel sugározzuk be, akkor a vegyértéksáv elektronjai (e^-) gerjesztődnek (1) és átkerülnek a vezetési sávba. A vezetési sávba került elektronok a félvezető felületéhez közeli oxigén molekulákkal reakcióba lépve

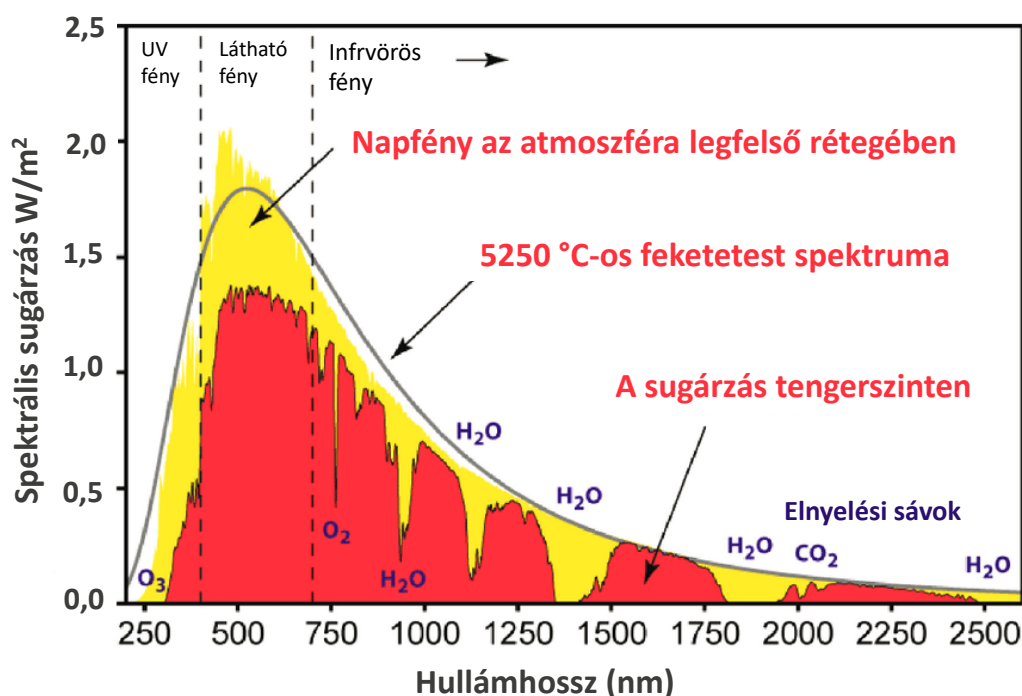
szuperoxid gyökanionokat ($\bullet\text{O}_2^-$) (2) képezhetnek. A szuperoxid gyökanion a félvezető vezetési sávjában lévő elektronnal és a protonnal elreagálhat, aminek hatására hidrogén-peroxid (H_2O_2) is létrejöhet (3), amely képes egy másik szuperoxid gyökanionnal egyesülni és tovább növelni a vízben lévő $\bullet\text{OH}$ koncentrációját (4). Az elektronok a vegyértéksávban pozitív töltésű, úgynevezett „lyukat” (h^+) hagynak hátra, amik a félvezető felület közelében lévő vízmolekulából hidroxil-gyököt ($\bullet\text{OH}$) és protont (H^+) képezhet (5). A 4. reakcióban létrejövő oldott oxigén molekula vagy távozik a rendszerből, vagy ismét reagál a félvezető vezetési sávjában lévő elektronnal és a folyamat kezdődik előlről. A hidrogén-peroxid másik reakcióútja az, ha a vezetési sáv elektronját felveszi és hidroxil-gyökké és hidroxidionná (OH^-) alakul (6), utóbbi a vegyérték sávba adja le a felesleges elektronját, így egy újabb $\bullet\text{OH}$ keletkezik (7). A reaktív hidroxil-gyökök képesek a szerves molekulákkal reakcióba lépni és bontani a szerkezetüket abban az esetben, ha a felületen adszorbeálódnak vagy annak közelében tartózkodnak. Ha a reakció nem jön létre, abban az esetben két $\bullet\text{OH}$ képes hidrogén-peroxiddá egyesülni, amely erős oxidálószerként fejt ki a hatását (8). Természetesen a gyökös folyamatok ennél sokkal összetettebbek és bonyolultabbak, a fent leírtak a fotokatalízis folyamatának kulcslépései. A reakciók az alábbi egyenletek szerint játszódnak le [3-6]:



A létrejövő reaktív gyökök élettartama igen rövid – a $\bullet\text{OH}$ -é mindössze $\sim 10^{-5}$ s [7] – emiatt csak a félvezető felületén, vagy annak közelében lévő szerves anyagokkal képesek elreagálni. Abban az esetben, ha a rekombináció nem történik meg, a fotogenerált lyuk elektronnal történő betöltődése megvalósulhat a szerves szennyezőanyagtól szerzett elektronnal is. Ekkor a szerves molekula átadja egy elektronját a félvezetőnek és ezzel a gyökös bomlása is megindul. Ezt nevezzük direkt lyukkal végbemenő oxidációnak, melynek elengedhetetlen feltétele, hogy a szennyező nem csupán a felület közelében, hanem a felületen megkötődve

legyen jelen. Természetesen a közvetlen oxidáció mértéke nagyban függ a félvezető típusától, a molekula szerkezetétől, továbbá az adszorpciójától.

A heterogén fotokatalízisben a leggyakrabban használt félvezető katalizátor a TiO_2 , amely aktivitását hosszú ideig megőrzi, nem mérgező, kémiaiilag inert, illetve könnyen hozzáférhető [8, 9]. A sok előnyös tulajdonsága mellett a legnagyobb hátránya az, hogy a tiltotsáv szélesség értéke miatt csak ultraibolya fény (UV) hatására gerjeszthető, ami a napsugárzás spektrumának csupán 4%-át teszi ki. Emiatt a félvezető teljesítménye korlátozott természetes napfény besugárzása alatt, figyelembe véve, hogy a látható fény a napsugárzás spektrumának 43%-a (2. ábra), így a látható tartományban aktív fotokatalizátorok fejlesztése egyre sürgetőbb feladat a mai tudományos életben.



2. ábra - A Napból a Földre érkező elektromágneses sugárzás spektrális összetétele [10]

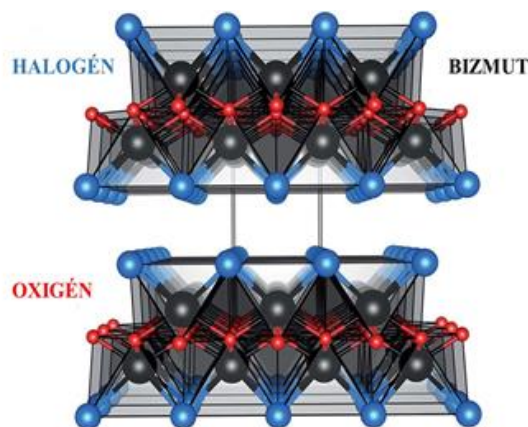
Az elmúlt évtizedekben többféle megközelítést is alkalmaztak, hogy módosítsák az UV tartományban aktív katalizátorok gerjeszthetőségét, hogy látható tartományban is aktívak legyenek. Ilyen eljárás például a dópolás [11-13], a kompozitba vitel [14-16], az alakirányított előállítás [17-19] vagy a nemesfém leválasztás [20-22]. Az elmúlt években egyre inkább középpontba kerül a látható fénnyel gerjeszthető félvezető anyagok fejlesztése is, mint például a különböző réz-oxidok (CuO vagy Cu_2O) [23, 24], az ezüst halogenidek (AgX $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) és a bizmut alapú félvezetők, mint a bizmut-vanadát (BiVO_4) [25, 26], bizmut-volframát

(Bi_2WO_6) [27, 28] vagy a bizmut-oxohalogenidek (BiOX $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [29-31]. Ezek előnye, hogy az előállítást követően nem igényelnek további kezeléseket és nemcsak látható fényű világító berendezésekkel gerjeszthetők, hanem napfénnel is, így a bontási reakciókhoz szükséges energiát természetes úton is biztosíthatjuk, ami nagyban csökkentheti az üzemeltetéshez szükséges költségeket.

A heterogén fotokatalízist nemcsak a szerves szennyezők bontása miatt érdemes fejleszteni és kutatni, hanem az energiaipar területén is hasznos lehet, mivel alternatív üzemanyag, vagyis hidrogén fejlesztésére [32, 33] és antibakteriális felületek kialakítására is alkalmas [34-36].

2.3. Bizmut-oxihalogenidek (BiOX)

A BiOX -ek azon anyagok közé tartoznak, amelyek tetragonális matlockit kristályszerkezettel rendelkeznek. Szerkezetükben az oxigén atom négy bizmut atomhoz koordinálódik, így megalkotva egy tetragonális piramist, amik $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ rétegeket hoznak létre. A $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ rétegek között 2 rétegben halogén atomok helyezkednek el, így alakul ki az összetett réteges szerkezet $[\text{X-Bi-O-Bi-X}]$, amelynek rétegeit van der Waals kötések tartják össze (3. ábra). A kovalens kötés erősebb a bizmut és az oxigén atomok között (Bi-O), mint a bizmut és a halogén atomok között (Bi-X). A kötések kovalens erőssége függ a halogén atomok milyenségétől, így csökkenés figyelhető meg a kötés erősségében a következő módon: $\text{Bi-I} > \text{Bi-Br} > \text{Bi-Cl}$. A magas fotokatalitikus aktivitásukat annak is köszönhetik, hogy ugyanakkora vagy kisebb a tiltotsáv szélességük, mint a TiO_2 -é (szám szerint a BiOCl -é 3,2 eV, a BiOBr -é 2,7 eV és a BiOI -é 1,7 eV), és mikor a megfelelő energiával a szerkezetük „gerjesztődik”, akkor egy indukált dipólus keletkezik, ami hatékonyan tudja szétválasztani az elektron-lyuk párokat [37]. A tudományos szakirodalomban leírtak alapján bizonyítottan alkalmasak nagy hatékonysággal szerves szennyezők bontására, mint a festékanyagok [38, 39], peszticidek [40, 41] vagy a gyógyszermaradványok [42, 43].



3. ábra - A bizmut-oxohalogenidek réteges szerkezetének sematikus ábrája [44]

Számos módszer áll rendelkezésünkre a szakirodalomban a BiOX-ek előállítására, mint például a csapadékképzés [30, 45], hidro- vagy szolvotermális kristályosítás [46, 47], hidrolízis [48, 49], mikrohullámokkal segített [50, 51] vagy ultrahangos eljárás [52]. A BiOX félvezetők kristályosítása különféle közegben is megtörténhet, úgymint vizesben [29, 53], etilén glikolosban [54] vagy alkoholosban [55, 56] is. Az előállítás módjától, paramétereitől és az szintézis során használt folyékony közegtől függően a félvezető mikrokristályok alakja lehet 1 D szerkezetű (nanoszálak [57, 58]), 2 D szerkezetű (lemezek/lapok) [59-61] vagy 3 D szerkezetű hierarchikus tömör vagy üreges mikrogömbök/„mikrovirágok” [62] vagy akár vékonyréteg filmek is kialakíthatók [63].

A különböző morfológiájú kristályszerkezetek kialakulásakor az oldalak arányai is megváltoznak és ez hatással lehet a fotokatalitikus tulajdonságokra is. A BiOX-ek esetén bizonyított, hogy az (102)-es kristályoldal alacsonyabb vezetési sávval és magasabb vegyértéksávval rendelkezik, mint a (001) -es [64-70]. Emiatt az elektronátmenet kedvezményezettebb a magasabb fotoindukált h^+ magasabb redox potenciálja és az alacsonyabb tiltotsáv szélesség miatt [69]. A (001) kristályoldal vizsgálata során azt találták, hogy erős belső elektromos mezővel rendelkezik, ami növelheti a fotoindukált elektron-lyuk párok rekombinációs idejét és magas termodinamikai stabilitással is bír [49, 60, 64, 71-75], ami a fotokatalitikus folyamatoknak kedvező. A BiOX-ek (110) -ás kristályoldala még erősebb belső elektromos mezőt képes létrehozni, mint a (001) -es oldal [65-68].

A BiOX anyagokat előnyös tulajdonságaik miatt alkalmazzák pigmentekként [76], gázszenzorként [77] és katalizátorként szerves reakciókban [78], CO_2 átalakítására [79], H_2 gáz fejlesztésére [80], NO_x -ok eltávolítására [81] és antibakteriális felületek létrehozására is [82].

2.4. A szintézis hőmérsékletének és idejének hatása a félvezetők tulajdonságaira

A félvezető anyagok előállításánál kulcsfontosságú lépés az előállítási módszer körülményeinek tisztázása. A szolvotermális kristályosítás során a kristályosítási hőmérséklet és idő meghatározása elengedhetetlen, hiszen ezek a paraméterek jelentős hatással vannak a kialakult félvezetőt alkotó mikro- vagy nanorészecskék alakjára, méretére, a kristályossági fokára, a kristályfázisukra és a felületük minőségére, így a fotokatalitikus tulajdonságokra is. A BiOX anyagok előállítása során számos kristályosítási hőmérsékletet használnak, leginkább 120-200 °C közötti értékek találhatók meg a tudományos szakirodalomban, ám egyikben sem vizsgálják részletesen a hőmérséklet növekedésével járó morfológiai, felületi, optikai, kristályossági és fotokatalitikus tulajdonságok változását. Már több félvezető anyag esetén is bizonyított, hogy a szolvotermális kristályosítás hőmérséklete hatással van a kialakult morfológiára, tiltottsáv szélességre, kristályossági fokra és a fotokatalitikus hatékonyságra is.

A BaTiO₃ (bárium-titanát) hidrotermális kristályosításánál is megállapították, hogy az előállítás során alkalmazott hőmérséklet a félvezető anyag összetételét is megváltoztatja, hiszen alacsony előállítási hőmérsékleten (60 °C-on) a TiO₂ anatáz fázisa és BaCO₃ (bárium-karbonát) jelent meg. Növelve a hőmérsékletet (90 °C-ra és 120 °C-ra), tiszta BaTiO₃-ra jellemző reflexiók jelentek meg, valamint magasabb hőmérsékleten (150 °C-on) a TiO₂ rutil fázisa is feltűnt. A hőmérséklet növelése az elsődleges részecskeméret növekedésével is járt, valamint morfológiai változást is okozott. Alacsony hőmérsékleten (60 °C) szabálytalan nanokristályok jelentek meg, de porröntgen diffrakciós vizsgálatok alapján amorf fázis is jelen volt a mintában. 150 °C-on már hexagonális TiO₂ kristályok alakultak ki [83].

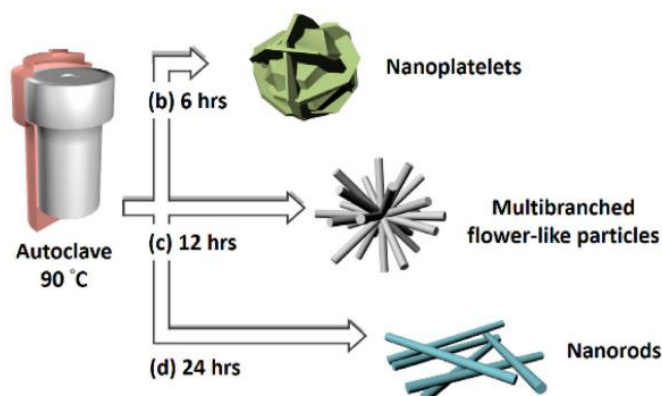
ZnO hidrotermális előállítása során is vizsgálták az alkalmazott hőmérséklet hatását. Minden hőmérsékleten hasonló mikrométeres virágszerű morfológia alakult ki, amelyek lapokból épültek fel és a lapok vastagsága az alkalmazott hőmérséklet növelésével szintúgy növekedett. A hőmérséklet növelésével a fotokatalitikus hatékonyság is növekedett metilénkék szennyező bontásakor [84]. A TiO₂ hidrotermális kristályosítása során a hőmérséklet növelése a rutil és az anatáz arányának változását is okozta. Emellett növelve az alkalmazott hőmérsékletet az elsődleges részecskeméret és a tiltottsáv szélességet is növelte, viszont a fajlagos felületet csökkentette. A fotokatalitikus aktivitás növekedett a hőmérséklettel toluol és metil-etil-keon fotokatalitikus eltávolítása során [85].

A hidrotermális kristályosítás során nemcsak az alkalmazott hőmérsékletnek van kulcsfontosságú szerepe, hanem az időnek is. A leggyakrabban használt katalizátornál, a TiO₂-nál is bizonyították, hogy rövid (1 órás) hidrotermális kezelés során az amorf fázis nagyobb mennyiségben volt jelen. Növelve a kristályosítás idejét az amorf fázis és a fajlagos felület is

csökkent, viszont a kristályméret nőtt. Ennek ellenére a fotokatalitikus aktivitás növekedett toluol és metil-etil-keon bontása során egy adott kezelési ideig (12 óra), majd csökkenni kezdett a hatékonyság, aminek oka a kisebb fajlagos felület és a felületen található kevesebb OH csoport [85].

A ZnO félvezetőnél is vizsgálták a szolvotermális kristályosítás idejét, amely során megállapították, hogy EtOH-os (etanolos) közegben és $(\text{Zn}(\text{Ac})_2)$ -ot (cink-acetátdihidrátot) használva, a szolvotermális kezelés idejének növelésével a (002)-es kristályoldal is növekedett. Emellett a morfológia kialakulására is hatással volt (4. ábra), hiszen rövidebb szintézis időknél (1,5 óra és 2 óra) nanoméretű lapok jöttek létre, hosszabb időknél már nanorudak keletkeztek. A továbbiakban megváltoztatták a közeget hexametilén-tetraminra és a prekursor $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -ra (cink-nitrát-hexahidrátra), ennek hatására a nano méretű lapok vagy rudak úgynevezett mikrovirágokká rendeződtek. Növelve a szolvotermális kezelést 4 órára, az (101)-es kristályoldal növekedése vált kedvezményezetté. Továbbá kimutatták mindkét esetben, hogy a rövidebb kristályosítási idő alatt (1,5 óra) előállított minták magasabb fotokatalitikus aktivitást mutattak MO, metilénkék és AR14 (Acidic Red) festékanyagok bontása során [86]. Továbbá a ZnO esetén alacsony hőmérsékleten (90°C) és hosszabb kristályosítási idejű (6 óra) körülmények között szintén mikrovirágok alakulnak ki. Növelve a szintézis idejét 12 órára, a mikrovirágok lapjai, rudakká kristályosodnak át és úgynevezett mikrocillagok keletkeznek, majd 24 óra után a mikrocillag morfológia felbomlik és csak nano méretű rudak kristályosodnak ki [87].

A fent leírtak alapján elmondható, hogy kulcsfontosságú egy félvezető előállításához az alkalmazott szolvotermális kristályosítási hőmérséklet mélyreható vizsgálata.



4. ábra – A szolvotermális kristályosítás idejének hatása a ZnO morfológiájára [87]

Bi_2MoO_6 (bizmut-molibdenát) hidrotermális kristályosítása esetén, Bi_2O_3 -ot (bizmut-oxidot) és $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ot (ammónium-heptamolibdenát-4-hidrát) használtak prekursoraként és 180 °C-on végezték a kristályosítást 30 perces, 1 óra, 1 óra és 10 perces, 1 óra és 20 perces, 1 óra és 30 perces, 2 órás és 20 órás idők alatt. Az XRD eredményekből kiderült, hogy 1 óra 10 perces kristályosítási idő után alakult ki a $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$, ennél rövidebb kristályosítási idő alatt csak a Bi_2O_3 -ra jellemző reflexiók jelentek meg. Továbbá a kristályosítási idő növelésével a kialakult kristályok mérete is növekedett [88].

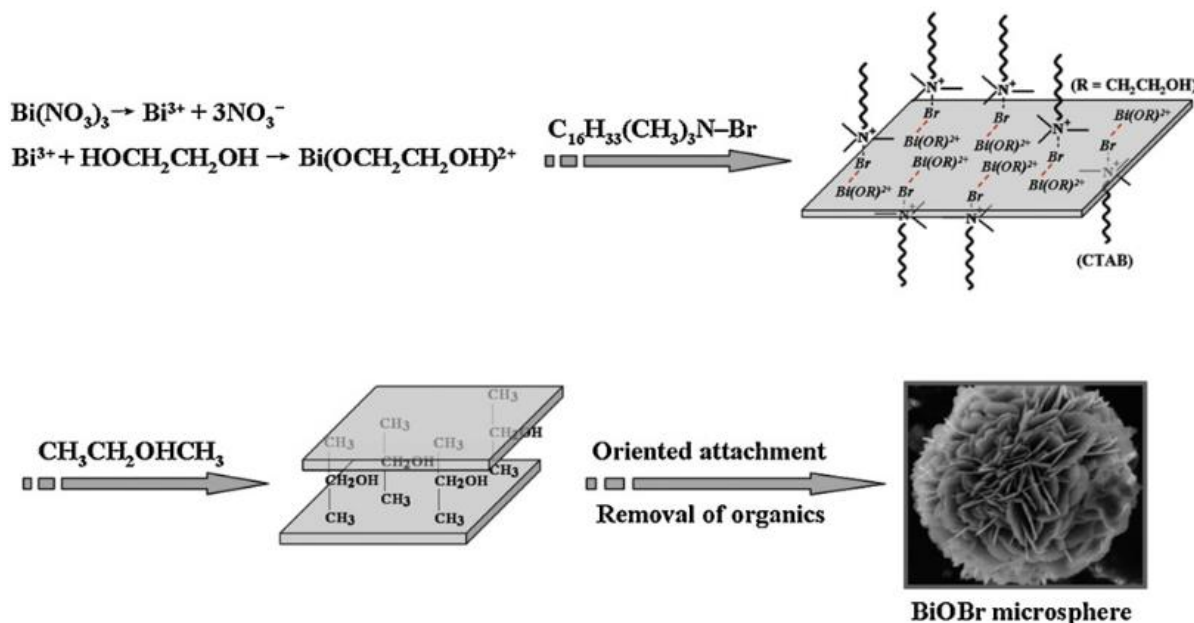
BiVO_4 (bizmut-vanadát) szolvotermális kristályosítása esetén a kezelés ideje hatással volt a kialakult kristályfázisra is, hiszen rövidebb kezelési időt alkalmazva tetragonális és monoklin kristályfázisok alakultak ki, valamint növelve a szolvotermális kristályosítás idejét tisztán csak monoklin fázis alakult ki. Nemcsak a kristályfázisra, hanem a kialakult kristályoldalak relatív intenzitására is hatással van a kristályosodás időtartama. Továbbá, az előzőekben leírtakhoz hasonlóan, ebben az esetben is hosszabb kristályosítási folyamat esetén nőtt a kristálméret és csökkent a fajlagos felület [89].

A fent leírtak alapján elmondható, hogy kulcsfontosságú egy félvezető előállításához az alkalmazott szolvotermális kristályosítási idők mélyreható vizsgálata.

2.5. Az adalékanyagok hatása a szintézis során a félvezetők tulajdonságaira

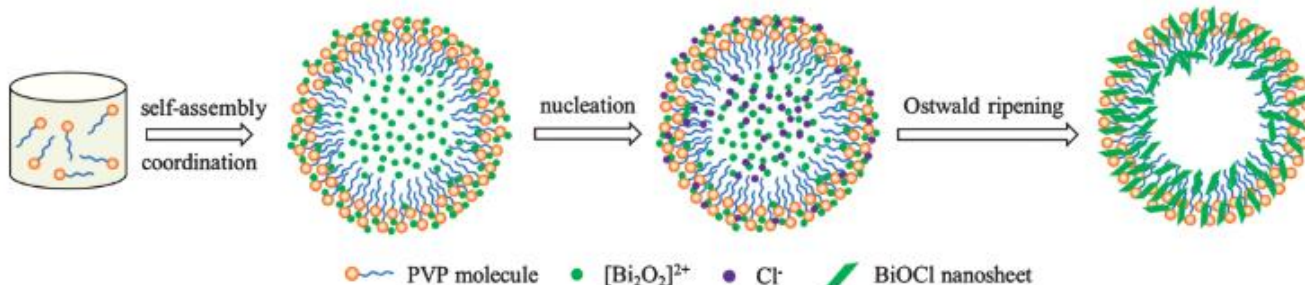
Már bizonyított számos félvezetőnél, mint például a TiO_2 [17, 90], a ZnO [91], a Bi_2WO_6 [27], a BiVO_4 [92] és fém nanorészecskék [21, 93-95] esetén, hogy adalékanyagok használatával megváltoztathatják a félvezető kristályszerkezetét, morfológiáját, a kristályoldalak arányát, kristályosságát, méretét és optikai tulajdonságait, melyek hatással vannak a fotokatalitikus hatékonyságra is.

Az adalékanyagok hatása a kristályosodási folyamat során különbözhetnek. Az SDS, a CTAB és a PVP molekulák egy hidrofíl és egy hidrofób részből állnak. Az SDS esetén hidrofíl a szulfát, a CTAB esetén a kvaterner amin csoport, valamint a PVP esetén pedig a pirrolidon rész. Az SDS, CTAB és PVP molekulák hidrofób része a szénhidrogén láncok. A molekulák hidrofíl része szelektíven tud kötődni a kristályoldalak felületén és szabályozni tudja azok növekedését, vagyis az elődleges és másodlagos morfológiát, illetve a kristályok méretét. Mindeközben a hidrofób rész kontrollálja az adszorbeálódott hidrofíl csoportok közti távolságot és ezzel a nanoméretű lapok vastagságát (5. ábra) is [96, 97].



5. ábra – A CTAB hatása a BiOBr nucleációs folyamataira [97]

Az ilyen típusú adalékanyagoknál figyelhető meg üreges gömb vagy virág morfológia is (6. ábra) [98-100].



6. ábra – A PVP molekula hatása az üreges gömb morfológia kialakulására [98]

A BiOX kristályok kialakulás TU jelenlétében szolvotermális kristályosítás során 2 lépéses folyamat:

1. A TU és a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ molekulák etilén-glikolos oldódása során a TU a bizmut ionokhoz koordinálódik és erős $\text{Bi}^{3+} - (\text{TU})_n$ komplexeket alkotnak már szobahőmérsékleten is. Ekkor az oldat színe is megváltozik színtelenről átlátszó sárgára.

2. Megfelelő kristályosodási hőmérsékleten a $\text{Bi}^{3+} - (\text{TU})_n$ komplexek szétesnek és megkezdődik a BiOX kristályok kialakulása [101, 102].

2.5.1. Bizmut-oxoklorid (BiOCl)

A tudományos szakirodalomban a BiOCl szolvotermális kristályosítása során, SDS jelenlétében alacsony kristályosítási hőmérsékleten (80 °C) kialakultak hierarchikus struktúrák, ám a hőmérséklet növekedésével a másodlagos szerkezet szétesett és lapos mikrokristály morfológia alakult ki. Magasabb hőmérsékleten (180 °C) növelve az SDS koncentrációját (0,05 mol/L) a mintát alkotó kerekded lapok oldalai egyre élesebbé váltak, a morfológia négyzet alakúra váltott. Tovább növelve a koncentrációt (0,2 mol/L-re), a mikrokristályok mérete lecsökkent mikrométeres tartományból 100 nm-es tartományba [103].

PVP adalékanyagként való használatkor, nem alakult ki másodlagos szerkezet, viszont észrevehető, hogy az (110)-ás (102)-es és (101)-es kristályoldalak relatív intenzitása megváltozott. Továbbá, PVP használatával a fotokatalitikus aktivitás is növekedett RhB bontása során [104].

Különböző mennyiségű tiokarbamidot is használtak BiOCl előállítására és észrevehető, hogy az (110)-ás és az (102)-es, valamint a (002)-es és az (101)-es kristályoldalak aránya megváltozik. Megállapították, hogy az TU a (001)-es kristályoldal növekedését kedvezményezi és ez a fotokatalitikus aktivitás növekedését is indukálta, RhB, kristálylila, metilénkék, metilnarancs, szalicilsav és fenol szennyezőkkel szemben [105].

A tudományos szakirodalomban CTAC-ot klór forrásként használnak BiOCl előállításához [106], viszont adalékanyagként való alkalmazására nem találtunk forrásokat. U-ot sem használtak BiOCl-hez, de más bizmut alapú félvezető előállításához már igen.

2.5.2. Bizmut-oxobromid (BiOBr)

A rendelkezésre álló információink alapján már bizonyított, hogy a PVP adalékanyagként való használatkor BiOBr félvezető szolvotermális kristályosítása során az (110)-ás kristályoldal növekedése kedvezményezett (102)-s és az (101)-es helyett [100], továbbá megváltoztatja a morfológiát mikrogömbökről mikrovirágokra, növeli a fajlagos felületet és csökkenti a tiltottsáv szélességet [107]. Ezen tulajdonságok megváltozásával sikerült elérni magas bontási hatékonyságot metilnarancs szennyezővel szemben [96].

SDS használata oxigén hibahelyeket (vakanciákat) is eredményezhet a BiOBr szerkezetében, kedvezményezettebbé teszi az (110)-ás kristályoldal növekedését, valamint RhB szennyezőt mindössze 30 perc alatt távolítja el [108]. Továbbá a morfológiára is hatással van, hiszen a mikrogömbök helyett üreges mikrogömbök jelennek meg [99].

CTAB-t használtak Br forrásként is [109], amely a (001)-es és a (002)-es kristályoldalak növekedését kedvezményezte és hatékonyan bizonyult MO modellszennyezők

bontásánál, eltávolítva a szerves festékanyag 90 %-át. Nemcsak Br forrásként használtak CTAB-t BiOBr előállításához, hanem alakirányító adalékanyagként is karbamid mellett, amely félgömb alakú mikrokristályokat eredményezett. Ezek a félgömbök nagyobb fotokatalitikus hatékonyságot mutattak, mint a mikrovirág morfológiájú módosulataik RhB szennyezővel szemben [110].

Amikor az előállítás során U-ot használtak, hasonlóan az SDS-hez és a PVP-hez, az megváltoztatta a morfológiát és oxigén vakanciák is megjelentek a BiOBr szerkezetében [111]. Karbamidot és tiokarbamidot már használtak BiOBr előállítása során, mint dőpoló elem forrás (nitrogén vagy kén) anyagot és a kapott félvezetővel megnövekedett fotokatalitikus aktivitást sikerült elérni RhB szennyező lebontásában [112].

2.5.3. Bizmut-oxojodid (BiOI)

A BiOI-ról elmondható, hogy PVP használatával nanométeres kristályok is előállíthatóak. Növelve az adalékanyag mennyiségét ráadásul 10 nm alá is csökkenthető a kristálméret, növelhető a fajlagos felületet, ami a fotokatalitikus hatékonyságot is növeli Remazol Brilliant Blue R festékanyag bontás esetén. Emellett a PVP hatással van az (102)-es és az (110)-as kristályoldal arányára, ám sajnos ezt részletesebben nem tárgyalja a szakirodalom [55].

SDS használata a BiOI szintézise során, hasonlóan a BiOBr-hoz okozhat oxigén vakanciákat a kristályrácsban, ami nagyban megnövelheti a fotokatalitikus reakciók hatékonyságát [113], de a morfológiára és a kristálméretre való hatása egyelőre nem teljesen ismertek a tudományos szakirodalomban, így érdemes további vizsgálatokat végezni.

Arra nem találtam forrásokat a tudományos szakirodalomban, hogy a CTAB-nak, CTAC-nak, U-nak és TU-nak milyen hatása van a BiOI kristályszerkezetére, méretére, morfológiájára, optikai tulajdonságára, illetve a fotokatalitikus hatékonyságára, ám az előző fejezetekben a BiOBr-ra és a BiOCl-ra részletesen taglaltak alapján érdemes tudományos erőforrásokat fordítani erre a területre.

2.6. Ökotoxikológia

Ahogy egyre növekszik a környezettudatos életmód és teret kapnak a környezetvédelmi törvények, úgy a tudományos érdeklődés is egyre több figyelmet és erőforrást fordít a szennyezőanyagok és azok hatásának csökkentésére. Így egyre inkább teret kap a környezeti toxikológia, azon belül is az ökotoxikológia, hiszen az ipari termelés, a közlekedés és a fogyasztói társadalom mellett a nanotechnológia és a nano méretű anyagok alkalmazása is

magával hozza, hogy ezek az anyagok kikerülnek a környezetbe és hatással vannak az ökoszisztémára.

Az első dokumentált ökotoxikológiai vizsgálatra 1950-ben került sor, amikor Kettlewell tanulmányozta az ipari légszennyezés hatását a molylepkék melanizációjára [114]. Az ökotoxikológia kifejezést Truhaut használja először 1969-ben, és így fogalmaz 1977-es könyvében [115]:

“...the branch of toxicology concerned with the study of toxic effects, caused by natural or synthetic pollutants, to the constituents of ecosystems, animal (including human), vegetable and microbial, in an integral context.”

vagyis

„...a toxikológiai azon ágazata, amely a természetes vagy mesterséges szennyezőanyagok az ökoszisztéma állati (beleértve az emberi), növényi és mikrobiális alkotóelemeire kifejtett toxikus hatások tanulmányozását végzi.”

A környezeti toxikológia megkívánja az ökológiai alapelvek és az elmélet, valamint annak megértését, hogy a szennyező anyagok hogyan befolyásolhatják az egyedeket, a populációkat, a közösségeket és az ökoszisztémákat. Az ökoszisztémát legegyszerűbben úgy definiálhatjuk, mint biológiai közösségek alkotta földrajzi egység. A biológiai közösségek alatt az összes élőlényt értjük, amelyek különböző fajokból állnak. Ugyanabból a fajból származó egyedek összességét pedig populációknak nevezzük. Az ökotoxikológiához tartozik az antropogén anyagok káros hatásának vizsgálata az ökoszisztémák szerkezetére, működésére és a biológiai sokféleségükre. Ezen felül magában foglalja a természetes szennyezéseket is (pl.: vulkánkitörés okozta porszennyezés hatása a környező populációkra), de egyre nagyobb teret nyernek olyan kutatások is, amelyekben az emberi cselekedetek újabb és újabb károsanyag kibocsájtását vizsgálják már meglévő szennyezőkre [116].

A korai tesztek során (mint például a növényvédő szerek hatása a halakban és a vadon élő állatok populációjában) a mérgező anyagokat vizsgálták különböző fajok egyedeinél, mint például a vízi bolhánál (*Daphnia magna*,) és a vadkacsánál (*Anas platyrhynchos*) [117]. Az elmúlt évtizedben viszont helyet kaptak azon érvek, hogy ezek a fajok veszélyeztetettek lehetnek a magasabb ökoszisztéma szempontjából. Ekkor indultak fejlődésnek laboratóriumi ökotoxikológiai módszerek és a szennyezőanyagok vizsgálata, emellett a vizsgálatok

eredményeinek alkalmazása a terepi viszonyokra és azok ökológiai kockázatértékelésben való felhasználása.

Az akut és krónikus toxicitási tesztek célja a szennyezőanyag jelenlétének rövid és hosszú távú (akut és krónikus) hatásainak meghatározása, megvizsgálva az egyedek túlélését, szaporodását, valamint az élettani és biokémiai válaszaikat. Egyetlen vegyület hatásainak megértése alapot nyújt a különböző szennyezőanyagok keverékeinek értékeléséhez is. A terepi körülmények közötti összetett lehetőségek miatt a laboratóriumi tesztek alapot nyújtanak a terepen előforduló expozíciók és hatások értékeléséhez, valamint az ok és a hatás összekapcsolásához. Néhány kutató aggodalmát fejezte ki amiatt, hogy a laboratóriumi toxicitási tesztek nem korrelálnak a komplex terepi ökoszisztémákban bekövetkező jelenségekkel és hatásokkal. Mások azt állították, hogy a toxicitási adatok mutatókkal szolgálnak, amelyek alapján megítélhetők a szennyező anyagoknak a természetes populációkra és az ökoszisztémákra gyakorolt hatásai [118].

A laboratóriumi ökotoxikológiai vizsgálatok legfőbb célja tehát, hogy ellenőrzött körülmények között azonosítani tudja az összefüggéseket egy szennyező anyagnak való kitettség és az élő organizmusokban megfigyelt hatások között. A tesztek három fő típusát használják az ökotoxikológiában:

1. Egyedek toxicitási tesztjei: a kiválasztott fajok olyan vízi és szárazföldi élőlények, amelyek széles körű ökoszisztémás lefedettséggel rendelkeznek. Ilyenek például algák; vízi és szárazföldi növények; gerinctelenek fajok, halak, kételtűek vagy madarak.
2. Funkcionális toxicitási tesztek, amelyek hatását közvetlenül méri az ökoszisztéma-működésén. Ilyen például a szén vagy a nitrogén mineralizációjának vizsgálata.
3. Több faj vizsgálata: a vegyi anyagok hatásának vizsgálata egyszerűsített természetes vagy mesterséges populáció együtteseken vagy nagy komplex közösségeken belül.

Az egyedek toxicitási vizsgálata során végpontjelzésre általában mortalitást, növekedési ütemet, biomassa termelést és szaporodást vizsgálják. Az expozíciót a megfelelő környezeti mátrixon keresztül végezzük, mint a víz, az üledék, a talaj vagy az élelmiszer. A hatásokat pedig halálozási aránnyal, LC_{50} értékkel (az a koncentráció/dózis, amely megadja kísérleti alanyok 50%-ának a halálozást), EC_{50} (az a koncentráció/mennyiség, amely megadja a kísérleti alanyok 50%-ánál káros hatás mutatkozik). A funkcionális és több fajú biológiai tesztek esetén több és specifikusabb végpontokat használnak (mortalitás, mutáció, pH, vezetőképesség), mint az

egyedek vizsgálata során. Továbbá, alkalmaznak szimulációkat is, a közösség és az ökoszisztéma állapotát közvetlenül terepi technikákkal ellenőrzik [119].

A szennyezések és hatások közötti kapcsolat meghatározására fontos a legmegfelelőbb biomarkerek vagy funkcionális csoportok kiválasztása, különösképpen azon fajok közül, amelyek különösen érzékenyek lehetnek a vizsgált hatásmechanizmusokra.

Ennek érdekében a leginkább „hagyományos” módszer a tesztek szabványosítására összpontosít, új fajokra, új taxonómiai csoportokra is kiterjedő protokollokra, új végpontok meghatározásra sarkall, amelyeket hozzá kell adni a rendelkezésre álló ökototoxicitási vizsgálatokhoz. Ez a módszer nagy erőfeszítésekkel jár, hiszen a gerincesekkel végzett vizsgálatok, különösen a halak esetében ez a vonal kiegészül alternatív biológiai vizsgálatokkal és a meglévő protokollok fejlesztésével kísérleti egyedek számának csökkentése érdekében. A második módszer a molekuláris tudományok beépítése néhány tesztbe, mechanisztikusabb megközelítések kidolgozásával. Ez egy különlegesebb eset, hiszen az ökotoxikológiában általában nem emlős fajokat vizsgálnak, itt viszont igen, mert sokkal több releváns adatot közöl az emberi toxikológiához (pl rákkeltő hatás). A harmadik módszer és az ökotoxikológia régi törekvése szintén mechanisztikus. A kifinomult kísérleti megközelítéseket célzott, egyszerűsített módszerekkel vizsgálja és az eredményeket ezután felhasználják a populációk összeállításához és a közösségi modellek létrehozásában [116, 119].

A kerti zsázsa kiváló alanyul bizonyul a laboratóriumi szintű ökotoxikológiai vizsgálatokhoz, mivel laboratóriumi körülmények között könnyen termesztethető, nagyon gyorsan nő (vetés után 12-14 nappal már fogyasztható), kedveli a meleget (20-22 °C-on) és megfelelő öntözés mellett föld nélkül is kifejlődik. A kerti zsázsa (*Lepidium sativum*) a káposztafélék családjába tartozik, Európában és Észak-Amerikában általánosan elterjedt, gyakori fűszernövény. Melegkedvelő, főleg tápanyagban dús agyagtalajokon jellemző. A kifejllett zsázsa 20-40 cm magas, egy- vagy kétnyári növény. Termése 4-6 mm hosszú ovális, lapos, két magot tartalmaz [120].

Az apró békalencse (*Lemna minor*) a vízi környezetben elterjedt édesvízi faj. Ideális faj ökotoxikológiai kísérletekhez, mert általánosan előfordulhat a vizekben, kicsi a növény mérete, gyors a növekedése, valamint laboratóriumi körülmények között könnyen termesztethető [121]. Ezen túlmenően érzékeny a xenobiotikumok széles skálájára, ami értékes biológiai vizsgálati alannyá teszi [122-124]. A békalencse biológiai vizsgálatait széles körben alkalmazták ökotoxikológiai vizsgálatokban, a különféle xenobiotikumoknak a növény morfológiai tulajdonságaira, növekedésére, fotoszintézisére, kémiai összetételére és biokémiai tulajdonságaira gyakorolt hatásának követésére. A fentiek mellett hasznos útmutatásokat

dolgoztak ki a *Lemna-minor*-ra gyakorolt laboratóriumba végzett kísérleti eljárásokhoz. A nanoanyagok közül néhányat már teszteltek a *Lemna minor* alkalmazásával: ezüst nanorészecskéket [125, 126], alumínium-oxidot (Al_2O_3) [127, 128], nikkel-oxidot (NiO) [129], valamint a jól ismert nanoméretű titán-dioxidot (TiO_2) is [130, 131].

A hangyákról ismert, hogy könnyen felhalmozódott nehézfémek jó mutatóinak tekintik, mert a szennyezéstől a kolóniáik tagjai kevésbé mozognak, mint sok más csoport rovarjai. Évelő, helyhez kötött kolóniáik miatt lehetőség van a szennyezés koncentrációjának időbeli változásainak, morfológiai tulajdonságainak vagy utódtermelésének vizsgálatára és a kolóniák túlélésének becslésére is. Noha néhány hangyafaj viszonylag rezisztens a szennyező anyagokkal szemben, a vörösfű hangyák (*Formica* spp.) populációja sok helyen csökkent, ahol az erdőket légköri szennyezés sújtja [132].

3. Célkitűzés

Doktori tanulmányaim során a Dr. Hernádi Klára és Dr. Pap Zsolt által vezetett Környezetkémiai Kutatócsoport munkájához csatlakoztam, azon belül is a Magyar-Indiai TÉT pályázaton (TÉT_15_IN-1-2016-0013) belül folytattam kutatásokat. A fent leírtak alapján elmondható, hogy a BiOX anyagok látható fényben is aktív fotokatalizátorok, így céljaim között szerepelt az ilyen típusú anyagok előállítása és a szintézis során alkalmazott paraméterek hatásának vizsgálata. Doktori disszertációm fő céljainak a következőket tűztem ki:

C1: Meghatározni kívántam a **szolvotermális kristályosítás paramétereinek** (hőmérséklet és idő) **hatását a BiOCl, a BiOBr és a BiOI félvezetők fizikai és kémiai tulajdonságaira**, morfológiájára és fotokatalitikus aktivitására. Ennek érdekében a szakirodalomban talált adatok alapján változtatott kristályosítási időn és változtatott hőmérsékleteken (120 °C, 140 °C és 160 °C; 3 h, 24 h, 48 h) kívántam a fotokatalitikus aktivitásnak leginkább kedvező hőmérsékletet megtalálni.

C2: Az **adalékanyagok hatását** szerettem volna **vizsgálni a BiOCl, BiOBr és BiOI félvezetők fizikai és kémiai tulajdonságaira**, valamint a fotokatalitikus hatékonyságra. Ennek érdekében az szakirodalom leggyakrabban előforduló adalékanyagokat választottam (CTAB, CTAC, SDS, PVP, U és TU), és tanulmányozni kívántam ezen adalékanyagok hatását a szintézis oldat felületi feszültségére. Továbbá összefüggést kerestem ezen paraméter és a kialakult fizikai kémia tulajdonságok és a kialakult fotokatalitikus hatékonyság között.

C3: Céljaim között szerepelt a **BiOCl, BiOBr és BiOI környezetre gyakorolt hatásának vizsgálata** is, amely során figyelembe vettem, hogy ipari alkalmazás során ezek a katalizátorok hogyan juthatnak ki a környezetbe és ott akkumulálódhatnak vagy felhígulhatnak. Ezen megfontolásoktól vezérelve egy vízi és egy szárazföldi növényfajt, valamint egy szárazföldi hangyafajt választottam, mint indikátorok. Továbbá a koncentrációkat is úgy választottam meg, hogy figyelembe vettem az erre vonatkozó és elfogadott kísérleti irányelveket, valamint az akkumulációt és felhígulást is.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

A kísérleti munka során a félvezető fotokatalizátorok előállításához a következő anyagokat használtuk:

- $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ot (bizmut(III)-nitrát pentahidrát) (VWR Chemicals, 98,00 %),
- KBr (kálium-bromid) (VWR Chemicals, 99,00 %),
- KCl (kálium-klorid) (VWR Chemicals, 99,00 %)
- KI (kálium-jodid) (VWR Chemicals, 99,00 %)
- PVP K30 ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) (polivinil-pirrolidon, K30),
- U ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$) (karbamid) (Molar Chemicals Kft. 99%),
- EG ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (etilén-glikol) (Sigma Aldrich, 99,95%),
- CTAB ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) (cetil-trimetil-ammónium-bromid) (Sigma Aldrich, 98,00 %),
- CTAC ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{ClN}$) (cetil-trimetil-ammónium-klorid) (Sigma Aldrich, 98,00 %),
- TU ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) (tiokarbamid) (Sigma Aldrich, 99,00 %),
- SDS ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaSO}_4$) (nátrium-dodecil-szulfát) (Biolab Zrt., 98,00 %),
- metilnarancs ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$) (Spektrum 3D, 99,97 %)
- rodamin B, ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$) (ReAnal Laborvegyszer Kereskedelmi Kft., 99,00 %),
- fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) (Spektrum 3 D, analitikai tisztaságú)

A felhasznált anyagok analitikai tisztaságúak voltak, így mindegyiket előzetes tisztítás nélkül alkalmaztuk.

4.2. Módszerek

4.2.1. A bizmut-oxohalogenidek előállítása

A BiOX anyagok előállításához szolvotermális kristályosítást alkalmaztunk. Az előállítást úgy terveztük meg, hogy a Bi:X arány ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) a szintézis oldatban 1:1 legyen. Első lépésként a $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -ot teljesen feloldottuk EG-ban 50 °C-on, majd hozzáadtunk az alakírányított szintézisnél 0,2000 g adalékanyagot (CTAB, CTAC, SDS, PVP, U, TU), majd a kálium-halogenid sót folyamatos kevertetés mellett. A hőmérséklet és az idő hatásának meghatározásakor az adalékanyag hozzáadása nem történt meg. Miután a kálium-halogenid is feloldódott, az oldatot Teflon[®] bélésű autoklávba helyeztük, amelyet szárítószekrénybe 120 °C, 140 °C és 160 °C-on 3, 24 vagy 48 órán át kristályosítottunk. Az adalékolt mintáknál nem változtattuk az előállítási hőmérsékletet és az időt, hanem minden mintát 120 °C-on 3 órán át kristályosítottunk. Az előállított mintákat a következő módon neveztük el: *BiOX_alkalmazott*

kristályosítási idő_alkalmazott kristályosítási hőmérséklet, illetve BiOX_alkalmazott adalékanyag. Ezen elnevezés alapján például a BiOI_120_48 jelölés azt a BiOI mintát takarja, amely 120 °C-on történő 48 órán át tartó kristályosításban részesült.

4.2.2. Anyagvizsgálati módszerek

Röntgendiffraktometria (XRD): Az elkészült minták kristályosságáról és tisztaságáról röntgendiffraktometriás méréssel bizonyosodtunk meg, amelyet egy Rigaku MiniFlex II készülékkel vettünk fel a 20-40 2 θ fok tartományban. A kísérleti paraméterek a következők voltak: $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$ = 0.15406 nm, 40 kV, 30 mA, grafit monokromátor. A röntgendiffraktogramok alapján kiszámoltuk a primer krisztallitméretet a Scherrer-egyenlet segítségével:

$$\tau = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

τ : a részecskeméret (angström, Å)

K: a részecske alakjára vonatkozó faktor (dimenziómentes)

λ : az alkalmazott röntgensugárzás hullámhossza (nm)

β : a legintenzívebb reflexió félértékszélessége (2 θ fok)

θ : a Bragg-szög, azaz a legintenzívebb reflexió pozíciója (2 θ fok)

Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM): A félvezető katalizátorok morfológiájáról egy Hitachi S-4700 II-es típusú pásztázó elektronmikroszkóppal bizonyosodtunk meg 10 kV gyorsítófeszültséget használva. A mintákat kétoldalú szénszalag segítségével rögzítettük, majd a mérés előtt aranyréteggel vontuk be a jobb vezetőképesség érdekében.

Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM): Az anyagok további jellemzéséhez FEI Technai G2 X-TWIN TEM (200 kV) transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk. A mintákat először etanolban szuszpendáltuk, majd párszor cseppentettünk a mintahordozóra (CF 200 Cu TEM grid), majd beszárítottuk.

Diffúz reflexiós spektroszkópia (DRS): A katalizátorok tiltotsáv szélességét ILV-724 DRS modullal felszerelt, JASCO-V650 típusú spektrofotométerrel mértük le 250 és 800 nm hullámhossz között, 0,5 nm-es felbontással. A kapott diffúz UV-Vis spektrumokból a Kubelka-Munk összefüggéssel kiszámoltuk a tiltotsáv szélesség értékeit, valamint alkalmaztuk a Tauc ábrázolást P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche, Zeitschrift für Technische Physik 12 (1931) 593–601..

N₂ adszorpció: A minták fajlagos felületének meghatározásához nitrogén adszorpciót alkalmaztunk egy BELCAT-A típusú készülék segítségével, majd a Brunnauer-Emmett-Teller izoterma egyenlet alapján határoztuk meg a fajlagos felületet.

Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS): Egyes mintákat felületi elemánsztroanalitikai eljárásoknak vetettünk alá, melyhez egy SPECS PHOIBOS 150 MCD röntgenfotoelektron spektroszkópot használtunk a következő mérési paraméterek mellett: Al K α =1486,69 eV, 14 kV, 20 mA, P<10⁻⁹ mbar. A mintákat kétoldalú szénszalag segítségével rögzítettük. A nagy felbontású spektrumok 0,05 eV felbontással készültek, amelyek kiértékelése a CasaXPS nevű programmal történt. Minden jelfeldolgozásnál Shirley háttér- és Lorentz-Gauss jelalakarány-optimalizációt alkalmaztunk (Lorentz-Gauss arány=30).

A felületi feszültség meghatározása: Az anyagok felületi feszültségét egy 3,5 cm³ sztalagmométerrel, a szintézis oldatok sűrűségét pedig egy 10 cm³-es piknométerrel határoztuk meg. A felületi feszültséget a következő egyenlet alapján számoltuk ki:

$$\gamma = \frac{\gamma_v \cdot \rho \cdot n_v}{\rho_v \cdot n}$$

ahol γ , γ_v – a felületi feszültségek (N · m⁻¹)

n , n_v – a számolt cseppek száma

ρ , ρ_v – a szintézis oldat sűrűsége (g · cm⁻³)

v – vízre vonatkoztatva

Raman spektroszkópia: A méréseket egy Thermo Scientific DXR Raman mikroszkóppal készítettük el 532 nm-es lézer alkalmazásával (10 mW).

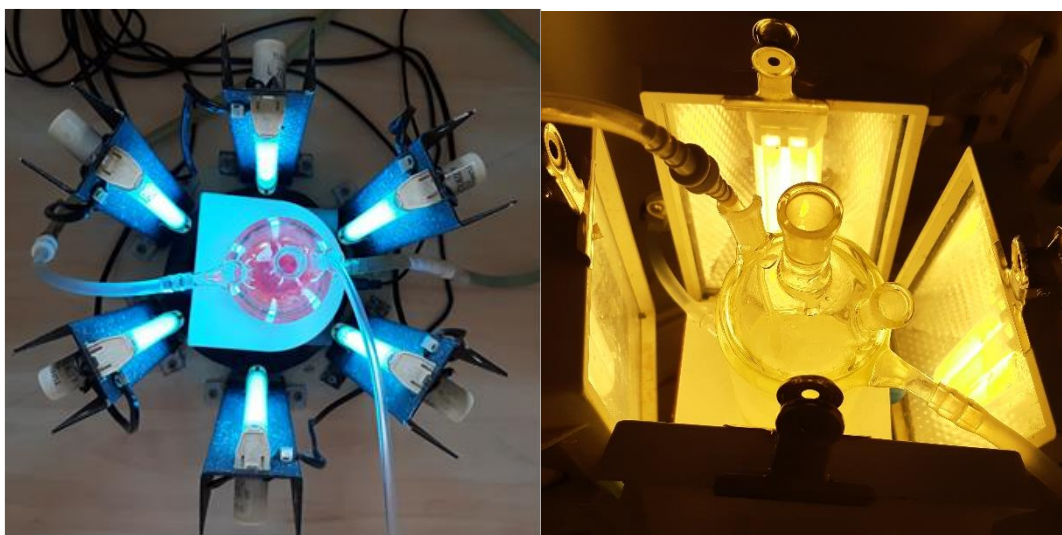
4.2.3. Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata

A BiOX félvezetők fotokatalitikus aktivitását szennyezőanyagok (metilnarancs, rodamin B, fenol) vizes oldatának bontása mellett határoztuk meg az erre kialakított fotokatalitikus reaktorokban. Az UV bontások során 6 db 6 W-os UV lámpa ($\lambda_{\max} \approx 365$ nm), a látható fényű reakció során 4 db 24 W-os lámpa ($\lambda < 400$ nm) helyezkedik el körbe a Pyrex üvegből készült duplaköpenyes reaktor körül (7. ábra). A duplaköpenyre azért is van szükség mert UV fénnnyel való bontás során 25 °C-os vizet keringtetünk körbe termosztát segítségével, hogy állandó hőmérsékletet biztosítsunk, kizárjuk a hőmérsékletnövelésből adódó bomlást és minimalizáljuk a párolgást. A látható fénnnyel történő bontás során 1 M-os NaNO₂ (nátrium-nitritet)

keringtetünk, nemcsak a hőmérséklet és a párolgás szabályozása miatt, hanem hogy kizárólag csak látható fényt kapjunk, hiszen a NaNO_2 elnyeli az UV fotonokat (F1. ábra).

A fotokatalitikus bontásokhoz 1 g/L-es szuszpenzió koncentrációt alkalmaztunk (130 cm³ szennyező oldathoz 130 mg katalizátort adtunk). A reakció alatt folyamatosan kevertettük, hogy a katalizátor ne ülepedjen le és levegőt buborékolattunk át, hogy a fotokatalitikus reakcióhoz szükséges oxigént biztosítsuk. A szuszpenziót először 10 percig sötétben kevertettük, hogy beálljon az adszorpció/desorpció egyensúly. A lámpa felkapcsolását követően az első egy órában 10 percenként, majd a második órában már 20 percenként vettünk mintát egy 1,5 cm³-es Eppendorf csőbe. A kivett mintákat 3 percig 13800 fordulat/perc fordulatszám mellett centrifugáltuk, majd Filtratech 0,25 µm-es pórusátmérővel rendelkező fecskendőszűrővel átszűrtük, hogy a centrifugálás után az esetlegesen benne maradt katalizátormaradványtól megszabaduljunk. A folyadékminták koncentrációját és ezzel együtt a bontási hatékonyságot UV-Vis spektrofotométerrel, vagy HPLC-vel követtük nyomon. A bontások során alkalmazott paraméterek a következők:

- MO: $c_0 = 125 \mu\text{M}$, (UV-Vis spektrofotométer, $\lambda_{\text{det}} = 464 \text{ nm}$)
- RhB: $c_0 = 0,1 \text{ mM}$ és $0,25 \text{ mM}$ (UV-Vis spektrofotométer, $\lambda_{\text{det}} = 554 \text{ nm}$)
- fenol: $c_0 = 0,1 \text{ mM}$ (HPLC, mozgófázis: metanol/víz 50:50 %-os elegy, $\lambda_{\text{det}} = 212 \text{ nm}$)



7. ábra - A fotokatalitikus bontás reakciók során használt UV (balra) és Vis fényű (jobbra) reaktorok

4.2.4. Ökotoxikológiai vizsgálatok

Az ökotoxikológiai vizsgálatokat különböző mennyiségekkel végeztük figyelembe véve, hogy a félvezető az adott ökológiai rendszerben metabolizálódik, lebomlik, tárolódik

vagy koncentrálnak. Ebből a megfontolásból döntöttünk úgy, hogy a bontási értékekhez képest a szárazföldi kísérleteknél magasabb mennyiségekkel dolgozunk, a vízi vizsgálatoknál pedig alacsonyabb szuszpenzió töménységet használunk.

Szárazföldi hangyafajra (*Formica polyctena* – kis erdei vöröshangya) végzett kísérletek

Polisztirol Petri-csészék aljára egyenletesen helyeztünk a vizsgálni kívánt bizmut alapú félvezetőből. A félvezetők mennyiségét növeltük, 0 mg – kontroll csoport, 25 mg, 50 mg és 100 mg-ra. A csészékbe helyeztünk folyton nedvesedő gipszet, hogy a környezet páratartalma egyenletes legyen, valamint raktunk be a hangyák számára fontos tápanyagot is. Minden kísérleti edénybe - amelyeket a 8. ábrán látható latin négyzetes elhelyezésben raktunk le és egyszerre mértünk le és minden edényből 4 ismétlést készítettünk - hogy az azonos mérési körülményeket biztosítsuk 10-12 db a 9. ábrán látható hangya került elhelyezésre. Két héten keresztül minden második napon meghatároztuk az életben maradt és az elpusztult hangyák számát, és az adatokat rögzítettük.

k	1	2	3
1	2	k	3
2	3	1	k
3	k	2	1

8. ábra - A latin négyzetes elhelyezkedés, ahol k = kontrol, vagyis 0 mg, 1=25 mg ,2= 50 mg, 3=100 mg szuszpenzió töménységű oldatok megjelölése



9. ábra – Az ökotoxikológiai tesztekhez használt kis erdei vöröshangya (*Formica polyctena*)

Szárazföldi növényfajra (*Lepidium sativum* – kerti zsázsa) végzett kísérletek

Kísérleti edényekbe pamut korongokat helyeztünk el, amelyeket átitattunk különböző koncentrációjú félvezető szuszpenziókkal (1 g/L^{-1} , $2,5 \text{ g/L}^{-1}$ és 5 g/L^{-1}) és minden korongra 10 db magot helyeztünk el. Minden edényből 4 ismétlést készítettünk, amelyeket latin négyzetes elhelyezésben raktunk le és egyszerre mértünk le, hogy az azonos mérési körülményeket biztosítsuk. A tesztedényeket naponta 16 órán keresztül Vis megvilágítás alá helyeztük, 8 órán át pedig sötétben hagytuk, $25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérsékleten, 7 napig. A kísérletek végén megfigyeltük, hogy hány egyed pusztult el és az adatokat rögzítettük.



10. ábra – Az ökotoxikológiai tesztekhez használt kerti zsázsa (*Lepidium sativum*)

Vízi növényfajra (*Lemna minor* – apró békalencse) végzett kísérletek

Lemna minor kísérletek során egy-egy polisztirol Petri-csészébe különböző katalizátor szuszpenziójú ($0,50$; $0,75$; és $1,00 \text{ g/L}^{-1}$) tápoldatokat készítettünk, amelyek pH-ját $6,5$ -re állítottunk be. A tápoldatokat az OECD irányelv 221-es tesztleírásában szereplő svéd standard (Swedish Standard - SIS) szerint készítettük el, amelyek kifejezetten a *Lemna minor* növények termesztéséhez és vizsgálatához ajánlott [133]. Az oldatokba 3 db a 11. ábrán is látható *Lemna minor* növényt helyeztünk. Minden kísérleti edényből 4 ismétlést készítettünk, amiket az előző kísérletekhez hasonlóan egyidejűleg mértünk le, így biztosítva az ugyanolyan mérési körülményeket. A tesztedényeket latin négyzetes elhelyezésben rendeztük el majd, naponta 16 órán keresztül Vis fény megvilágítás mellett, 8 órán át pedig sötétben hagytuk, $25 \pm 3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. A kísérletek során vizsgáltuk a tápoldat pH-ját és a *Lemna minor* szaporodását, illetve a növények nedves és száraz tömegét is megmértük és az adatokat rögzítettük.



11. ábra – Az ökotoxikológiai vizsgálatok során alkalmazott apró békalencse (*Lemna minor*)

5. Eredmények, kiértékelés

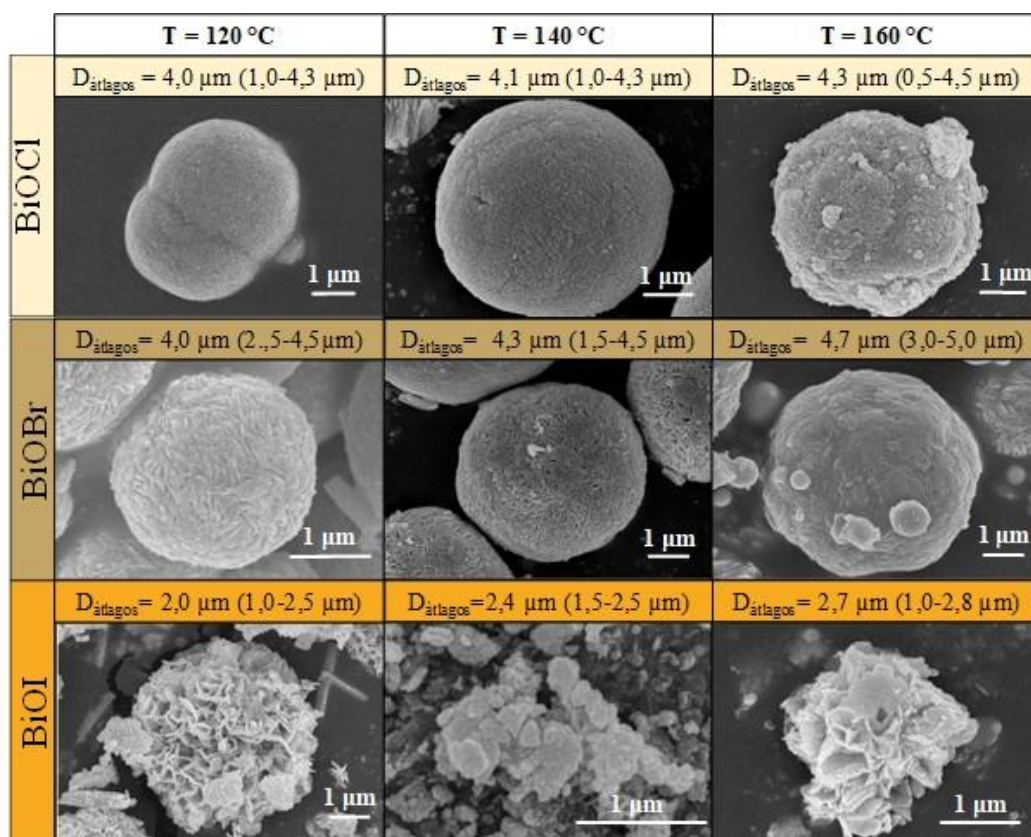
5.1. A kristályosítási idő és hőmérséklet hatása a bizmut oxohalogenidek szerkezetére és fotokatalitikus aktivitására

Ahogy azt a 2.4-es fejezetben is részletesen leírtam, a szolvotermális kristályosítás hőmérsékletének és idejének fontos szerepe van a kapott félvezető katalizátor tulajdonságait illetően. Ezt a hatást szerettem volna vizsgálni a BiOX anyagok körében és a következő fejezetekben szeretném részletezni a kapott eredményeket.

5.1.1. Morfológiai vizsgálatok

A pásztázó elektronmikroszkóp segítségével végzett elemzés feltárta, hogy a hőmérséklet változtatása során egy kivétellel (BiOI_140_24) az összes elkészített mintánál hierarchikus gömb alakú mikrokristályok alakultak ki, amelyeket különböző nanométeres méretű lapok építettek fel (12. ábra) és kijelenthetjük, hogy a hierarchikus kristályok alakját nem befolyásolta a hőmérsékletváltozás. Magasabb hőmérsékleten (160 °C) a gömb mikrokristályok felülete megváltozott, a BiOCl, BiOBr és BiOI minták felületén egyaránt kisebb, körülbelül 1 μm -es aggregátumok keletkeztek. A 12. ábrán feltüntettük a hőmérsékletváltozással járó hierarchikus részecskeméret változását. Megfigyeltük, hogy a hőmérséklet növelésével az átlag részecskeméret is növekedett a BiOCl, BiOBr és BiOI mintasorozatok esetén. A BiOCl és a BiOBr sorozatok esetén a hőmérséklet növelésével a mikrogömböket alkotó nanométerű lapok szorosabban helyezkedtek el, a BiOCl esetén a 160°C-os mintánál a mikrogömbök szabálytalanabbak is lesznek, BiOBr-nél pedig a felületük sima lesz.

A BiOI mintasorozat esetén a BiOI_120_24 mintát nemcsak mikrogömb alakú kristályok alkotják, hanem tűkristályok is megtalálhatóak benne, amelyek a szintézis oldat semleges pH-ja miatt alakulhat ki [45]. A BiOI_140_24 mintánál nem alakult ki a mikrogömbös morfológia, hanem a mintát aggregátumok és lemezek alkotják, és ha tovább növeljük a hőmérsékletet 160 °C-ra akkor visszatér a mikrogömbös kristályalak, amelyek nanolapokból állnak, viszont az alacsonyabb hőmérsékleten észlelt tűkristályok nem találhatóak meg benne. A BiOI_120_24 minta rendelkezett a legkisebb átlagos hierarchikus mérettel, amely, mint ahogy fentebb is írtuk, a hőmérséklet növelésével szintén növekedett.



12. ábra – A különböző hőmérsékleten előállított BiOCl, BiOBr és BiOI félvezető katalizátorok és átlagos részecskeméretük (a kristályosodási idő 24 óra)

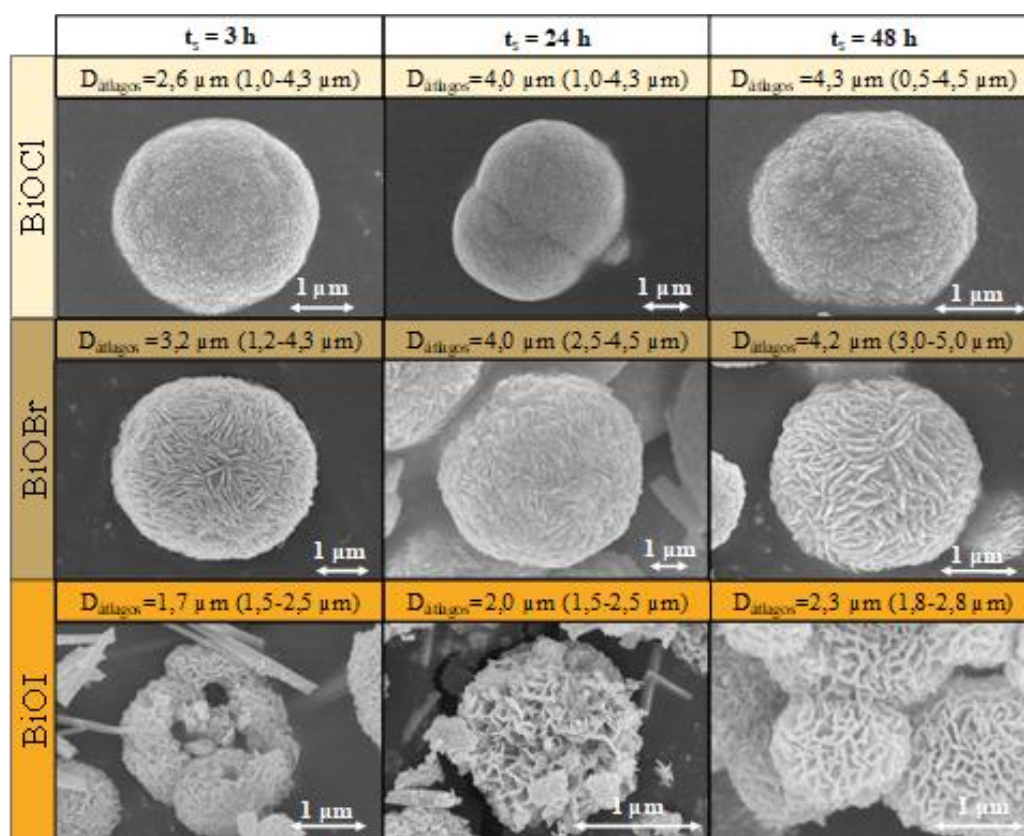
A szintézis idők változásával a félvezető mikrokristályos anyagok fő morfológiája nem változott, a kapott BiOCl, BiOBr és BiOI mintasorozatok mindegyike a fentebb leírt hierarchikus gömb morfológiát mutatta, amelyek lapokból épülnek fel. Az átlagos hierarchikus részecskeméret mind a 3 mintasorozat esetén növekszik, amelyek értékeit az 13. ábrán tüntettük fel.

A BiOCl_{120_3} minta hasonlóan kristályosodott, mint a BiOCl_{120_24} és a BiOCl_{120_48}, vagyis hierarchikus gömb alakban kristályosodtak ki és a gömböket alkotó lapokon sem figyeltünk meg változást. Ha a szintézis időt megnöveltük 48 órára, akkor megfigyeltük, hogy a kialakult gömbök szabálytalanabb alakot vettek fel, mint rövidebb kristályosítási időknél. Ugyanakkor a gömböket alkotó lapok vastagsága és alakja nem változott a kristályosítási idő változásával.

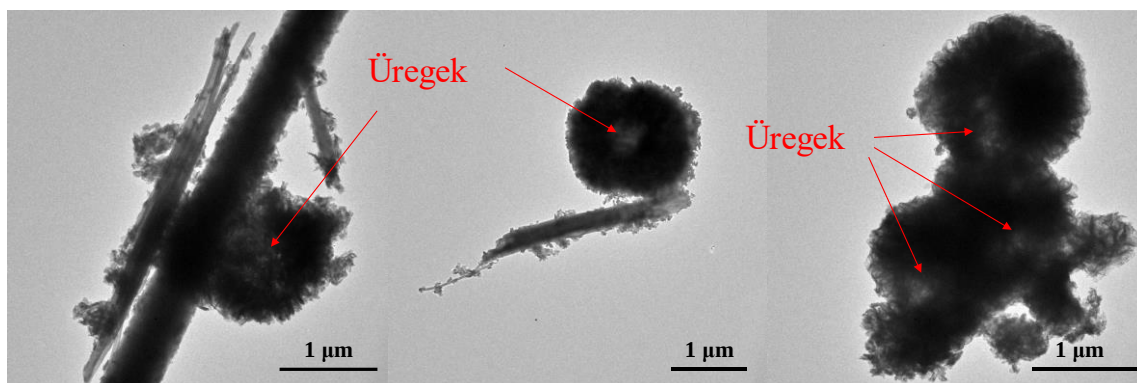
A BiOBr sorozat esetén szintén nem láttunk változást a kialakult morfológián, de észrevehető, hogy a kristályosodási idővel a hierarchikus részecskeméret is nőtt, hasonlóan a BiOCl sorozathoz. Továbbá az is megfigyelhető, hogy a BiOBr_{120_48} mintánál a gömböket alkotó lapok vastagsága nőtt a BiOBr_{120_3} és BiOBr_{120_24} mintákhoz képest, tehát

elmondható, hogy a kristályosítási idő növelésével a gömböket alkotó lapok vastagsága a BiOBr mintasorozat esetén növekszik.

A BiOI sorozat vizsgálata során észrevettük, hogy a BiOCl és a BiOBr sorozatokhoz hasonlóan a hierarchikus részecskeméret nőtt a kristályosodási idő növekedésével, de a BiOI morfológiájának vizsgálata során több érdekességet is megfigyeltünk. A BiOI_120_3 minta esetén hierarchikus üreges gömb alakú mikrokristályokat figyeltünk meg, de mellettük tűkristályok is megjelentek. Az üreges gömb morfológiát TEM vizsgálatokkal erősítettük meg (14. ábra). A kialakult üreges gömb szerkezet feltehetően előnyös a fotokatalitikus aktivitás szempontjából, hiszen a fény csapdázódhat a gömb belsejében [134] és a fotogenerált elektronok könnyebben tudnak szétválni a lyukaktól [135]. Az üreges morfológia a BiOI_120_24 mintánál eltűnik, de a tűkristályok még itt is jelen vannak. Tovább növelve a kristályosodási időt 48 órára a BiOI_120_48 mintánál a tűkristályok is eltűnnek, viszont a lapokból felépülő hierarchikus gömb morfológia, itt is megmarad.



13. ábra – A különböző kristályosítási idők alkalmazásával előállított BiOCl, BiOBr és BiOI félvezető katalizátorok és átlagos részecskeméretük (kristályosodási hőmérséklet 120 °C)



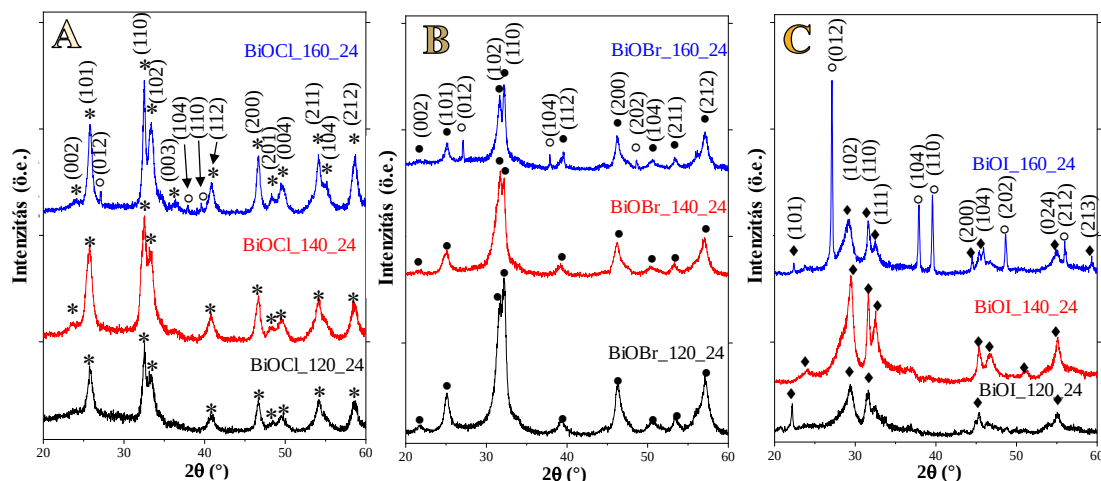
14. ábra – A BiOI_120_3 minta üreges gömbjeinek TEM felvételei

5.1.2. Röntgendiffrakciós mérések és fajlagos felület meghatározása

A különböző hőmérsékleteken és kristályosítási idővel készített félvezetők kristályosságát, kristályfázisát és primer krisztallit méretét röntgendiffrakciós módszerrel vizsgáltuk.

A 15. ábrán látható, hogy a különböző hőmérsékleteken készült minták röntgendiffraktogramjain a tertagonális BiOCl (JCPDS No. 82-0485), BiOBr (JCPDS No. 78-0348) és BiOI (JCPDS No. 73-2062) intenzitásai jelennek meg. Észrevehető, hogy a legmagasabb kristályosítási hőmérsékleten (160 °C) előállított BiOCl, BiOBr és BiOI félvezetőknel új diffrakciós intenzitások jelentek meg $2\theta=27,0^\circ$, $37,8^\circ$, $39,65^\circ$, $48,7^\circ$ és $56,1^\circ$ értékeknél, amelyekről megállapítottuk, hogy fém bizmuthoz (továbbiakban Bi) tartoznak (JCPDS No. 85-1329). A kivált Bi mennyiségét is kiszámoltuk és a BiOCl_160_24 esetén 8,5%; BiOBr_160_24 esetén 9,4% és a BiOI_160_24 esetén 33,5% értékeket találtunk, vagyis a BiOI a legérzékenyebb a magasabb kristályosítási hőmérsékletre. A Bi kiválása akár előnyösen is hathat a fotokatalitikus aktivitásra, mert – a leválasztott nemesfém nanorészecskékhez hasonlóan [21, 136] – megnövelheti a fény hatására létrejövő töltések élettartamát [47, 137, 138], de negatívan is hathat, amennyiben a kivált Bi tartalma magas. A kivált Bi mennyiségek alapján a BiOI félvezető a legérzékenyebb a magas hőmérsékletre a vizsgált anyagok közül. A primer részecskeméretet is kiszámoltuk: a kivált Bi szemcsékre a BiOCl esetén 88,7 nm, BiOBr esetén 160,2 nm és a BiOI esetén 110,6 nm-es méreteket kaptunk. A BiOBr és BiOI esetén a kapott értékek nem feltétlenül fedik a valóságot, mert a Scherrer egyenlet csak 100 nm-es méret alatt ad kielégítő pontosságú eredményt. A kapott eredményekből arra következtettünk, hogy a Bi valószínűleg nem homogénen helyezkedik el a mintákban.

A BiOCl, BiOBr és BiOI primer részecskeméreteit is kiszámoltuk, amelyet az 1. táblázatban tüntettünk fel. A számolt értékekről elmondható, hogy a primer részecskeméret növekszik a szolvotermális kristályosítási hőmérséklet növelésével, vagyis az alacsony előállítási hőmérséklet kedvez a kisebb krisztallitméret kialakulásának.



15. ábra – Különböző hőmérsékleteken előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők röntgendiffraktogramjai

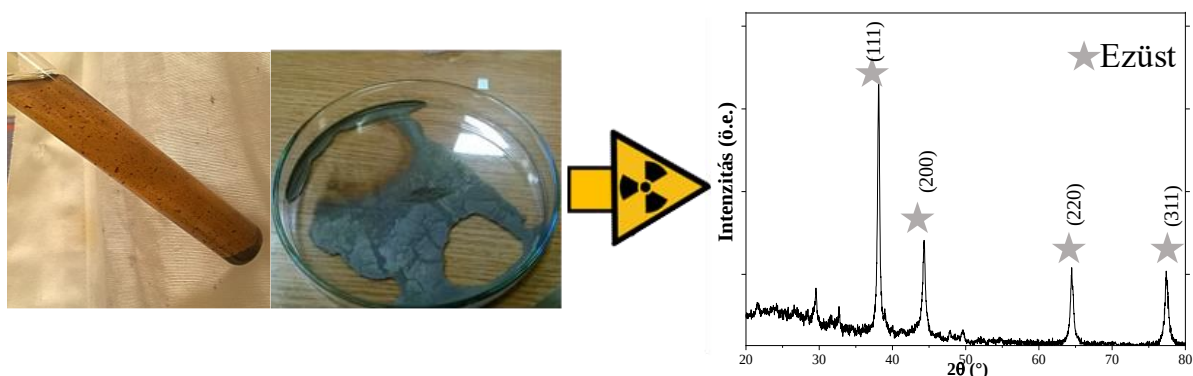
1. táblázat – A különböző kristályosítási hőmérsékleten és időn előállított BiOX minták morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus adatai

Minta név		Elsődleges krisztallit méret (nm)			Átlagos hierarchikus részecskeméret (μm)			Fajlagos felület ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Normalizált MO bontás ($\mu\text{M} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
	Hőm. ($^{\circ}\text{C}$) Idő (h)	120	140	160	120	140	160	120	120
BiOCl	3	18,6	-	-	2,6	-	-	12	1,5
	24	19,8	11,4	23,0	4,0	4,1	4,3	22	1,1
	48	12,5	-	-	4,3	-	-	48	0,2
BiOBr	3	15,3	-	-	3,2	-	-	20	0,9
	24	7,3	6,9	9,3	4,3	4,0	4,7	18	1,3
	48	12,2	-	-	4,3	-	-	24	1,3
BiOI	3	6,8	-	-	1,7	-	-	89	1,2
	24	9,9	9,9	10,1	2,0	2,4	2,7	65	1,2
	48	14,3	-	-	2,3	-	-	64	1,5

A kristályosítási idők változtatása esetén mindegyik mintában tisztán csak a tetragonális BiOX-ekre jellemző intenzitás jelentek meg (F2. ábra). A BiOCl és BiOBr a 3 és a 48 óra alatt kristályosított mintasorozatoknál az elsődleges kristallitméret számolásánál érdekes dolgot vettünk észre: az idő növelésével kristallitméret csökkent (1. táblázat). A BiOI sorozat esetén az ellenkező történt, a kristályosodási idő növelésével az elsődleges részecskeméret is nőtt.

A fém bizmut megjelenése érdekes és nem várt eredmény, így a kiválás megértéséhez tovább vizsgáltuk ezt a folyamatot. A magasabb kristályosítási hőmérsékleten (160 °C) kivált anyagot a jól ismert Tollens próbával vizsgáltuk, arra a feltevésünkre alapozva, hogy a Bi redukálódhatott ki a szintézis oldatban. A méréshez 1 cm³-t az előállítás utáni, leszűrt szintézis oldatból kivettünk és hozzáadtuk 50 cm³ 0,1 M-os ezüst-nitráthoz (AgNO₃) folyamatos kevertetés mellett. Az oldatot 90 °C-os vízfürdőbe helyeztük. A reakció után először egy barnás csapadékot kaptunk (16. ábra), amely később ezüstös-szürkére változott. A kivált szürke csapadékot XRD-vel vizsgáltuk és a kapott röntgendiffraktogramon a fém ezüstre jellemző reflexiókat azonosítottunk (JCPDS No. 04-0783).

A kapott eredményekről elmondható, hogy a feltevésünk beigazolódott: Bi redukálódott ki és mellette az etilén-glikol oxidálódott és aldehidek és karbonsavak keletkeztek.



16. ábra – A Tollens próba alatt keletkezett ezüst és annak röntgendiffrakciója

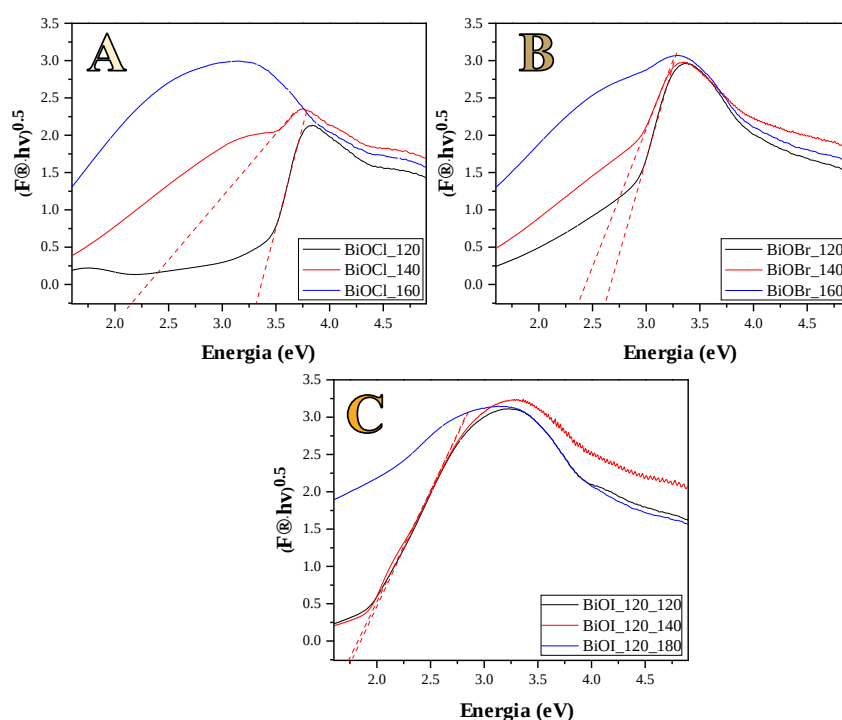
5.1.3. Tiltottsáv szélesség meghatározása

A különböző hőmérsékleteken előállított BiOCl, BiOBr és BiOI sorozatok tiltottsáv szélességét is meghatároztuk és a Tauc plot ábrázolását a 17. ábrán tüntettük fel. Jól látható, hogy mind a három sorozat esetén a hőmérséklet növelése vörös eltolódást okozott a kapott félvezetők tiltottsáv szélességében. A 120 °C-on és 140 °C-on előállított BiOBr és BiOI minták tiltottsáv szélessége megegyező a tudományos irodalomban elfogadott értékekkel, azaz a

BiOBr-é 2,8 eV és a BiOI-é 1,7 eV [37]. A 160 °C-on előállított minták esetén a Bi kiválás okozta sötét szürke szín miatt a tiltotsáv szélesség értékek nem határozhatóak meg egyértelműen.

A kristályosítási idők változtatása során azt tapasztaltuk, hogy az nincs hatással a kiszámolt tiltotsáv szélesség értékekre (F3. ábra).

A kapott eredményekből arra a következtetésre jutottunk, hogy az elkészült BiOCl minták várhatóan UV tartományban, a BiOI és BiOBr anyagok pedig UV és Vis tartományban is mutathatnak aktivitást a szerves szennyezők lebontása során.



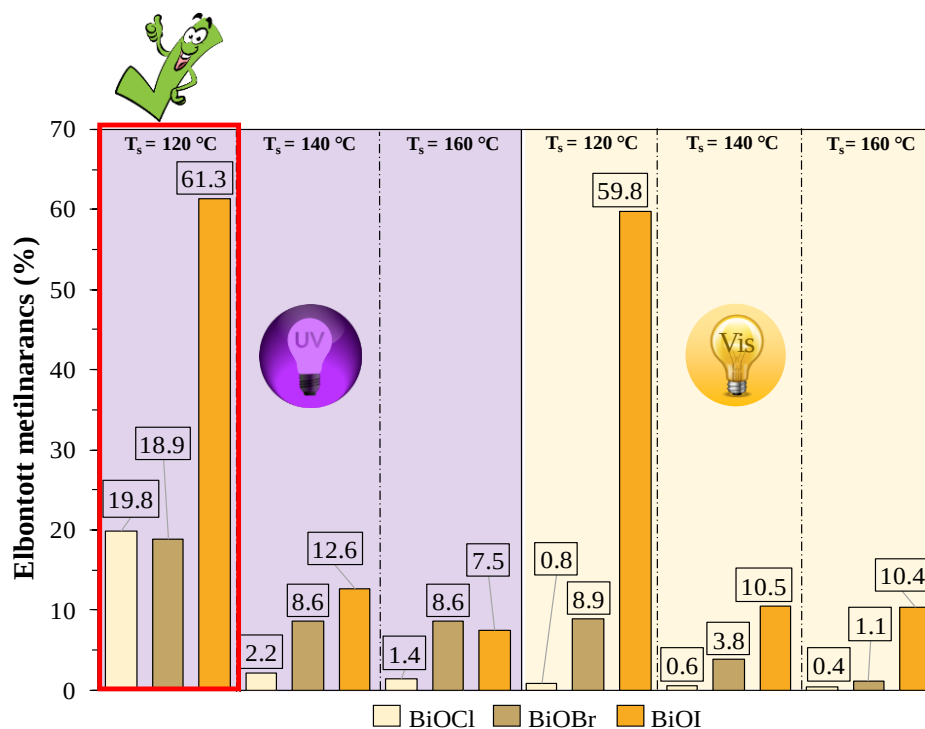
17. ábra – Különböző hőmérsékleteken előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők DRS spektrumai

5.1.4. Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata metilnarancs és rodamin B színezékek bontása során

A különböző hőmérsékleteken készített BiOCl, BiOBr és BiOI katalizátorok fotokatalitikus bontási hatékonyságát MO szennyező esetén, UV és Vis megvilágítást alkalmazva vizsgáltuk. Az eddigi eredmények alapján arra számítottunk, hogy a 160 °C-on készített minták aktivitása magasabb lesz a kivált Bi miatt, illetve a BiOI_140_24 mintának is magasabb aktivitása lesz az alacsonyabb tiltotsáv szélesség miatt, de a kapott eredményekből ezek a feltevéseink nem igazolódtak be.

Ahogy az 18. ábrán is látható a BiOCl_120_24 minta alacsony fotokatalitikus hatékonyságot mutatott, a MO szennyező mindössze 19,8 %-át bontotta el UV megvilágítást alkalmazva. Emelve az előállítási hőmérsékletet 140 °C és 160 °C-ra, a kapott félvezetők majdnem teljesen inaktívnak bizonyultak mind UV, mind Vis megvilágítás alatt, a BiOCl_140_24 2,2 %-ot a BiOCl_160_24 pedig 1,4 % bontott el a szennyezőből, amely nem sokkal több, mint maga a fotolízis (0,7 %).

A BiOBr sorozat esetén a tiltotsáv szélességükre alapozva arra számítottunk, hogy a BiOBr_120_24 és a BiOBr_140_24 minták mind UV-ban, mind Vis-ben mutatnak majd aktivitást, de a kapott bontási eredmények ezt nem támasztották alá. A BiOBr_120_24 alacsony aktivitást mutatott, 18,9 %-ot bontva a szennyezőből, a BiOBr_140_24 anyag 8,6 %-ot és a BiOBr_160_24 pedig 8,6 %-ot.



18. ábra – A különböző hőmérsékleten előállított BiOX katalizátorok fotokatalitikus bontásai MO szennyező esetén (kristályosodási idő 24 óra)

A BiOI sorozat esetén szintén az alacsonyabb hőmérsékleten készített BiOI_120_24 - amely a legkisebb hierarchikus kristálmérettel rendelkezett (2 µm) - volt a legaktívabb, Vis megvilágítás alatt 59,8 %-ot, UV megvilágítást alkalmazva pedig 61,3 %-ot távolított el a szennyezőanyagból. Az alacsony hatékonysága a BiOI_140_24 anyagnak meglepő volt, hiszen tulajdonságaiban nagyban hasonlított a BiOI_120_24-re, kivéve a hierarchikus gömb

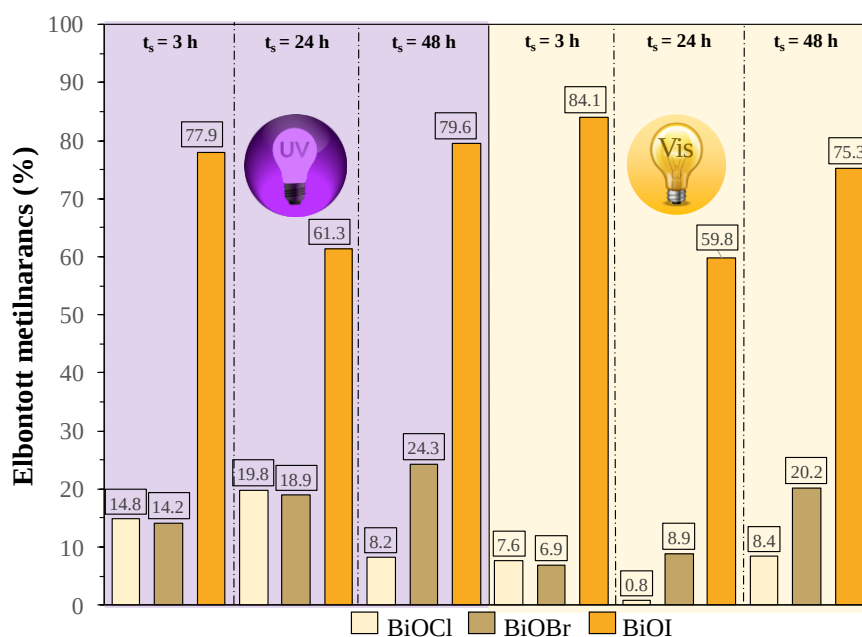
szerkezetet és ennek hiánya lehet az oka az alacsony aktivitásnak. Növelve az előállítás hőmérsékletét, a BiOI_160_24 a BiOCl-hez és a BiOBr-hez hasonlóan alacsony aktivitást mutatott, mindössze 7,5 %-ot UV megvilágítás alatt és 10,0 %-ot Vis megvilágítás alatt. Egyik metilnarancsos bontás esetén sem tapasztaltunk köztitermékek megjelenésére utaló jeleket.

A kísérleti eredményekből arra következtettünk, hogy az alacsonyabb hőmérséklet kedvezően hat a fotokatalitikus aktivitás szempontjából előnyös tulajdonságok kialakulására, ezért a kristályosítási idők vizsgálatánál ezt választottuk állandó hőmérsékletnek. A magasabb hőmérsékleten kivált Bi, valószínűleg a nagyobb mennyisége miatt, hátrányosan hat a fotokatalitikus aktivitásra.

A különböző szolvotermális kristályosítás idő alatt készített minták fotokatalitikus aktivitását szintén MO szennyező mellett vizsgáltuk. A vizsgálat után leghatékonyabbnak talált mintával RhB-t is bontottunk, és megvizsgáltuk az elsődleges bomlási termékeket.

Az anyagvizsgálati eredmények alapján arra számítottunk, hogy a 3 óra alatt kristályosított minták magasabb bontási hatékonyságot mutatnak a kicsi hierarchikus részecskeméretük miatt, de ez nem teljesen igazolódott be. A kisebb hierarchikus részecskeméret ellenére a BiOCl_120_3, illetve a BiOBr_120_3 alacsony bontási aktivitást mutatott, ahogy az a 19. ábrán is jól látható és az aktivitások a kristályosítási idő növekedésével is alacsonyak maradtak. A BiOI_120_3 mintának volt a legmagasabb a fotokatalitikus bontási hatékonysága, 77,1 %-ot távolított el UV megvilágítás alatt, illetve 85,1%-ot Vis megvilágítást használva. Érdeemes visszaautalni, hogy ezek a bontási értékek magasabbak, mint a hőmérséklet változtatásakor elért legmagasabb bontás a BiOI_120_24 mintánál. A BiOI_120_3 magas aktivitásának feltételezett oka a különleges hierarchikus szerkezetű üreges gömb morfológia és a kisebb hierarchikus és primer részecskeméret. Emelve a kristályosítási időt 48 órára a BiOI esetén elmondható, hogy UV megvilágítás alatt a bontási aktivitása közel megegyező a 3 óra alatt kristályosított mintáéval (79,6 %), de látható fény alatt már alacsonyabb aktivitást mutatott. Egyik metilnarancsos bontás esetén sem tapasztaltunk köztitermékek megjelenésére utaló jeleket.

A BiOI_120_3 esetén a magas aktivitás oka lehet a kisebb hierarchikus részecskeméret miatti nagy fajlagos felület. Meghatározva a fajlagos felületeket (1. táblázat), kimutatható, hogy a BiOCl és BiOBr mintasorozatok esetén a kristályosítási idők növelésével a fajlagos felület is növekszik (BiOCl: $12 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ -ről $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ -re; BiOBr: $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ -ről $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ -re). Fordított trend figyelhető meg a BiOI sorozat esetén, ahol a BiOI_120_3 minta fajlagos felülete volt a legmagasabb ($89 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) és ez az érték a szolvotermális kristályosítási idő növelésével a csökkent ($64 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).



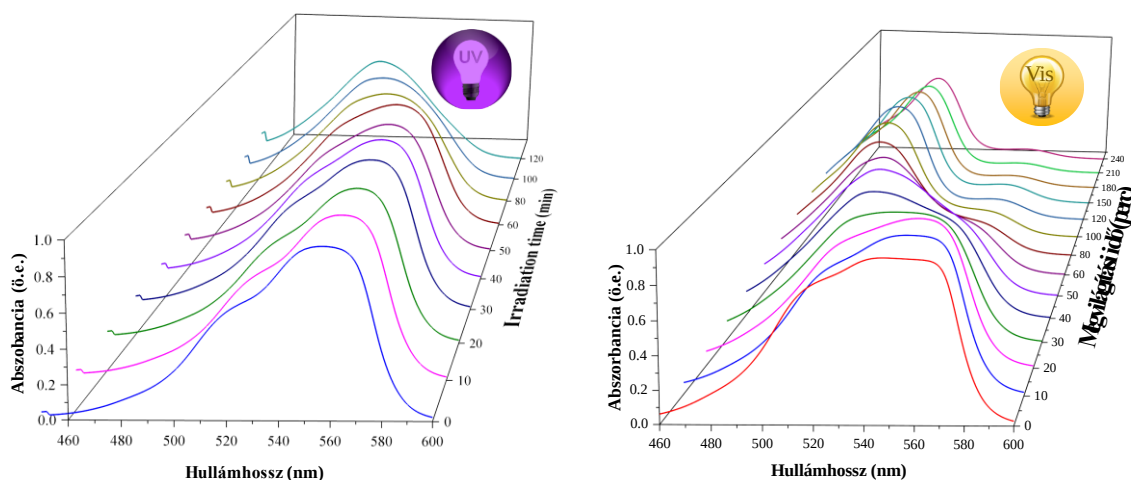
19. ábra - A különböző kristályosítási idővel előállított BiOX katalizátorok fotokatalitikus bontásai MO szennyező esetén (kristályosítási hőmérséklet 120 °C)

A fajlagos felület hatásának megértését segíti a fajlagos felületre osztott/normalizált MO bontási értékek meghatározása, amelyeket az 1. táblázatban tüntettünk fel. Ezekkel az értékekkel szemléltetjük a felületi minőség változását, ezzel együtt az aktív centrumok változását a kristályosítási idők függvényében. A BiOCl sorozat esetén megállapítottuk, hogy a kristályosítási idők növelése rontotta a kialakult felület katalitikus tulajdonságait hiszen a nagyobb fajlagos felülettel rendelkező BiOCl_120_48 kevesebb MO szennyezőt bontott el. Hasonló változást a TiO_2 esetén is tapasztaltak már [139]. A BiOBr sorozat esetén azt állapítottuk meg, hogy a kristályosodási idők nem befolyásolták a felületet. A BiOI sorozat esetén a felületi tulajdonságok javultak a kristályosítási idők növelésével, hiszen a BiOI_120_48 minta kisebb fajlagos felülettel bontott el megközelítőleg annyi szennyező anyagot, mint a nagyobb fajlagos felületű BiOI_120_3. Ez a jelenség irodalmi adatok alapján a felületi OH^- csoportoknak tudható be [138].

5.1.5. A bomlási mechanizmus és a köztitermékek vizsgálata

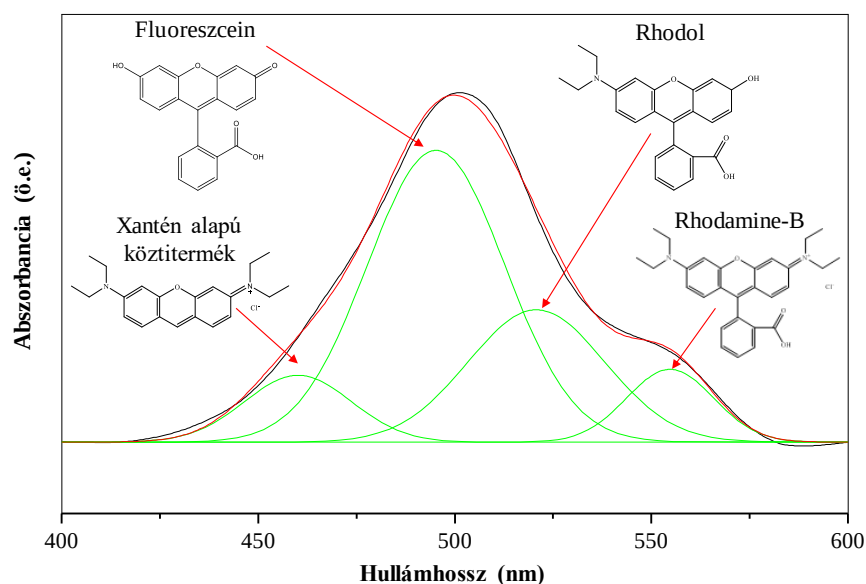
A MO bontások során a legaktívabbnak bizonyult BiOI_120_3 mintát választottuk RhB bontására UV és Vis megvilágítást alkalmazva, 0,1 mM-os törzsoldatból kiindulva. A 2 órás megvilágítás után a BiOI_120_3 Vis alatt az RhB szennyező 96,4 %-át és UV megvilágítás alatt a 86,2 %-át bontotta el. A szennyezőanyag abszorpciós spektrumát 460 nm-től 600 nm-ig

vettük fel és észrevettük, hogy a spektrumok eltolódnak kisebb hullámhosszú UV tartomány felé (20. ábra).



20. ábra – A BiOI_120 mintával végzett UV (balra) és Vis (jobbra) megvilágítás alatt végbement, különböző időpontokban vett RhB minták abszorpciós spektrumai

Ezt az eltolódást a tudományos szakirodalomban a RhB molekula dietilizációjával magyarázzák [140, 141], amelyekért a $\bullet\text{OH}$ gyökök felelősek. A $\bullet\text{OH}$ gyökök jelenlétének bizonyítására kumarin fotokatalitikus bontását is elvégeztük, a $\bullet\text{OH}$ gyökök detektálását pedig a 7-hidroxi-kumarin köztitermék vizsgálatával terveztük bizonyítani [142], de a BiOI_120_3 félvezető jelenlétében sajnálatosan fluoreszcenciásan nem detektáltuk a köztiterméket. Tovább vizsgálva megállapítottuk, hogy a BiOI_120_3 minta egyáltalán nem bontotta a kumarin és amiatt nem jelent meg a köztiterméke. Ezekből arra következtettünk, hogy a rendszerünkben nincs, vagy csak minimális a $\bullet\text{OH}$ gyökök koncentrációja, és a bomlás főként direkt lyukas oxidáción keresztül mehet végbe, viszont a kérdés még fentállt: vajon milyen köztitermékek keletkeztek? Erre a kérdésre kíséreltünk meg választ adni azzal, hogy a kapott spektrumokat felbontottuk és a kapott abszorpciós maximumokat azonosítottuk be (21. ábra).



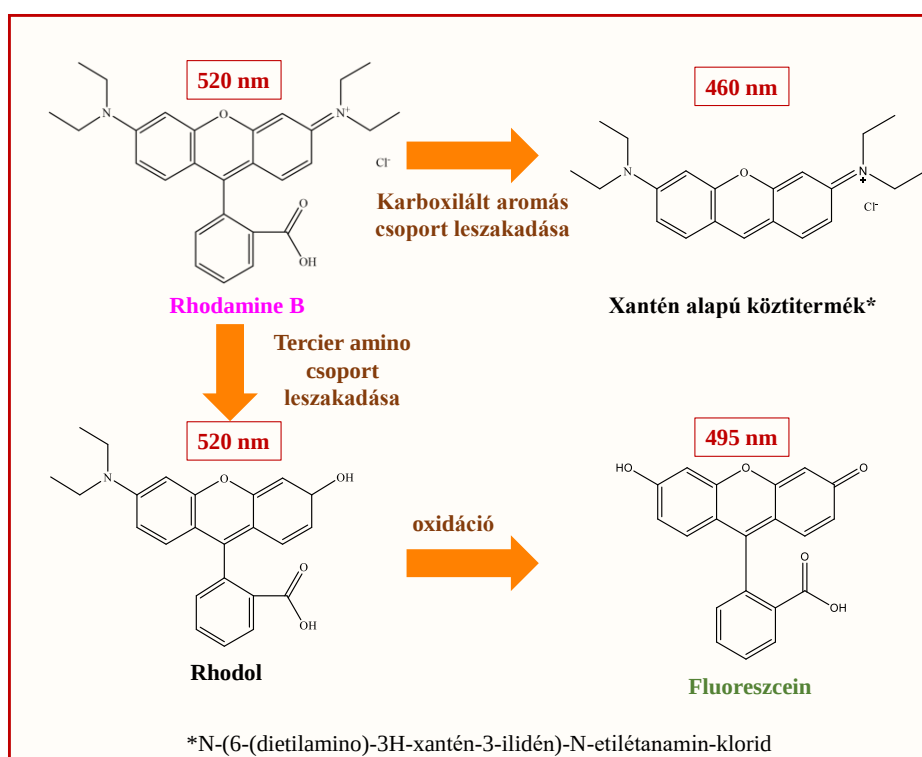
21. ábra – A BiOI_120_3 mintával végzett RhB bontás feltételezett elsődleges köztitermékei

Rhodolra (520 nm) és fluoreszceinre (495 nm) jellemző elnyeléseket azonosítottunk elsődleges köztitermékeként, és megfigyeltünk egy harmadik abszorpciós maximumot 460 nm-en, amelynek kevésbé kiterjedt konjugációs rendszere van, feltehetően egy aromás gyűrű leszakadása miatt. A feltételezésünk igazolására kiszámítottuk a lehetséges köztitermékek abszorpciós spektrumát és azt az eredményt kaptuk, hogy a harmadik köztitermék a N-(6-(diethylamino)-3H-xantén-3-ilidin)-N-etilétanaminium kloridé, amelynek a szerkezete hasonlít a RhB szerkezetére, de a karboxilált benzolgyűrű nélkül. A köztitermékek koncentrációját nem lehet pontosan kiszámítani, mivel a rodol abszorpciós maximuma egybeesik a fluoreszcein és az RhB fluoreszcenciájával [143].

Bár a köztitermékek mennyiségi meghatározása nem volt ilyen módon lehetséges, de fontos információk nyerhetők a bontási adatoknak a tanulmányozásával. Először is, a köztitermékek keletkezése az alkalmazott fényforrás függvényében különbözik. Ez nem egyedüli eset, mivel a kutatócsoport korábbi munkájában is megfigyeltek már hasonló tendenciákat, amikor összehasonlítottuk a különféle adalékanyagokkal módosított TiO₂ fotokatalizátorok UV és Vis aktivitását [144]. Mivel a BiOX fotokatalizátorok különböznek a TiO₂-tól, számos kérdés felmerülhet, vajon szükség van-e az általánosan javasolt fotokatalitikus bomlási mechanizmusra. Fontos megjegyezni azt is, hogy a xantén-alapú köztitermék nem volt jelen az UV-lebomlás során, de ez nem feltétlenül jelenti azt, hogy ez a köztitermék nem is képződik, hanem energetikailag előnyös lehet egy másik degradációs útvonal. Azt

feltételezzük, hogy az UV besugárzás során az RhB azért bomlik le kevésbé hatékonyan, mivel egyidejűleg a xantén alapú vegyület elszívhatja a töltéshordozókat, mivel szerkezete hasonló az RhB-hez.

Meghatároztuk egy direkt lyukas oxidációs folyamat lehetséges köztitermékeit és a köztük lejárló folyamatokat (22. ábra). Az eredmények szerint a RhB molekulából a karboxilált aromás csoport leszakadásával jöhet létre a xantén alapú köztitermék, a tercier-amin csoport leszakadásával jöhet létre a rodol, majd további oxidáció folyamat révén a fluoreszcein.



22. ábra – A RhB feltételezett bomlásának sematikus ábrája

5.2. Adalékanyagok hatása a bizmut oxohalogenidek (BiOX) szerkezetére, morfológiájára és fotokatalitikus hatékonyságára

Ahogy azt a 5.2-es fejezetben is részletesen leírtam, az adalékanyagoknak fontos szerepe van a kapott félvezető katalizátor tulajdonságaira. Ezt a hatást szerettem volna vizsgálni a BiOX anyagok körében és következő fejezetekben szeretném részletezni az erre kapott eredményeket.

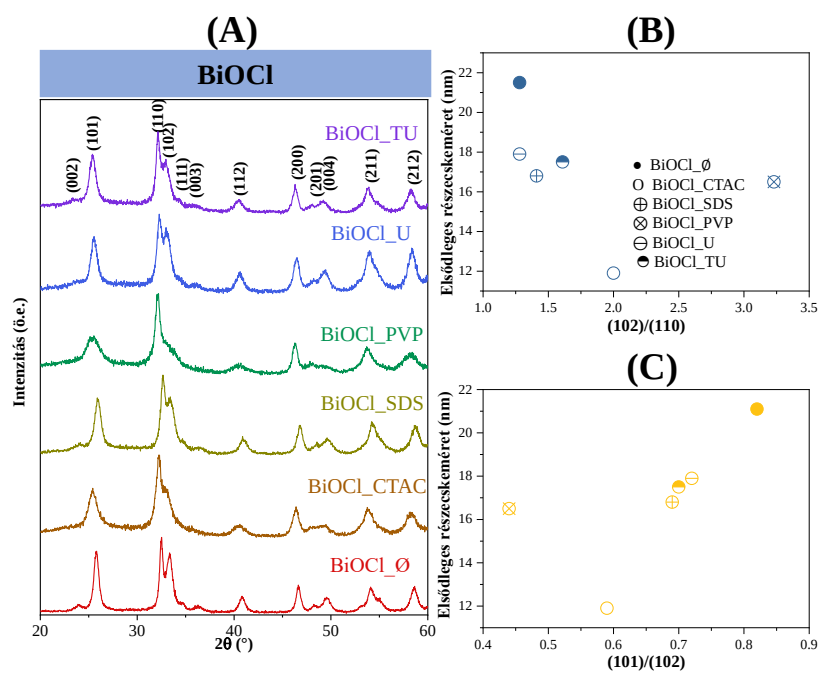
5.2.1. Röntgendiffrakciós mérések, és fajlagos felület meghatározás

A félvezetők előállítása során használt adalékanyagok kihathatnak a kristályoldalak növekedésére, amelyek befolyásolhatják a fotokatalitikus aktivitást is, hiszen nem minden kristályoldal egyformán aktív (lásd 2.5. fejezet). Ezen okból kifolyólag fontos vizsgálni a különböző oldalakat és azok egymáshoz viszonyított arányát.

A BiOCl mintasorozat esetén minden elkészített félvezető a tetragonális BiOCl-ra jellemző reflexiók jelentek meg. Az adalékanyag mentesen készített BiOCl_Ø mintánál az (101)-es, (110)-ás és az (102)-es reflexiók voltak a legintenzívebbek (23. ábra (A)). Adalékanyagok használatával a kristályoldalak aránya megváltozott, főként az (101)-é és az (102)-é. Ezeket indukálhatják morfológiai változások és okozhatnak fotokatalitikus aktivitási különbségeket is.

Megállapítottuk, hogy az adalékanyagok minden esetben csökkentették az elsődleges krisztallit méretet az adalékanyag mentes BiOCl_Ø mintához képest (2. táblázat). Mind közül a BiOCl_CTAC minta rendelkezett a legkisebb elsődleges részecskemérettel (11,9 nm). Ezen felül megvizsgáltuk az elsődleges krisztallit méret változásokat a kristályoldal arányok függvényében. Amikor az (102)/(110) arányok nőttek az elsődleges részecskeméret csökkentek egy bizonyos értékig, ezen felül újra nőni kezdtek (23. ábra (B)). Hasonló trendet követtek az (102)/(101) oldalak arányai is (C). Az (101)/(102) kristályoldalak közt nem találtunk összefüggést.

A fajlagos felület értékeit a 2. táblázatban foglaltam össze. Ahogy az várható volt a magasabb hierarchikus rendezettséget mutató BiOCl_CTAC mintának lett a legalacsonyabb fajlagos felülete, $5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A BiOCl_SDS esetén szintén nagy átlagos hierarchikus részecskeméretet mértünk, ám ennek fajlagos felülete megközelítette az adalékanyag nélkül kristályosított BiOCl_Ø értékét ($16 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A BiOCl_U mintának a kisebb hierarchikus részecskeméret ellenére kicsi a fajlagos felülete, $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. TU és PVP használata megnövelte a fajlagos felületet, szám szerint a BiOCl_U mintáé $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, míg a BiOCl_PVP félvezetőé $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, amely előnyösen hathat a fotokatalitikus folyamatokra.



23. ábra – Az adalékanyagokkal és anélkül előállított BiOCl félvezetők röntgendiffraktogramjai (A), és az elsődleges részecskeméret és az (102)/(110) (B), valamint az (101)/(102) kristályoldalak közti korreláció (C)

2. táblázat – Az adalékanyagokkal előállított BiOCl félvezetők morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus tulajdonságai

Minta neve	$D_{\text{kristallit}}$ (nm) (XRD)	$D_{\text{hierarchikus}}$ (μm) (SEM)	Tiltott sávszélesség (eV)	(101), (102) és (110) arányai	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Felületi feszültség ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Fotokatalitikus hatékonyság RhB-re (120 min) (%)		Fotokatalitikus hatékonyság fenolra (120 min) (%)	
							UV	Vis	UV	Vis
BiOCl_Ø	21,1	1,5	3,36	0.82:1.00:0.78	16	0,06057	43	99	21	2
BiOCl_CTAC	11,9	2,4	3,37	0.59:1.00:0.5	5	0,05861	11	99	24	0
BiOCl_SDS	16,8	2,4	3,44	0.69:1.00:0.71	15	0,06313	23	99	27	4
BiOCl_PVP	16,5	0,7	3,56	0.44:1.00:0.31	57	0,06561	91	99	31	3
BiOCl_U	17,9	1,6	3,38	0.72:1.00:0.78	8	0,06025	37	99	24	8
BiOCl_TU	17,5	1,2	3,46	0.70:1.00:0.62	25	0,06312	69	99	30	8

3. táblázat – Az adalékanyagokkal előállított BiOBr félvezetők morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus tulajdonságai

Minta neve	$D_{\text{kristallit}}$ (nm) (XRD)	$D_{\text{hierarchikus}}$ (μm) (SEM)	Tiltott sávszélesség (eV)	(102)/(110) arány	S_{BET} ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Felületi feszültség ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Bi^{3+}	Bi^{4+}	Bi^{5+}	Fotokatalitikus hatékonyság RhB-re (120 min) (%)	
							A teljes Bi mennyiségből (%)			UV	Vis
BiOBr_Ø	12,0	2,0	2,85	1,00:1,00	18	0,05645	93,2	6,8	0,0	19	44
BiOBr_CTAB	23,8	1,4	2,84	0,92:1,00	14	0,05420	100,0	0,0	0,0	41	47
BiOBr_SDS	11,5	1,3	2,86	0,92:1,00	10	0,05073	100,0	0,0	0,0	33	40
BiOBr_PVP	14,3	1,2	2,96	0,36:1,00	41	0,05756	76,1	16,3	7,7	49	97
BiOBr_U	22,8	1,3	2,80	0,93:1,00	10	0,05758	89,3	8,5	2,2	14	93

—	BiOBr_TU	25,3	0,8	2,85	0,76:1,00	33	0,06345	91,6	5,4	3,0	41	68
---	----------	------	-----	------	-----------	----	---------	------	-----	-----	----	----

4. táblázat – Az adalékanyagokkal előállított BiOI félvezetők morfológiai, optikai, szerkezeti és fotokatalitikus tulajdonságai

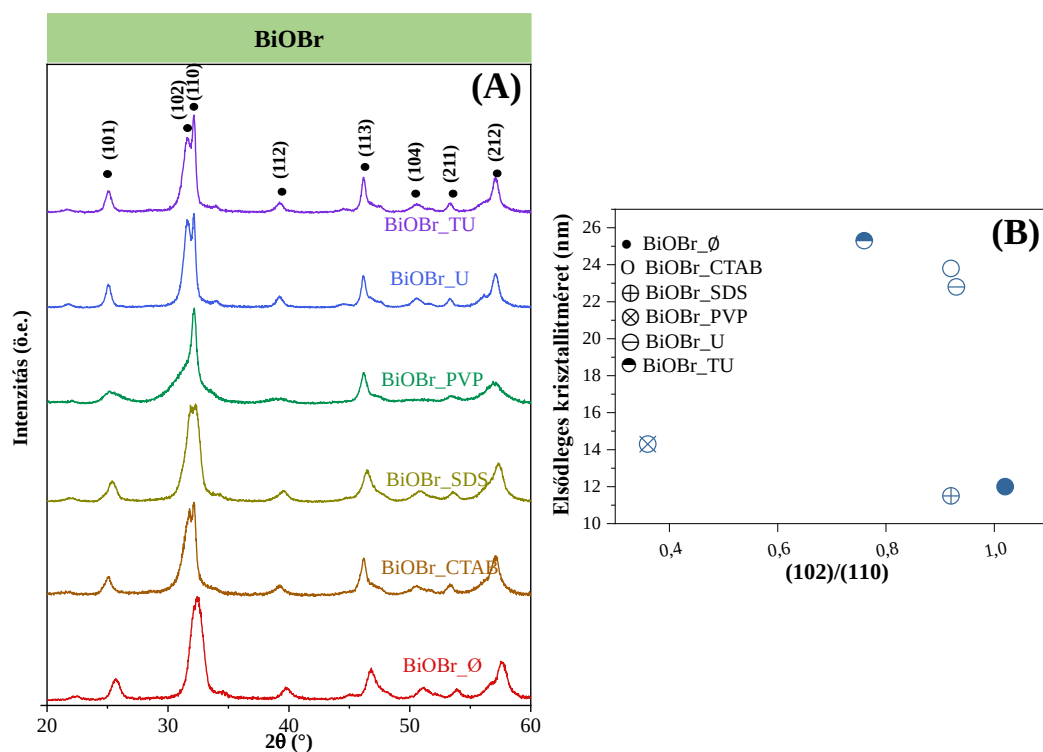
Minta neve	$D_{\text{kristallit}}$ (nm) (XRD)	$D_{\text{hierarchikus}}$ (μm) (SEM)	Tiltott sávszélesség (eV)	(101), (102) és (110) arányai	Felületi feszültség ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)	Fotokatalitikus hatékonyság RhB-re (Vis, 120 min) (%)	Fotokatalitikus hatékonyság fenolra (Vis, 120 min) (%)
BiOI_Ø	20,0	1,7	1,91	0.36:0.98:1.00	0,05941	100	55
BiOI_CTAB	12,1	2,8	1,87	0.26:0.64:1.00	0,05899	100	27
BiOI_CTAC	12,1	2,6	1,86	0.16:0.58:1.00	0,10508	100	24
BiOI_SDS	16,1	1,5	1,84	0.33:0.83:1.00	0,05085	100	42
BiOI_PVP	11,6	1,9	1,93	0.35:0.65:1.00	0,05812	100	68
BiOI_U	21,1	3,4	1,86	0.00:0.75:1.00	0,05712	100	43
BiOBr_TU	18,3	5,0	1,80	0.00:1.05:1.00	0,05541	100	22

Az 24. ábra (A) mutatja az adalékanyagokkal készült BiOBr félvezetők röntgendiffraktogramjait, amelyen a tetragonális BiOBr-re jellemző intenzitások jelennek meg, más anyagra jellemző reflexiókat nem figyeltünk meg. A BiOBr_Ø esetén észrevehető, hogy az (110) és az (102) kristályoldalakra jellemző reflexiók a legintenzívebbek. Amikor adalékanyagokat használtunk a BiOBr félvezetők előállításánál, megfigyelhető, hogy az (110) és az (102) kristályoldalakra jellemző intenzitások arányai megváltoznak (3. táblázat).

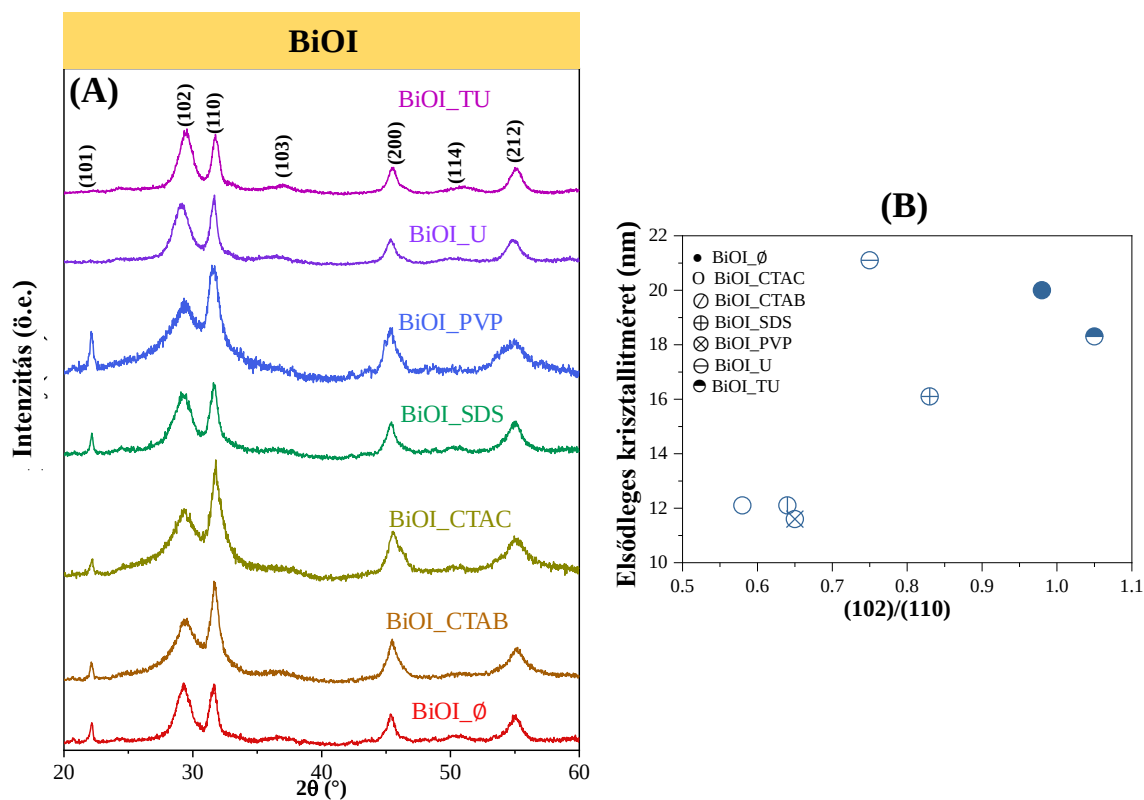
A BiOBr_PVP és BiOBr_TU minták rendelkeztek a legalacsonyabb (102) kristályoldal intenzitással a BiOBr_Ø, BiOBr_U, BiOBr_SDS és BiOBr_CTAB anyaghoz képest. Ez azt jelenti, hogy a PVP and TU szelektíven adszorbeálódik a BiOBr kristálygócok felületén úgy, hogy az (110) kristályoldal növekedése kedvezményezetté válik és ezt a megfigyelésünket a tudományos szakirodalom is alátámasztja [96]. A CTAB, a SDS, és a U az (102)/(110) kristályoldal arányára nincs hatással.

Az 3. táblázatban feltüntetett elsődleges részecskeméret adatok arra mutattak, hogy az adalékanyagok növelik a primer krisztallitméretet a nem adalékolt BiOBr_Ø mintához képest (pl.: BiOBr_Ø 12,0 nm vs. BiOBr_TU 25,3 nm), kivéve a BiOBr_SDS esetén, amikor a részecskeméret csökkent 11,5 nm-re. Az alacsony részecskeméret előnyös lehet a fotokatalitikus aktivitásra, hiszen az alacsony krisztallitmérethez általában nagyobb fajlagos felület társul [145].

Az (102)/(110) kristályoldal arányának növekedésével az elsődleges részecskeméret egy maximumgörbe mentén változik (24. ábra (B)). Ez alól a BiOBr_SDS kivétel volt, valószínűsíthetően az eltérő felületi viselkedés miatt.



24. ábra – Az adalékanyagokkal és adalékanyagmentesen előállított BiOBr félvezetők röntgendiffraktogramjai (A), valamint az elsődleges részecskeméret és az (102)/(110) kristályoldalak közti korreláció (B)



25. ábra – Az adalékanyagokkal és adalékanyagmentesen előállított BiOI félvezetők röntgendiffraktogramjai (A) és az (102)/(110) kristályoldalak közti korreláció (B)

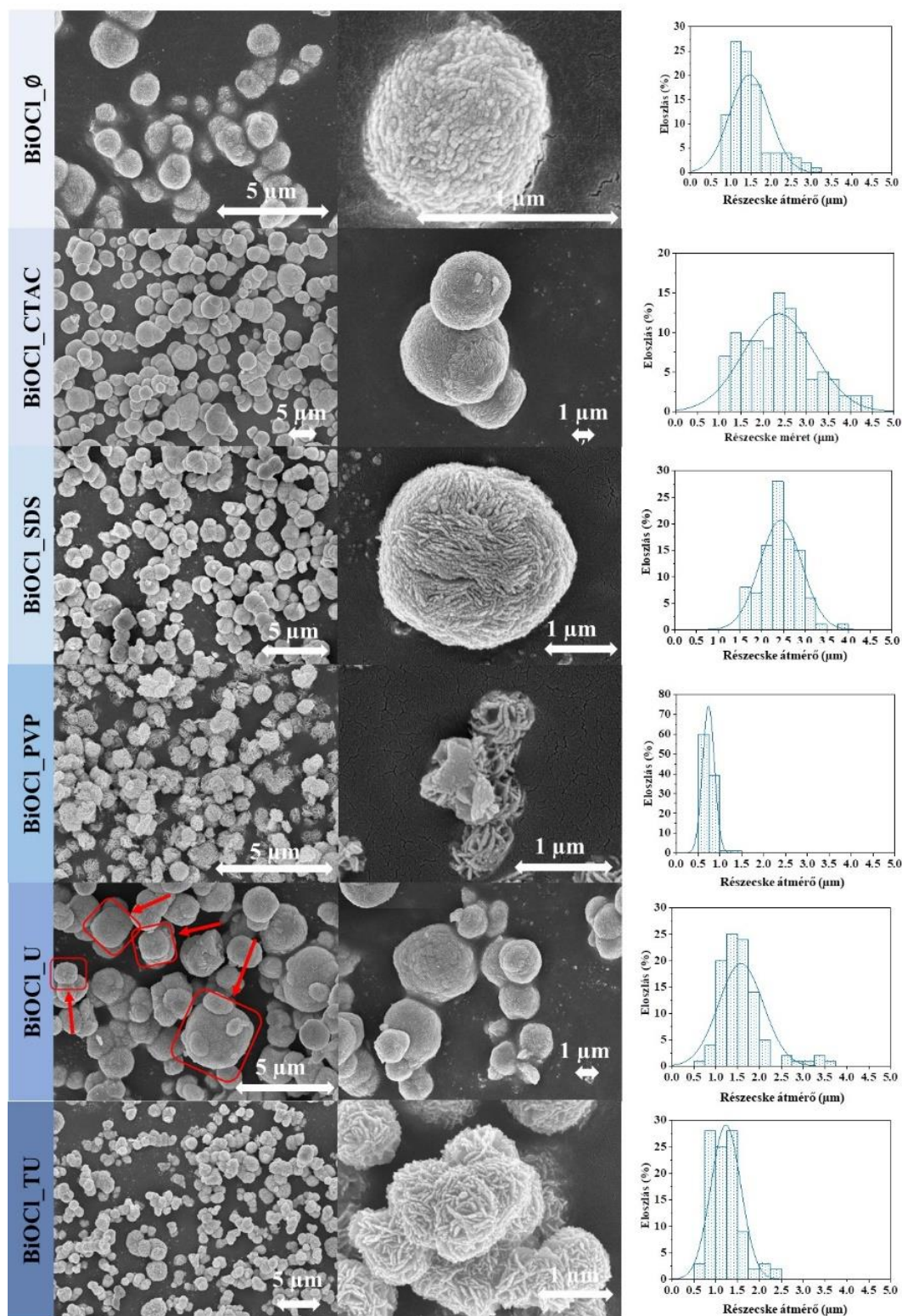
25. ábra mutatja a kapott BiOI minták röntgen diffraktogramjait, amelyeken beazonosítottuk a BiOI tetragonális szerkezetét (JCPDS kártya: 73-2062), és más anyagra utaló intenzitásokat nem fedeztünk fel. Észrevehető azonban 25. ábrán, hogy U és TU alkalmazásakor a (101) kristálytani sík diffrakciós csúcsa eltűnik. Ezek a változások különböző morfológiákat jelezhetnek, amelyek előnyösek lehetnek a fotokatalitikus aktivitás szempontjából.

Az adalékanyagokkal készült BiOI anyagok - kivéve a karbamid jelenlétében készített mintát - elsődleges krisztallitméretei csökkentek az adalékanyag nélküli BiOI mintához (BiOI_Ø) képest (3. táblázat). Amikor PVP-t alkalmaztunk az előállítás során, a legkisebb elsődleges kristálméret-értéket kaptuk (11,6 nm). A csökkent primer kristályos méret előnyös lehet a fotokatalitikus aktivitás szempontjából, mivel a kisebb krisztallitméret nagyobb fajlagos felületet eredményez.

Megvizsgálva az (102)/(110) kristályoldalak arányait, megállapítottuk, hogy az kristályoldalak arányának növekedésével az elsődleges részecskeméret is nőnek (25. ábra (B)).

5.2.2. Morfológiai vizsgálat

A BiOCl_Ø minta SEM felvételei a 26. ábrán láthatók, amelyek alapján elmondható, hogy a félvezető hierarchikus mikrogömb formában kristályosodott ki, ami nanoméretű lapokból épül fel. CTAC és SDS adalékanyagok használata során nem változott a morfológia, de az átlagos hierarchikus részecskeméret növekedett mindkét esetben a kiindulási 1,5 µm-ről (BiOCl_Ø) 2,4 µm-re. A BiOCl_CTAC esetén a részecskeméret eloszlás heterodiszperzebb lett. BiOCl_PVP, BiOCl_U és BiOCl_TU mintáknál a gömb morfológia megváltozott izomorf hierarchikus „virág” alakká. A legkisebb átlagos hierarchikus részecskeméretet a PVP alkalmazása során sikerült elérni (0,7 µm). U alkalmazása esetén az átlagos hierarchikus részecskeméret nem változott nagy mértékben (1,6 µm), TU esetén viszont szintén csökkent (1,2 µm). A BiOCl_U minta SEM felvételein észrevettük, hogy a hierarchikus gömbök mellett néhány kocka alakú mikrokristály is megjelent (26. ábra, piros keret).



26. ábra – Az adalékanyagokkal készült BiOCl anyagok SEM felvételei és a hierarchikus részecskeméret eloszlásuk

Adalékanyagok nélküli előállítás során a BiOBr-nál is hierarchikus gömb morfológia alakult ki, amely gömbök kisebb lapokból épülnek fel (27. ábra). Amikor CTAB-t adtunk a

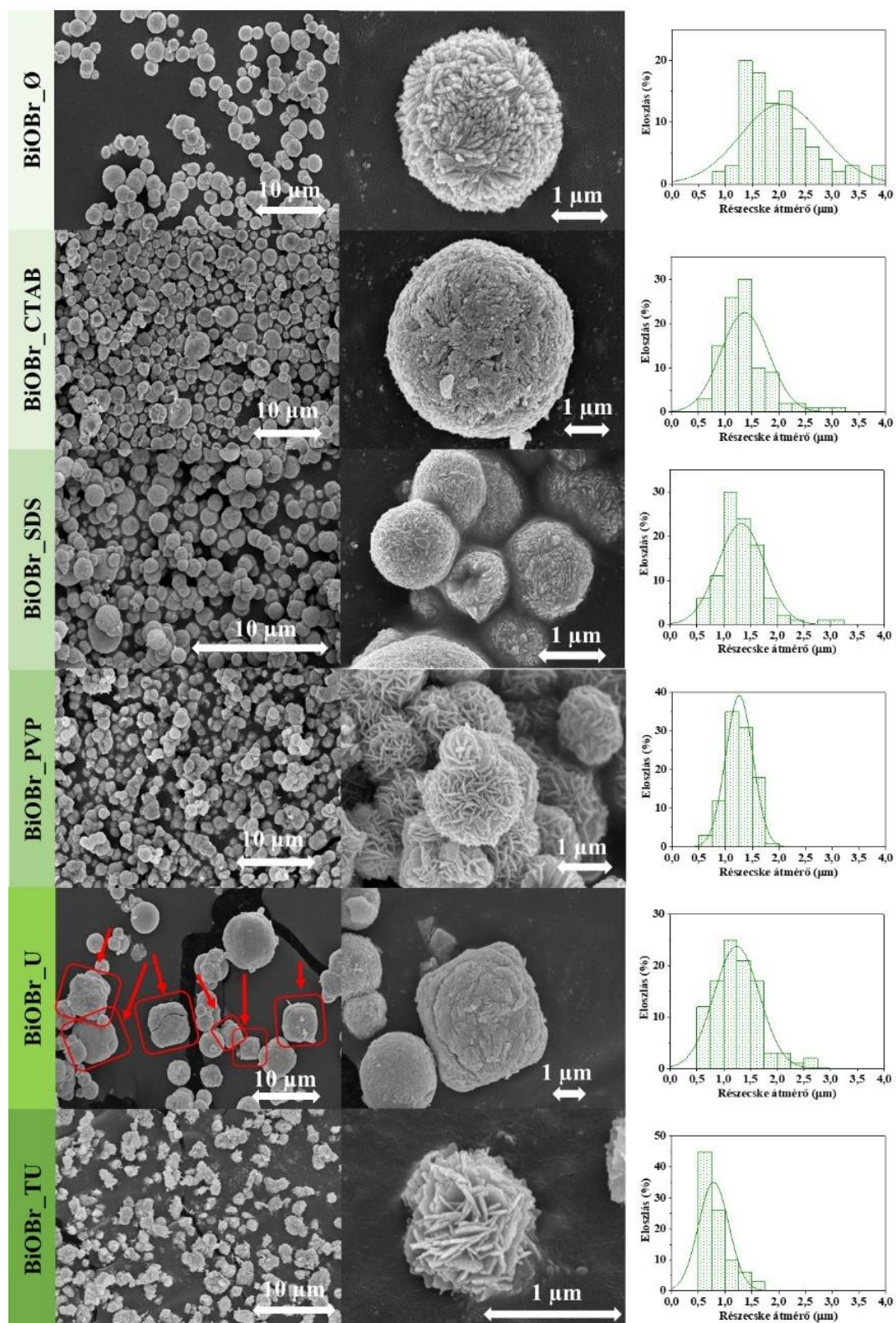
szintézis elegyhez, a morfológia nem változott meg jelentősen, de az átlagos hierarchikus részecskeméret lecsökkent 2,0 μm -ról 1,3-1,4 μm -re. CTAB alkalmazása miatt a részecskeméret eloszlása is homodiszperzebbé vált.

A BiOBr_PVP esetén észrevehető, hogy a hierarchikus mikrogömb morfológia átalakult „mikrovirág” szerkezetté, a másodlagos szerkezetet felépítő lapok pedig kevésbé szorosan helyezkednek el egymáshoz viszonyítva. Az átlagos hierarchikus részecskeméret lecsökkent 2,0 μm -ról 1,2 μm -re, és a minta részecskeméret eloszlása is monodiszperzebb lett a BiOBr_Ø mintához képest. A lecsökkent méret feltételezett oka, hogy a kialakult lapok vékonyabbak lettek, ami indokolhatja a kisebb elsődleges részecskeméretet, illetve az (102) kristályoldal kisebb intenzitását is. Érdeemes megjegyezni, hogy a PVP és az SDS jelenléte eredményezhet hierarchikus üreges gömb morfológiát is [99, 100], így szükségessé vált további TEM vizsgálatokat végezni.

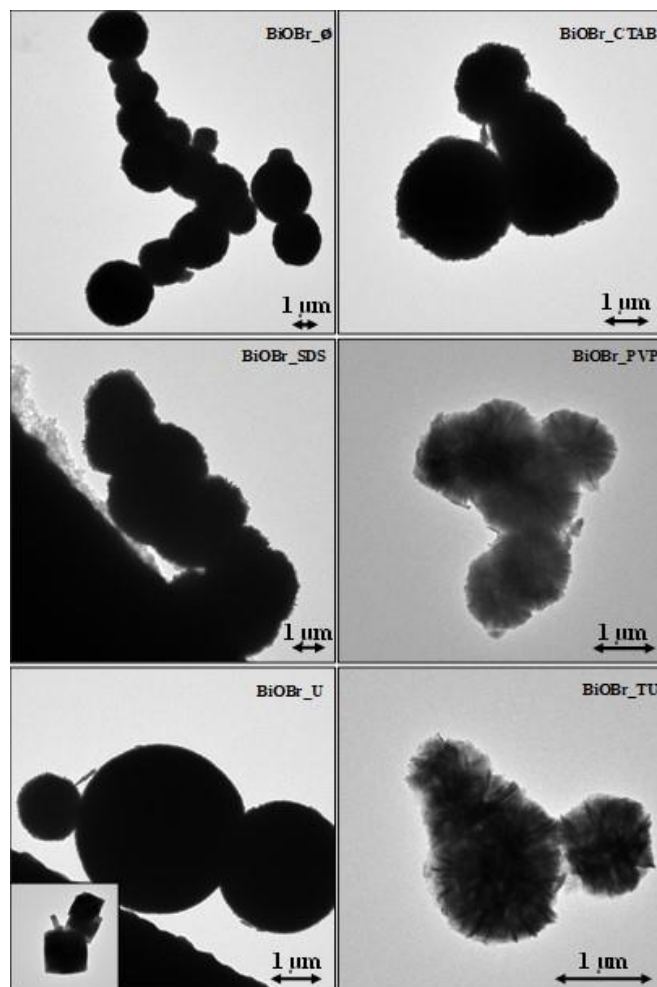
Amikor karbamidot alkalmaztunk adalékanyagként (BiOBr_U), a hierarchikus gömb mikrokristályok mellett megjelentek kocka alakú mikrokristályok is, ahogy azt a BiOCl_U esetén is észrevettük (27. ábra, piros keret), és az átlagos hierarchikus részecskeméret lecsökkent 2,0 μm -ról 1,3 μm -re. A BiOBr_TU minta a BiOBr_PVP mintához hasonlóan hierarchikus mikrovirág morfológiát vett fel, és az átlagos hierarchikus részecskeméret ebben az esetben volt a legkisebb (0,8 μm).

A hierarchikus részecskeméret eloszlás eredményeiből arra következtettünk, hogy az adalékanyag hatására minden esetben szűkebb lett a méreteloszlási tartomány az adalékanyag nélkül készített BiOBr_Ø mintához képest (0,75–4,00 μm). A BiOBr_TU és BiOBr_PVP mutatta a legkisebb átlagos hierarchikus méretet (BiOBr_TU: 0,8 μm , BiOBr_PVP: 1,2 μm) és a legszűkebb méreteloszlási tartományt is (BiOBr_TU: 0,5 μm – 1,5 μm , BiOBr_PVP: 0,5 μm – 2,0 μm).

A 28. ábrán jelenítettük meg az adalékanyagokkal előállított BiOBr félvezetők TEM felvételeit. A felvételeken jól látszik, hogy a BiOBr_Ø, BiOBr_CTAB, BiOBr_SDS és a BiOBr_U mintákat tömör hierarchikus mikrogömbök kristályok alkotják. Az irodalomból vártakkal ellentétben (ld. 2.5. fejezetben), a BiOBr_PVP és a BiOBr_TU minták szintén tömör hierarchikus szerkezetet mutattak, vagyis elmondható, hogy egyik adalékanyag esetén sem alakult ki üreges gömb morfológia.



27. ábra – Az adalékanyagokkal készült BiOBr anyagok SEM felvételei és a hierarchikus részecskeméret eloszlásuk

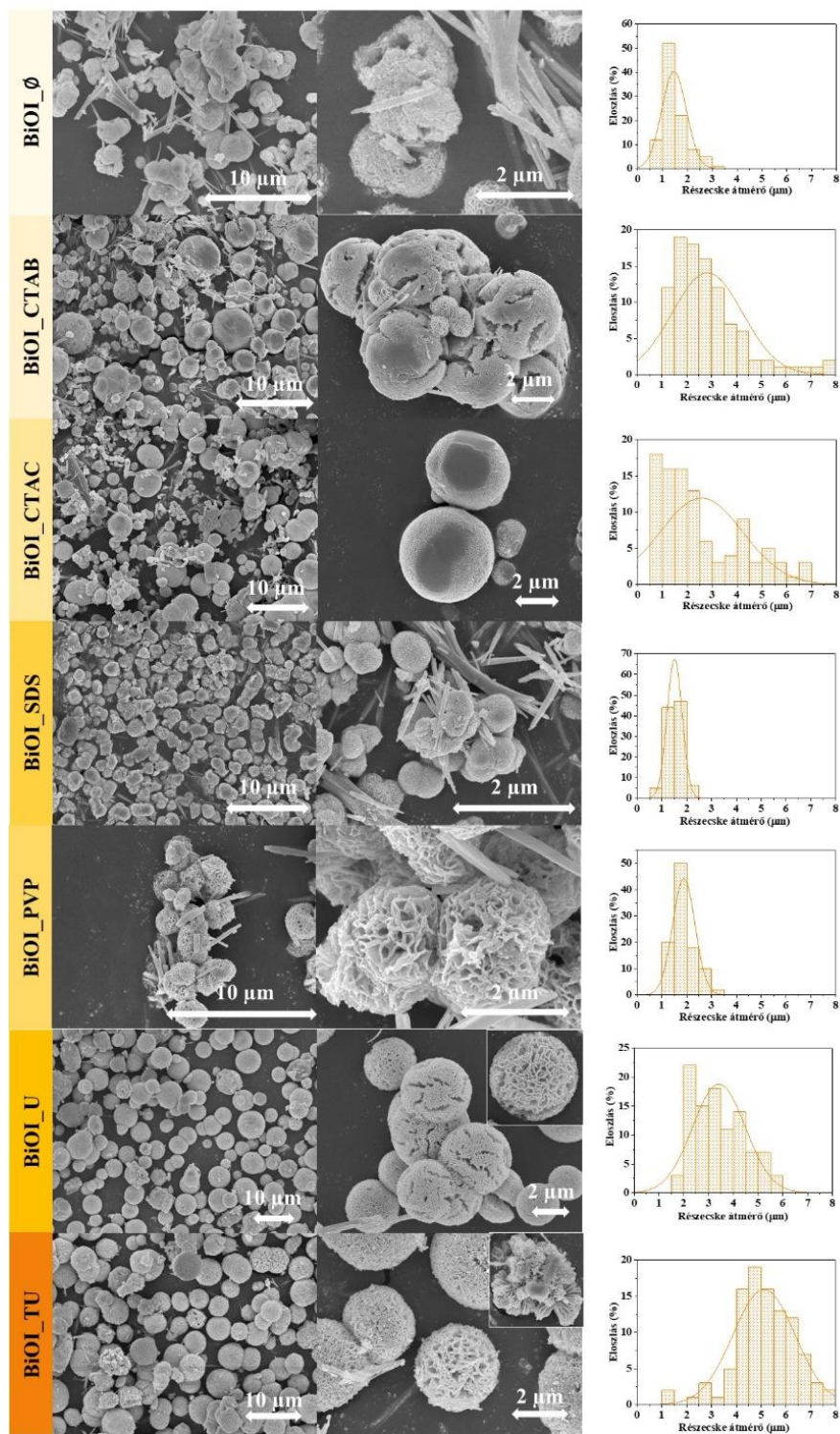


28. ábra – Az adalékanyagok jelenlétében előállított BiOBr félvezetők TEM felvételei

Amint a 29. ábra is szemlélteti, a BiOI sorozat esetében az adalékok alkalmazásakor a kapott anyagok morfológiájára gyakorolt hatás a BiOCl-hez és a BiOBr-hez képest nagyon eltérő volt. A BiOI_Ø 1,7 µm-es átlagos átmérőjű mikroszférikus hierarchikus felépítést mutatott, de emellett tűkristályok is megjelentek (29. ábra). A CTAB alkalmazásakor a fő morfológia nem változott, de a mikrogömbök felületén repedések és néhol teljesen sima részek is megjelentek. Az átlagos hierarchikus méret 1,7 µm-ről 2,8-ra, a méreteloszlási tartomány pedig 0,5 - 3,0 µm-ről 1,0 - 8,0 -re nőtt. Hasonló jelenség figyelhető meg a BiOI_CTAC esetében, repedések megjelenése nélkül. Az átlagos hierarchikus kristálméret növekedett az adalék nélkül szintetizált mintához képest (2,0 µm-ről 2,6 µm-re), míg a méreteloszlás hasonló volt a BiOI_CTAB-hoz (0,5 - 7,0 µm). Amikor az SDS-t alkalmaztunk a BiOI szintézise során, az nem befolyásolta a morfológiát, de az átlagos hierarchikus kristálméret kis mértékben csökkent. A BiOI_PVP mintánál sem változott a fő morfológia. Az átlagos hierarchikus kristálméret 1,7 µm-ről 1,9 µm-re nőtt, ami felettébb érdekes hiszen, a BiOCl_PVP és

BiOBr_PVP esetében kisebb lett a hierarchikus kristályméret. Karbamid alkalmazásakor a BiOCl_U és a BiOBr_U mintákkal ellentétben itt nem keletkeztek kocka alakú kristálymorfológiák, ellenben kétféle mikrogömböt figyeltünk meg: olyanokat, amelyeken nem jelentek meg repedések (hasonlóan BiOI_PVP mintához), illetve egyes mikrogömbökön felületi repedések jelentek meg, (hasonlóan a BiOI_CTAB minához). Az átlagos hierarchikus kristályméret a BiOI_Ø mintához képest 1,7 µm-ről 3,0 µm-re nőtt. A tiokarbamid hasonló hatással volt a BiOI-anyagok morfológiájára, mint a PVP, de a jellegzetes és szabályos mikrogömbök mellett néhány „mutáns” szerkezet is kialakult. Az átlagos hierarchikus kristályméret a BiOI_Ø 1,7 µm-ről 5,0 µm-re nőtt. Tűkristályok a BiOI_CTAB, BiOI_CTAC, BiOI_SDS, BiOI_PVP esetében jelentek meg, BiOI_U és BiOI_TU esetén viszont nem képződtek ezek a kristályformák.

A SEM és TEM felvételek eredményeiből arra következtethetünk, hogy az adalékanyagok nemcsak az elsődleges részecskeméretet és a kristály oldalak arányát befolyásolhatják, hanem a morfológiát, a hierarchikus méretet és a részecskeméret eloszlást is, amelyek hatással lehetnek a fotokatalitikus bontási hatékonyságra is.



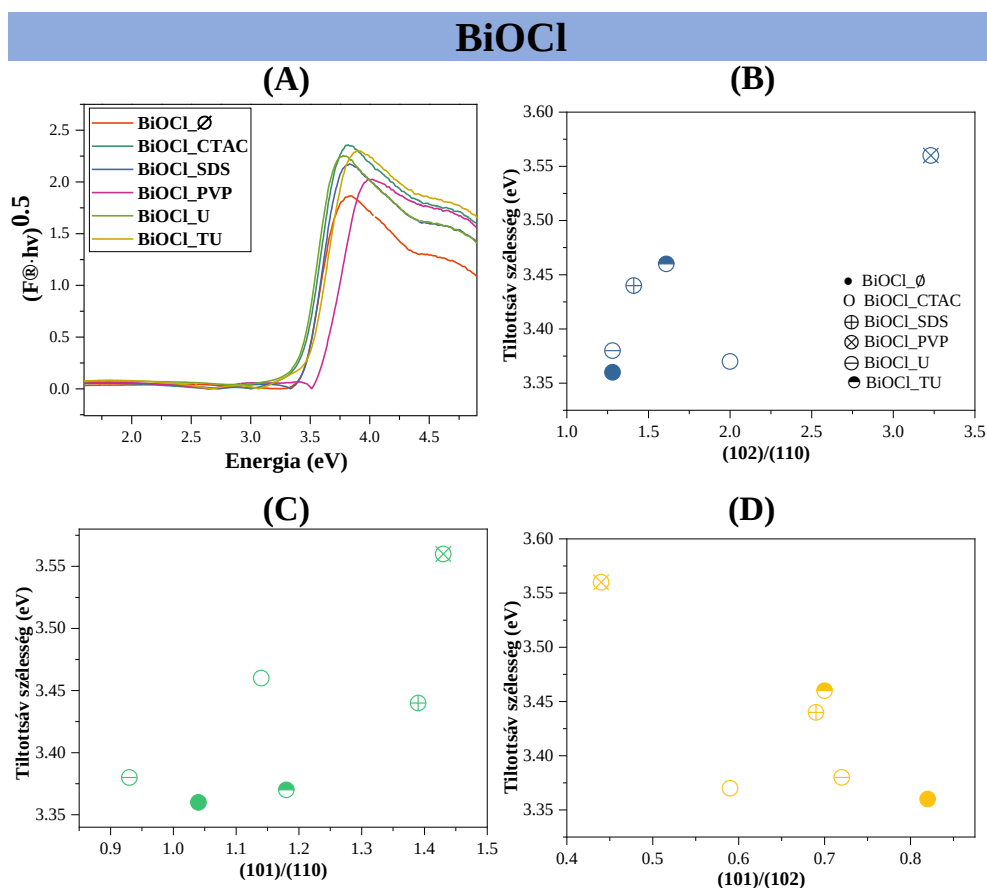
29. ábra – Adalékanyaggal és adalékanyag nélkül előállított BiOI félvezetők SEM felvételei

5.2.3. Tiltotsáv szélesség meghatározás

Az adalékanyagok jelenlétében előállított BiOX-ek vizsgálatakor azt figyeltük meg, hogy a BiOCl sorozat esetén a tiltotsáv szélesség 3,2 eV-3,5 eV értékek között változott (4. táblázat) (30. ábra (A)), a kiszámolt értékek megegyeznek az irodalomban meghatározott

értékekkel [37]. Az értékek alapján a BiOCl félvezetőket várhatóan UV megvilágítással lehet gerjeszteni.

A tiltotsáv szélesség értékek függnek a kristályoldalaktól, ezért a továbbiakban megvizsgáltuk a kiszámolt értékek és a kristályoldal arányok közti összefüggést. Megállapítottuk, hogy az (102)/(110)-ás kristályoldal arányának növekedése kék eltolódást okozott (30. ábra (B)), vagyis minél kisebb az (110) kristályoldal, annál magasabb a tiltotsáv szélesség is. Hasonló tendenciát véltünk felfedezni az (101)/(110)-ás oldalak aránya között is (30. ábra (C)). Végül megállapítottuk, hogy az (101)/(102) oldalak arányainak növekedése vörös eltolódást okoz a tiltotsáv szélességekben, vagyis minél intenzívebb az (102)-es oldal reflexiója, az értékek annál alacsonyabbak (30. ábra (D)).



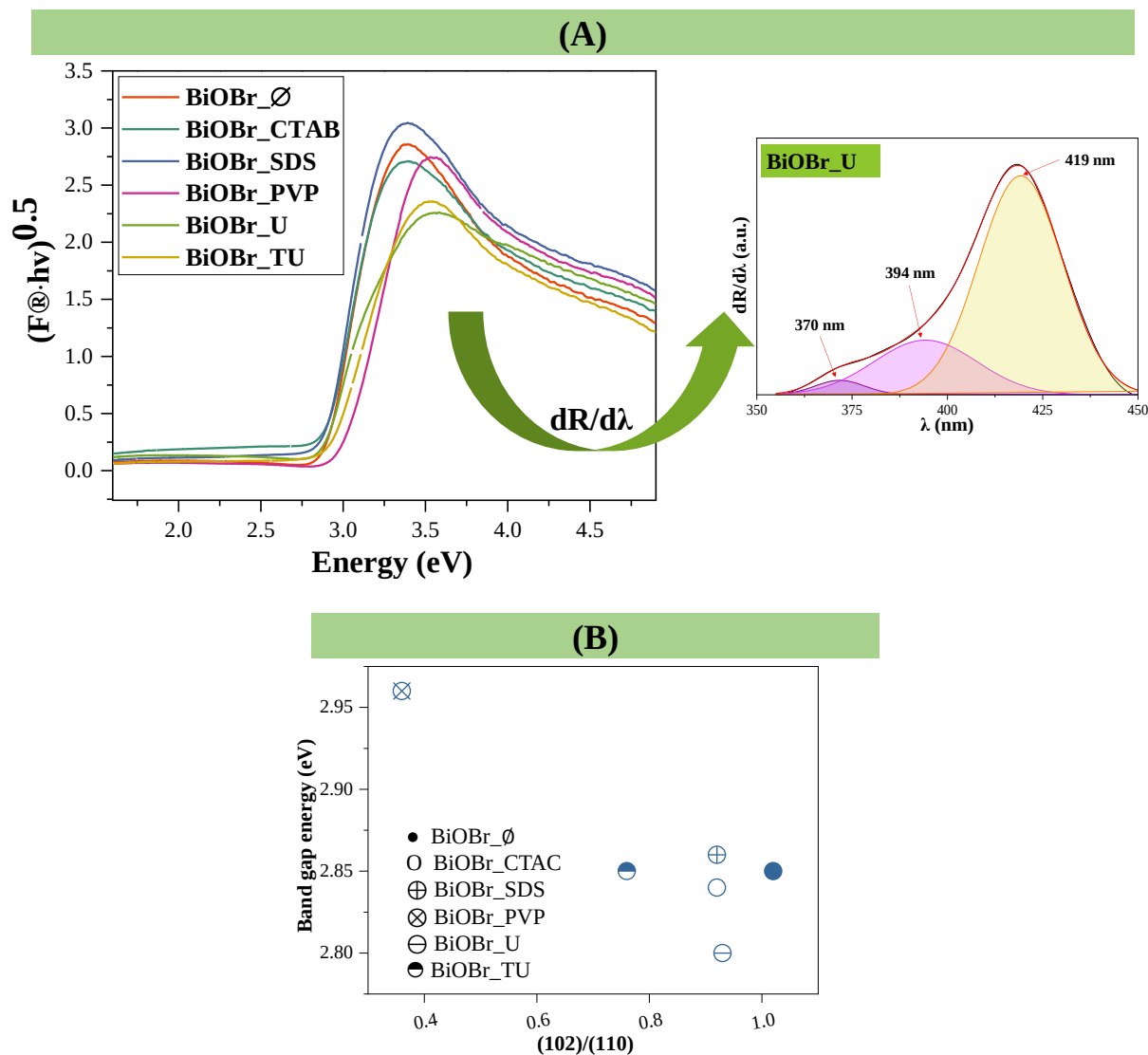
30. ábra – A BiOCl félvezetők DRS spektrumai (A) és a tiltotsáv szélesség és az (102)/(110)-ás (B), az (101)/(110)-ás (C) és a (101)/(102)-es (D) kristályoldal arányok közti korrelációk

A BiOBr félvezető anyagok tiltotsáv szélesség értékeinek meghatározásánál megállapítottuk, hogy az adalékanyagok kisebb mértékben befolyásolják az értékeket, amik

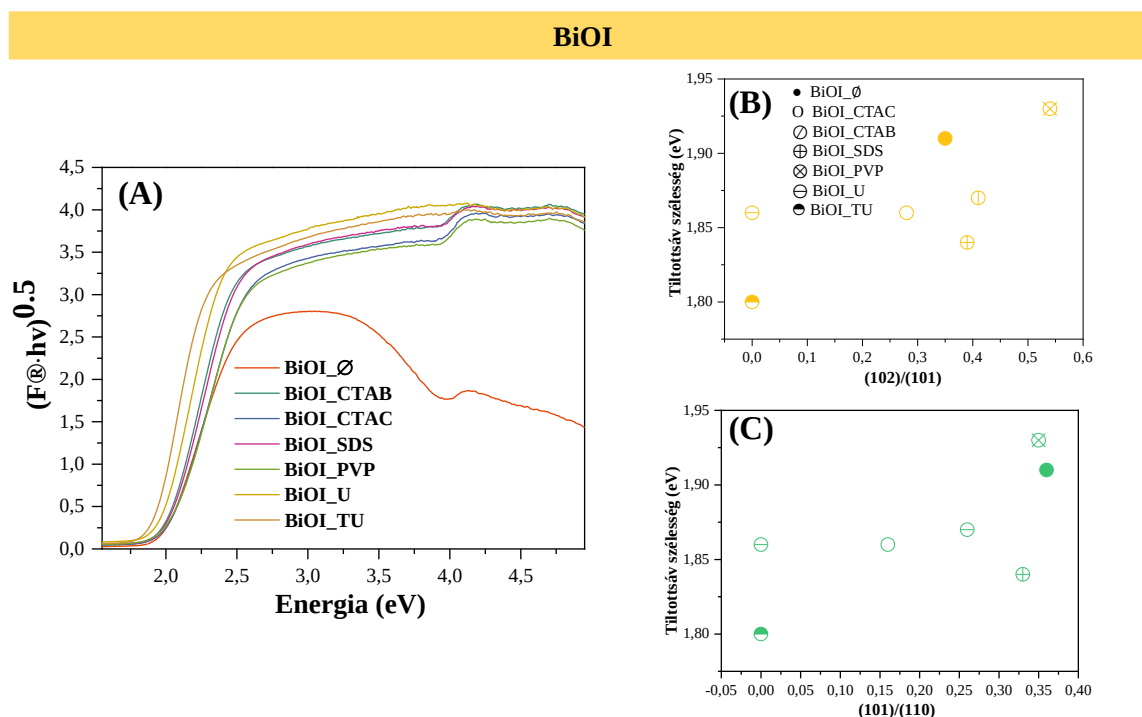
2,80-2,96 között változtak. (3. táblázat). A tiltotsáv szélességek nagyon hasonlóak voltak a tudományos szakirodalomban megtalálható értékekkel (2.7–3.0 eV) [37] és ezek közül a BiOBr_PVP minta rendelkezett a legmagasabb tiltotsáv szélesség értékkel (2,96 eV).

A BiOBr_U minta diffúz reflexiós spektrumán egy váll jelent meg, amiből egy vagy több anyag jelenlétére gyanakodhatunk, így meghatároztuk az elsőrendű deriváltját (31. ábra (A) jobb oldalon), melyen 3 abszorpciós maximum tűnt fel, egy a Vis tartományában és kettő az UV tartományban. 418 nm-es maximumnál a BiOBr tetragonális fázisának tiltotsáv szélességét azonosítottuk ($418 \text{ nm} = 2,9 \text{ eV}$). Az UV tartományba eső 370 nm-nél a $\text{Bi}_6\text{O}_6(\text{OH})_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 1,5 \text{ H}_2\text{O}$ -re jellemző tiltotsáv szélesség értéket kaptunk. A másik UV tartományban lévő, 394 nm-es maximum pedig a $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{OH})(\text{NO})_3$ anyaghoz tartozik. Mindkét bizmut-nitrát-hidrátnak vannak fotokatalitikus tulajdonságai [146-148], sőt már bizonyították, hogy ezen anyagok jelenléte növelheti a fotokatalitikus aktivitást [149]. Valószínűsíthető, hogy ez a két anyag nagyon kis mennyiségben lehet jelen, és ez az oka annak, hogy az XRD vizsgálatok során nem találtunk rájuk utaló reflexiókat.

Az XRD vizsgálatokhoz hasonlóan, a tiltotsáv szélesség értékeket is megvizsgáltuk az (102)/(110) kristályoldal arányok változásának függvényében. Megállapítottuk, hogy a kristályoldal arányok növekedése vörös eltolódást okoz a BiOBr tiltotsáv szélesség értékekben, vagyis ez azt jelenti, hogy az (102)-es kristályoldal tiltotsáv szélesség értéke alacsonyabb (31. ábra (B)).



31. ábra – Az adalékanyagokkal készült BiOBr anyagok diffúz reflexiós spektrumai (A), a BiOBr_U minta elsőrendű deriváltja (A nyíl) és a tiltotsáv szélesség és a (102)/(110) kristályoldal arányok közti korreláció (B)



32. ábra - Az adalékanyagokkal készült BiOI anyagok diffúz reflexiók spektrumai (A), illetve a tiltotsáv szélesség és a (101)/(102) (B) és az (101)/(110) (C) kristályoldal arányok közti korreláció

A kapott BiOI anyagok optikai tulajdonságait vizsgálva kiderült, hogy a változatos morfológia ellenére az alkalmazott adalékanyagok nem gyakoroltak jelentős hatást a tiltott sáv szélesség értékeire (4. táblázat), amelyek megegyeztek a tudományos irodalomban publikált adatokkal (BiOI: 1,9-2,0 eV) [3]. A tiltott sáv szélesség értékei alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a BiOI minták látható fény besugárzása alatt gerjesztődhetnek, így bontva a szennyezőanyagokat.

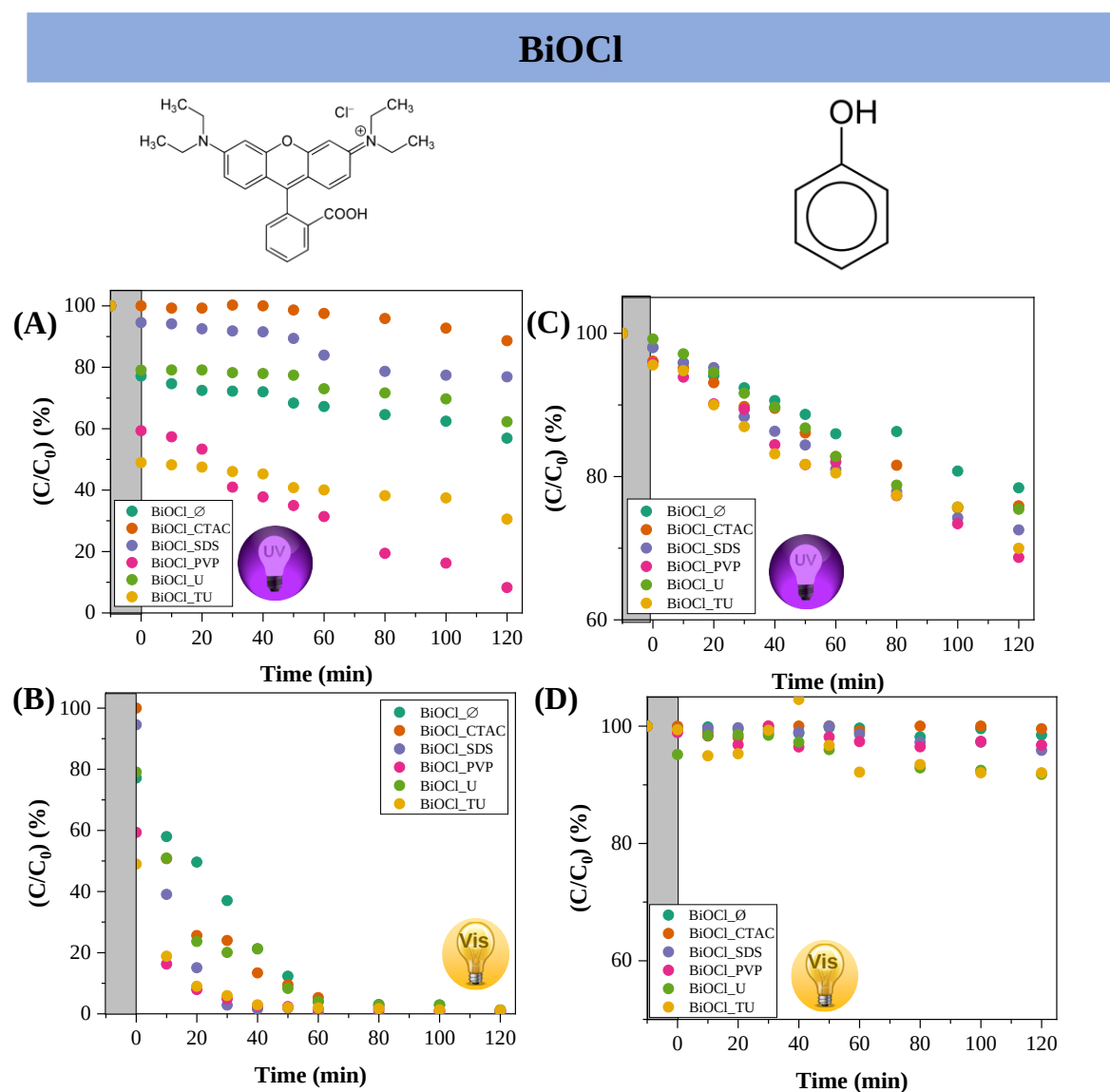
Megvizsgálva a tiltotsáv szélesség értékeket és kristályoldalak közti összefüggéseket az (102)/(101) kristályoldal arányok változásának függvényében kimondható, hogy hasonlóan a BiOCl és BiOBr eredményeihez az (102)-es kristályoldal növekedése vörös eltolódást okoz a BiOI tiltotsáv szélesség értékekben (32. ábra (B)). Tovább vizsgálva az (101)/(110) oldalak arányait megállapítottuk, hogy ha az (101)-es oldal nagyobb, mint az (110)-ás oldal, akkor az szintén vörös eltolódást okoz (32. ábra (C)).

Ezen eredmények alapján elmondható, hogy az (102)-es oldalnak a tiltotsáv szélesség értéke a legalacsonyabb, majd az (101)-esnek és végül az (110)-ás oldalnak. Ezek alapján elmondható, hogy minél intenzívebb az (102)-es kristályoldal annál jobban tolódik el a tiltotsáv szélesség érték a látható fény tartományba.

5.2.4. A BiOCl fotokatalitikus aktivitása fenol és RhB bontásában

Az adalékanyagok hatását a BiOCl félvezető fotokatalitikus tulajdonságaira RhB és fenol fotokatalitikus bontása mellett határoztuk meg.

A 33. ábra (A) részén látható, hogy RhB bontása (0,1 mM-os törzsoldatból kiindulva) során UV megvilágítás alatt kisebb a fotokatalitikus bontási hatékonyság, mint amikor látható fényt alkalmaztunk. UV megvilágítást használva BiOCl_CTAC és BiOCl_U, BiOCl_SDS minták alacsonyabb bontási hatékonyságot értek el (11 %, 37 % és 23 %), mint az adalékanyag mentesen kristályosított BiOCl_Ø (43 %), ami BiOCl_CTAC esetén az alacsony fajlagos felületből és nagy hierarchikus részecskeméretből is adódhat. Továbbá feltételezhető az is, hogy a szennyezőanyag nem bomlott, hanem adszorbeálódott a katalizátor felületére (F4. ábra). A BiOCl_SDS fajlagos felülete hasonló BiOCl_Ø értékéhez és bontási hatékonyságban is megközelíti azt. A legmagasabb hatékonyságot a BiOCl_PVP esetén értük el 91%-t elbontva a szennyezőből ám fontos azt is megjegyezni, hogy a rodamin-B adszorpciója is magas volt (40-50 %) a félvezető felületén. A magas bontási hatékonyság oka lehet az alacsony hierarchikus részecskeméret és a magas fajlagos felület. Látható fény alatti vizsgálatok esetén (33. ábra (B)) minden katalizátor elbontotta a RhB szennyezőt, de a BiOCl_TU és BiOCl_PVP bizonyultak a leghatékonyabbnak, amelyek akár 30 perc alatt elbontották a festékanyagot (F4. ábra). Az alacsonyabb UV bontás és magasabb Vis bontás a festékérzékenyítés folyamatával magyarázható. A festékérzékenyítés olyan folyamat, amely során a festékmolekula adszorbeálódik a félvezető felületén és növeli a fotokatalitikus bontás hatékonyságát úgy, hogy növeli a fotogenerált elektronok számát [150]. Erről részletesebben a 5.2.6-ik fejezetben tárgyalok.



33. ábra - Az adalékanyagokkal készült BiOCl félvezetők fotokatalitikus bontásai RhB (A és B) és fenol (C és D) szennyezőkre UV (bal oldal) és Vis (jobb oldal) megvilágítást alkalmazva

A jelentős adszorpció miatt kiválasztottunk egy olyan szennyezőt is, amely közismerten rosszul adszorbeálódik [fenol], hogy bizonyítsuk, hogy a BiOCl fotokatalizátorok nemcsak megkötik a szennyezőt, hanem el is bontják azt. UV megvilágítás alatt jól látszódik az 33. ábra (C) részén, hogy az adszorpció minimális (1-2 %). A leghatékonyabbnak a BiOCl_PVP (31 %) minta bizonyult, hasonló az RhB bontásokhoz. Látható fényű megvilágítás alatt a fenolra nézve nagyon alacsony az aktivitás, mindössze 8 %, amit a BiOCl_U és BiOCl_TU mintákkal értünk el (33. ábra (D)).

A fajlagos felület szerepének jobb megértése érdekében az RhB és a fenol felületre normalizált lebomlását is meghatároztuk. Az RhB és a fenol felületre normalizált bomlási értékek rámutattak, hogy a felület minősége (és ezért a katalitikusan aktív központok száma) az

adalékokkal együtt változott. Először a RhB bontásának normalizált felületi értékeit részletezem UV megvilágítás alatt, amelynek értékeit az 5. táblázatban foglaltam össze. A BiOCl_CTAC-hoz tartozó minták esetében úgy tűnik, hogy a felületen lévő aktív centrumok száma magasabb lehet a BiOCl_Ø-hez képest, mert $16,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ -en $1,35 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ RhB bontott el. Ez azt jelenti, hogy a BiOCl_CTAC minta kisebb fajlagos felülettel ($5,00 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) több szennyezőanyagot ($4,82 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) távolított el. A BiOCl_SDS hasonló fajlagos felülettel rendelkezik, mint például a BiOCl_Ø, és magasabb normalizált aktivitási értékeket ért el RhB bontása során, tehát kijelenthető, hogy az SDS-sel is javítható a BiOCl felületi minősége ($2,83 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$). A BiOCl_PVP vizsgálata során arra számítottunk, hogy a legnagyobb fajlagos felülettel a legmagasabb normalizált aktivitási értékeket kapjuk, de ez az elvárás nem teljesült. A BiOCl_PVP fajlagos felülete $57 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ volt, és ebben az esetben kaptuk a legalacsonyabb normalizált aktivitási értékét ($0,50 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) RhB bontásakor. Karbamid adalékanyagként való alkalmazásakor (BiOCl_U), hasonló eredményeket kaptunk, mint a BiOCl_CTAC mintáknál: a felület minősége javult, mert kisebb fajlagos felülettel ($8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) több RhB ($3 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) bomlott el. Ez azt jelentheti, hogy a köbös hierarchikus struktúrák előnyösek lehetnek a fotokatalitikus aktivitás szempontjából. A BiOCl_TU minták tanulmányozása során hasonló következtetést vontunk le, amely a BiOCl_PVP minta esetében történt: nagyobb fajlagos felülettel ($25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) alacsonyabb RhB bontás ($1,20 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$) érhető el.

Kiértékeljük a fenol normalizált bontását is UV megvilágítás alatt. A BiOCl_SDS és BiOCl_PVP esetén alacsonyabb fenol lebomlást kaptunk ($1,53 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ és $1,60 \text{ mM} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$). Amikor megvizsgáltuk a BiOCl_Ø, a BiOCl_TU és a BiOCl_CTAC értékeket, ugyanazokat a normalizált aktivitási értékeket kaptuk, amelyek azt mutatták, hogy a legnagyobb fenol lebomlási értéket a BiOCl_U esetben értük el, ami azt jelenti, hogy ennek a mintának a felületi minősége nőtt és azt, hogy hierarchikus köbös forma ebben az esetben is előnyösebbnek bizonyult.

5. táblázat – Az adalékanyaggal és anélkül készült minták normalizált fotokatalitikus bontási értékei 120 perces megvilágítási idő elteltével UV megvilágítás alatt

<i>Minta neve</i>	<i>Normalizált RhB bontás ($\text{mM}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)</i>	<i>Normalizált fenol bontás ($\text{mM}\cdot\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)</i>
BiOCl_Ø	1,35	2,69
BiOCl_CTAC	4,82	2,20
BiOCl_SDS	2,83	1,53
BiOCl_PVP	0,55	1,60
BiOCl_U	3,08	4,63
BiOCl_TU	1,20	2,76

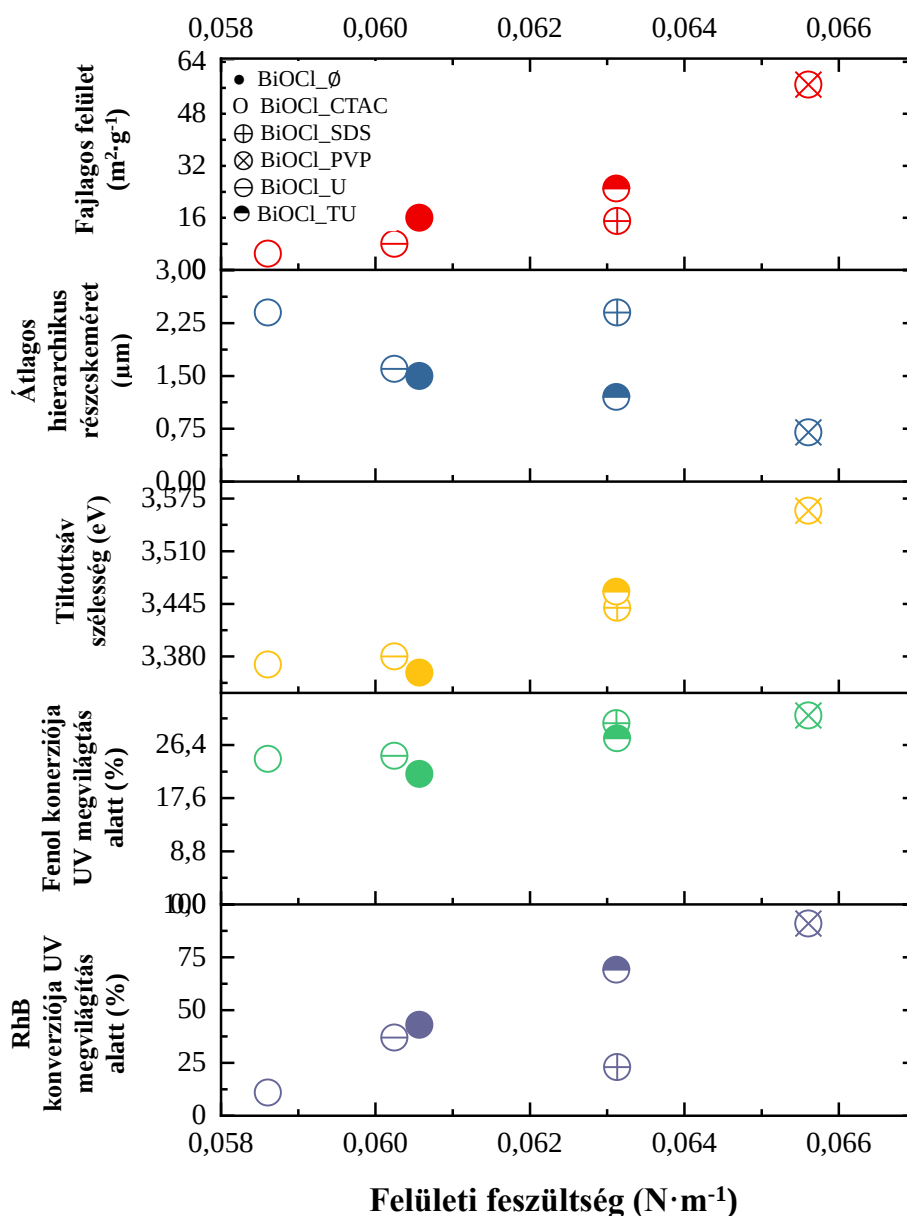
A BiOCl mintasorozat esetében nem találtunk összefüggést a fotokatalitikus hatékonyság és a (101), (110) és (102) kristályos aspektus arányok között.

5.2.5. A fotokatalitikus hatékonyság és a szerkezet közti összefüggések vizsgálata az adalékanyagok jelenlétében kristályosított BiOCl esetén

Minden szintézis oldatra kiszámoltuk a felületi feszültséget, hogy jobban megérthessük az adalékanyagok hatását a morfológiára, a tiltottsáv szélességre és a fotokatalitikus hatékonyságra (34. ábra).

A felületi feszültség növekedésével az átlagos hierarchikus részecskeméret csökken és a fajlagos felület növekszik. Ezek az eredmények jó összhangban vannak az 5.2.1. és az 5.2.2.-es fejezetben kapott eredményekkel. Az eredményeket a felületi feszültség és fotokatalitikus aktivitás közti összefüggések is alátámasztják, hiszen a felületi feszültség növekedésével a fotokatalitikus aktivitás is növekszik, mind a RhB, mind a fenol bontása esetén UV megvilágítás alatt. Vis fényű kísérleteknél nem találtunk összefüggést, ennek oka lehet RhB bontásnál a festékképzéskor történő folyamatok, fenolnál pedig az, hogy nagyon alacsony volt a fotokatalitikus bontás.

A felületi feszültség és az (101)-es, (110)-as és (102)-es kristályoldal arányok között nem találtunk összefüggést.



34. ábra – A felületi feszültség hatása a fajlagos felületre (piros), az átlagos hierarchikus részecskeméretre (kék), a tiltottsáv szélesség értékekre (sárga) és a fotokatalitikus aktivitásra (zöld - fenol; lila - RhB)

A BiOCl félvezetők színe a fenolos bontás után szürke színűre változott, a RhB bontások után pedig rózsaszínre. Az anyag rózsaszín színéért az adszorbeálódott festékmolekulák a felelősek. A fenolos bontás után pedig az anyagot desztillált vízzel és etanollal mostuk, majd szárítottuk és felvettük a Raman spektrumát, hogy megállapítsuk, hogy mi okozza ezt a színváltozást.

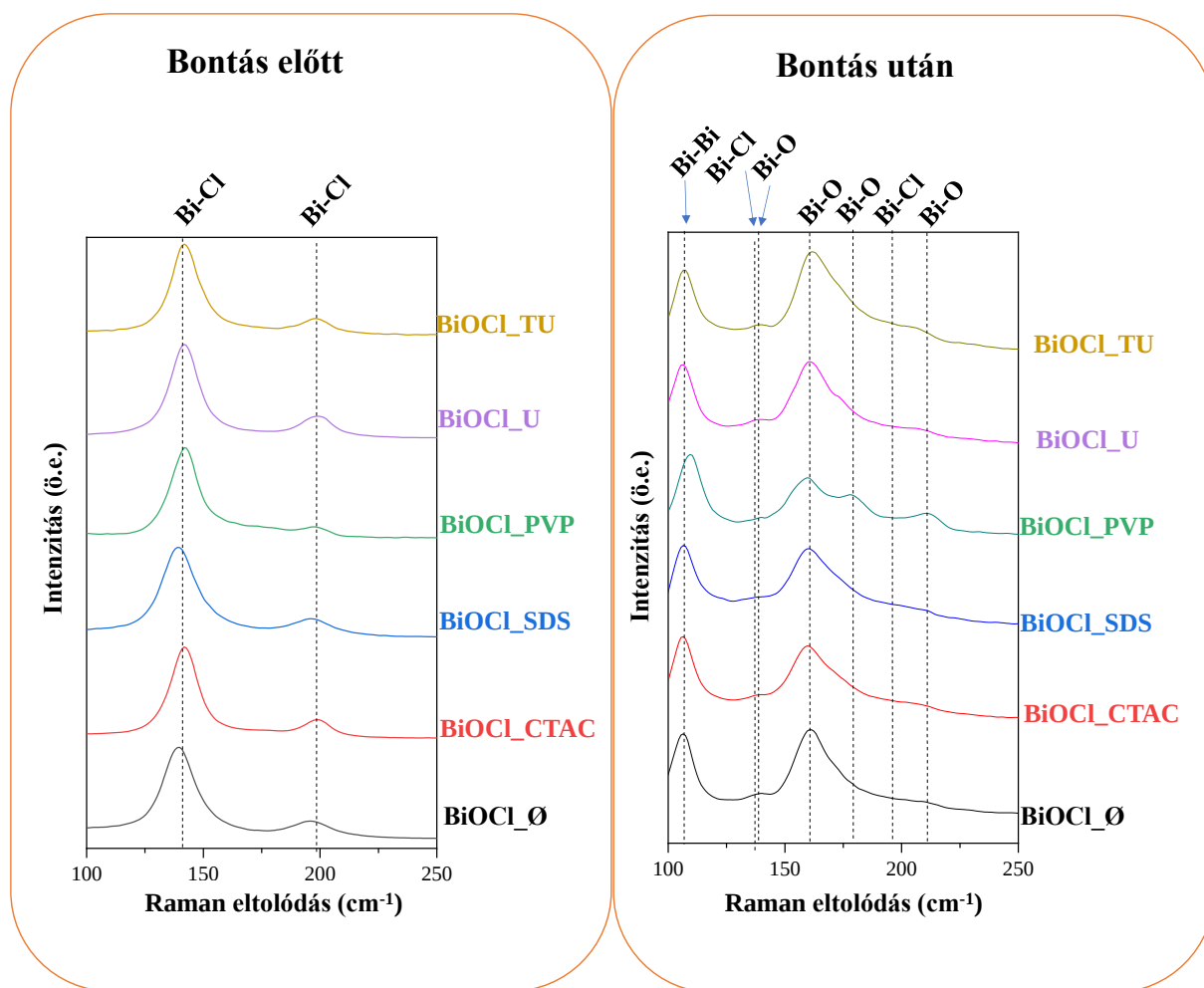
Az 35. ábra bal oldalán jelenítettem meg bontási előtti BiOCl félvezetők Raman spektrumát és jobb oldalán pedig a bontás után mért Raman spektrumokat. Jól látható, hogy a

bontás előtti katalizátor anyagoknál a 142 cm^{-1} és 197 cm^{-1} -es sávok jelennek meg, amik a Bi-Cl karakterisztikus rezgéseiből származnak és más anyagra jellemző eltolódások nem detektálhatók.

A fenol UV megvilágítású bontása után a félvezetőknél több eltolódás is megjelenik. A BiOCl_CTAC és BiOCl_SDS mintáknál megjelent 1425 cm^{-1} -nél -OH és a -CH csoportokra és 1635 cm^{-1} -nél az -OH csoportokra jellemző Raman eltolódások, amelyek a szennyezőanyag fenolos -OH csoportjából, a fenol bomlástermékeiből, illetve a vizes közegtől is származhat (F5. ábra).

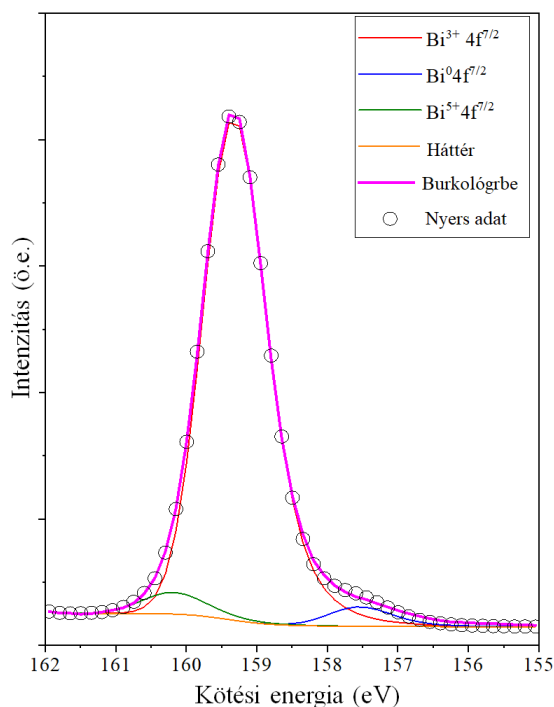
A fenol UV-besugárzás alatt történő lebomlása után (35. ábra, jobb oldal) új Raman eltolódások jelentek meg. Az összes BiOCl mintában csökkent a Bi-Cl jellemző rezgések intenzitása, és megjelentek az új Raman-eltolódások, például a Bi-O (159 cm^{-1} , 211 cm^{-1}) és a Bi-Bi (109 cm^{-1}) jellegzetes rezgései. A Bi-Bi rezgésekből - amelyek a félvezetők elszíneződését is okozhatták – és irodalmi adatokból arra lehet következtetni, hogy nem fémes bizmut jelent meg az anyagokban, hanem inkább oxigén vakanciára is utal [151]. Ha a fotokatalitikus reakció során Bi-O-Bi kötés jön létre, és az oxigén elreagál a szennyeződéssel, akkor torz $[\text{Bi} - * - \text{Bi}]$ klaszterek képződhetnek. Ezek a klaszterek nagyon instabilak, oxidálódhatnak, ezért Bi-O kötések képződhetnek, amelyek a Raman-spektrumban megmutatkoznak. A Bi-Cl kötés eltűnésének oka lehet a torzult kristályszerkezet, mert amikor az oxigén távozik a kristályszerkezetről, nemcsak $[\text{Bi} - * - \text{Bi}]$ klaszterek alakulnak ki, hanem a Bi-Cl kötések is torzulnak.

Más megközelítés szerint a Bi-Cl kötések eltűnésének és a Bi-O kötések kialakulásának oka lehet az oxigén diffúziója a kristályrácsban és emiatt a kristályszerkezet torzulhat. Ezt a jelenséget felületi oxigén aktivációnak nevezzük. A reaktív oxigén két típusát azonosították eddig: elektrofil (szuperoxid ($\bullet\text{O}_2^-$) vagy peroxid (O_2^{2-}) és nukleofil szpécieszek (rács oxigén és terminális vagy áthidaló oxigéncsoportok). Különösen az elektrofil tulajdonságúak felelősek a megnövekedett fotokatalitikus aktivitásért, míg a nukleofil fajok a katalitikus szelektivitás szempontjából fontosak. Redox típusú reakciókban a legfontosabb lépések az oxigénatomok felvétele a közegből és transzportja a felületen adszorbeált szennyező molekulákba. Ez a Mars – van Krevelen O_2 aktiváció mechanizmusa már bizonyított és alkalmazható a CeO_2 , V_2O_3 , BiOCl és TiO_2 félvezetők fotokatalitikus reakciói során [152-155].



35. ábra – A BiOCl félvezetők Raman spektrumai fenol UV bontása előtt és után

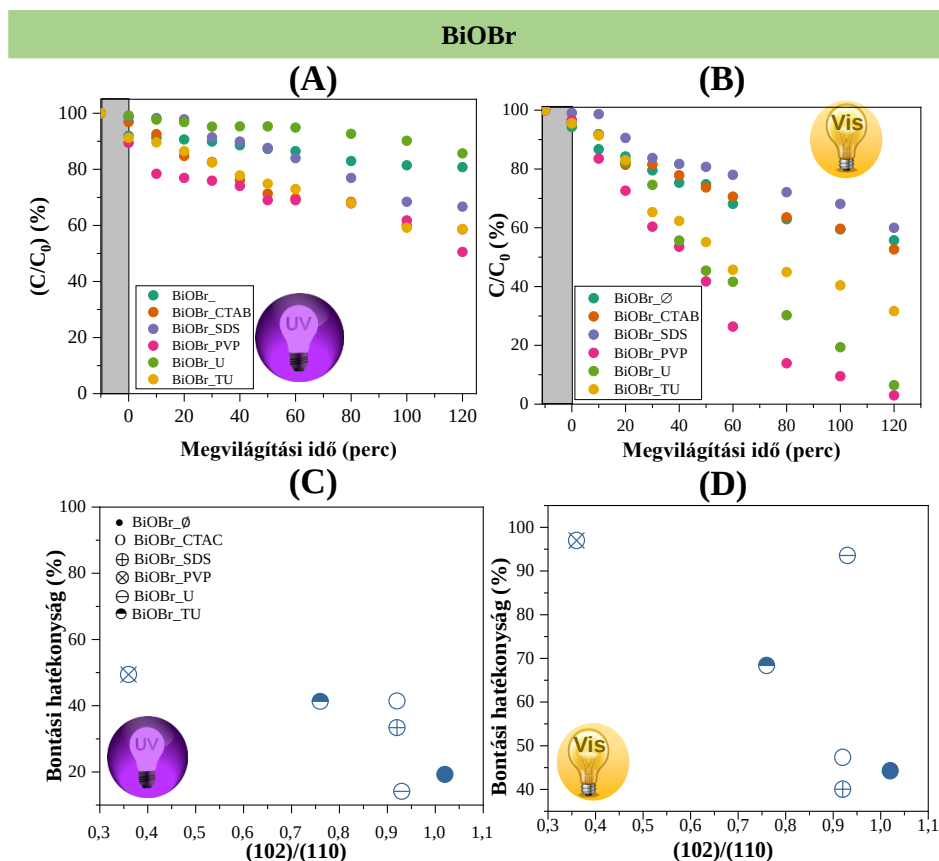
A BiOCl minták XPS spektrumát is rögzítettük és Bi^{3+} (159,3 eV), Bi^{5+} (160,1 eV), és Bi^0 (157,7 eV) oxidációs állapotai jelentek meg, ahogy azt a 36. ábrán is szemléltetjük. A különböző oxidációs állapotok megjelenése igazolja a Raman mérést és az oxigénhiányos kristálysírképzés elméletünket. A Bi különböző oxidációs formáinak százalékos aránya a következő: 91,2-93,5% Bi^{3+} , 3,4-3,7% Bi^0 , and 2,8-5,4% Bi^{5+}). A Bi^{5+} , és a Bi^{3+} százaléka alacsony, ez azt jelenti, hogy a felület nem mutatott semmilyen specifikus változást a különböző BiOCl-sorozatokon belül. A redukált Bi rendkívül alacsony tartalma összekapcsolható a redukált helyek instabil természetével, ami szabad szemmel is megfigyelhető volt, mivel a minták az UV besugárzó forrás bezárása után visszanyerték fehér színüket. A minták O1s és Cl2p-spektrumait is figyelembe vettük, de ezek nem mutattak jelentős információt, ezért itt nem kerülnek bemutatásra.



37. ábra – A BiOCl_PVP minta Bi4f 7/2 XPS spektruma, amely redukált és oxidált bizmutfajokat egyaránt mutat

5.2.6. A BiOBr fotokatalitikus aktivitása rodamin B színezék bontásában

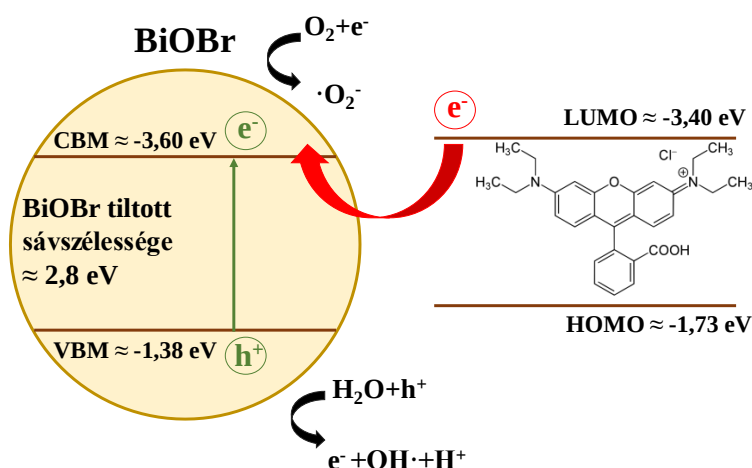
Az adalékanyagokkal előállított BiOBr minták fotokatalitikus aktivitását RhB festékanyag bontása során figyeltük meg UV és Vis tartományú fény megvilágítás mellett, 0,5 mM-os törzsoldatból kiindulva. A 37. ábra (A) és (B) részén észrevehető, hogy a legmagasabb aktivitással a BiOBr_PVP minta rendelkezett, amely 49%-ot bontott UV megvilágítás alatt és 97 %-ot látható fényű megvilágítás alatt. Magas aktivitását a kisebb hierarchikus és primer részecskeméretének és magas fajlagos felületének (3. táblázat) is köszönheti. Érdekes módon a BiOBr_SDS minta kivételével minden anyag magasabb aktivitást mutatott Vis megvilágítás alatt, mint UV alatt. A BiOBr_SDS mintának volt a legkisebb primer kristallit mérete, ennek ellenére alacsony aktivitást mutatott, mind UV, mind Vis alatt (30 %). A BiOBr_CTAB minta 41 %-ot bontott UV, 47%-ot Vis alatt. BiOBr_Ø, BiOBr_TU és BiOBr_U minták UV tartományban alacsonyabb aktivitást mutattak (14-41 %), de Vis megvilágítás alatt magasabb hatékonyságot figyeltünk meg (68-93 %). A BiOBr_U minta esetén az is megfigyelhető, hogy UV alatt a legalacsonyabb bontási hatékonyságot mutatta, ám Vis alatt 93 %-ot bontott, ami megközelíti a legnagyobb hatékonysággal rendelkező BiOBr_PVP mintát. A minták magasabb hatékonysága látható fény alatt festékképzékenységgel magyarázható.



37. ábra - Az adalékanyagokkal készült BiOBr félvezetők fotokatalitikus aktivitásai RhB szennyezővel szemben

UV fény alatt (A) és Vis alatt (B), illetve a fotokatalitikus hatékonyság és a $(102)/(110)$ kristályoldalak közti korrelációk (C), (D)

A festékkérzékenyítés olyan folyamat, amely során a festékmolekula adszorbeálódik a félvezető felületén és növeli a fotokatalitikus bontás hatékonyságát úgy, hogy növeli a fotogenerált elektronok számát [150]. Már bizonyították, hogy a RhB festékanyag energiája 0,2 eV-tal magasabb, mint a BiOBr vezetési sáv minimuma. Ez azt jelenti, hogy a RhB LUMO energiaszintje hasonló a félvezető vezetési sáv minimummal és ez előnyös az elektronátmenethez (38. ábra). Ha a megvilágítás során az adszorbeált RhB molekula gerjesztődik, akkor elektrontranzíció történhet a BiOBr vezetési sávjába, ahol további folyamatokon keresztül gyökök képződhetnek [69]. A festékkérzékenyítés folyamata UV megvilágítás alatt feltehetően nem megy végbe, mert a RhB molekulák nem gerjeszthetők ugyanazzal a hatékonysággal. Azt is megállapítottuk, hogy a RhB adszorbeálódott a BiOBr felületére, hiszen a katalizátor színe megváltozott fehéres-sárgás színről rózsaszínre. Továbbá felvettük a félvezetők diffúz reflexiós spektrumát a bontás után, ami szintén megerősítette, hogy a festék molekulák adszorbeálódtak a felületre (F5. ábra).

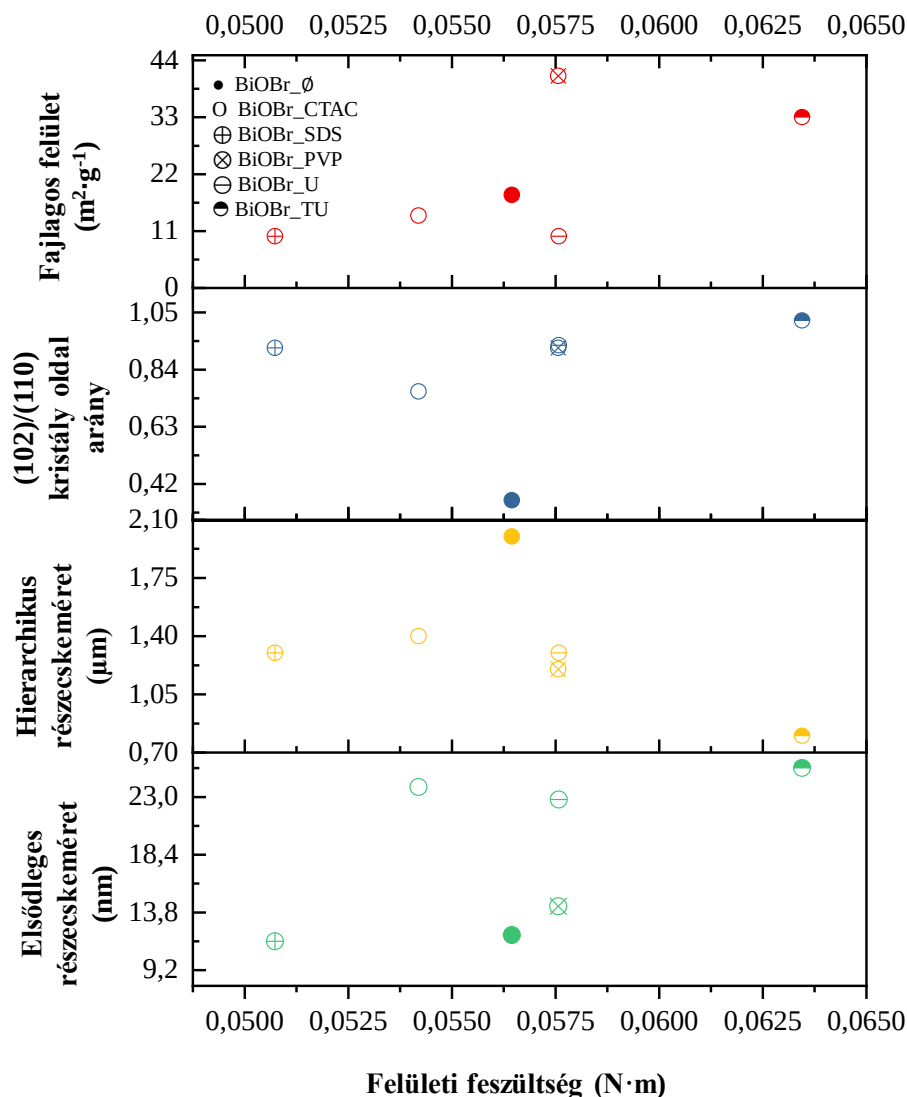


38. ábra – A festékkérszenyítés folyamatának sematikus ábrája (saját ábra)

A fotokatalitikus aktivitás és a kristályoldal arányok közti kapcsolatot szintén tanulmányoztuk. Az 37. ábra (C) és (D) részén látható, hogy amikor a (102)/(110) kristályoldal aránya növekszik, akkor BiOBr félvezetők fotokatalitikus hatékonysága UV és Vis megvilágítás alatt csökkenő tendenciát mutat, ami azt jelenti, hogy minél intenzívebb (110)-ás kristályoldal, annál hatékonyabb a fotokatalitikus bontás. A BiOBr_U magasabb látható fény alatti aktivitásának oka lehet a felületen lévő bizmut-nitrát-hidrátok jelenléte (Bi₆O₆(OH)₃(NO₃)₃·1.5 H₂O és Bi₂O₂(OH)(NO₃)₃), - amelyeket a minta DRS spektrumának elsőrendű deriváltjából származtattunk.

5.2.7. A fotokatalitikus hatékonyság és a szerkezet közti összefüggések vizsgálata adalékanyagok jelenlétében kristályosított BiOBr esetén

Hasonlóan a BiOCl sorozathoz, a BiOBr félvezetőknél is kiszámoltuk a felületi feszültséget és kapcsolatot kerestünk a többi paraméterrel. Az 39. ábrán látható, hogy a szintézis oldat felületi feszültségének növekedésével a fajlagos felület is növekszik. Ennek oka az, hogy ha a felületi feszültség magas, akkor a képződő micellák az oldatban kisebbek lesznek és a pórusok kialakulásának nagyobb az esélye. Ahogy látszik is, hogy az elsődleges részecskeméret növekszik a felületi feszültséggel együtt, vagyis ez alátámasztja a korrelációt a fajlagos felület és a felületi feszültség között.



39. ábra – A felületi feszültség hatása a fajlagos felületre (piros), az (102)/(110) kristályoldalak arányára (kék), a hierarchikus (sárga) és az elsődleges kristallit (zöld) méretekre

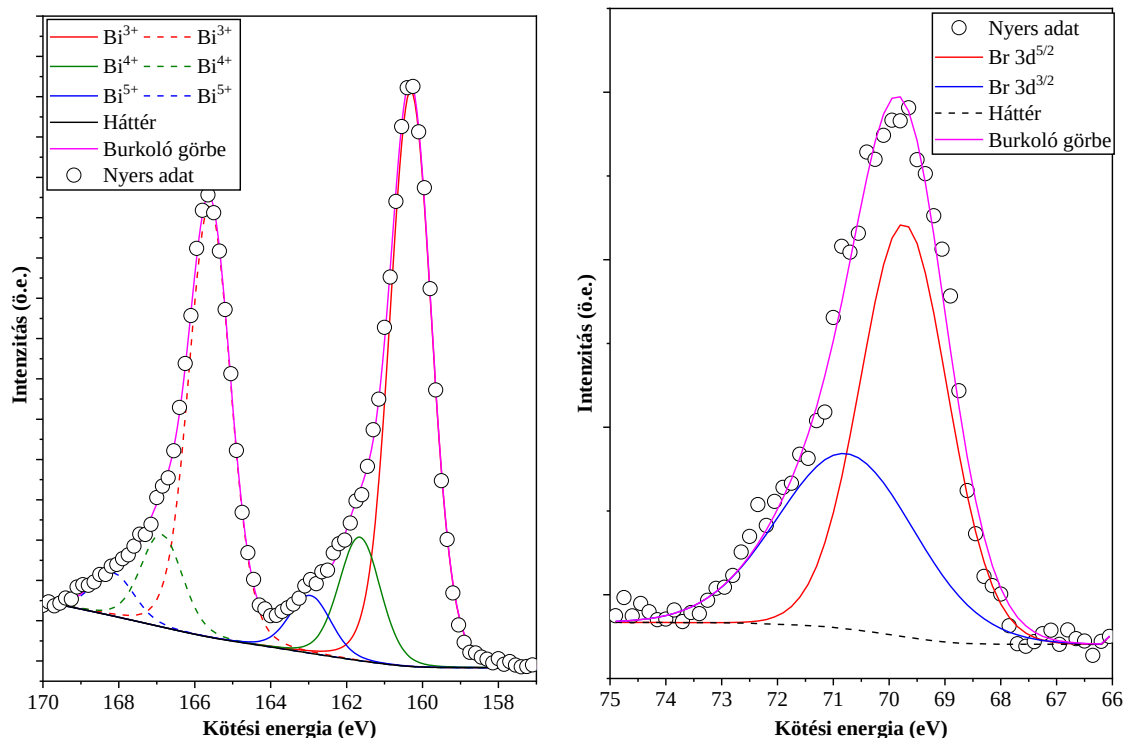
Megvizsgáltuk a felületi feszültség (102)/(110) kristályoldalakra gyakorolt hatását és megállapítottuk, hogy az egy lokális minimumot mutat a BiOBr_Ø mintánál és pontosan ellentétes trendet vettünk észre a hierarchikus részecskeméret esetén. Ezek az eredmények két fontos dologra világítanak rá: az egyik, hogy az orientált kristálynövekedéssel növelhető a hierarchikus részecskék mérete; a másik pedig az, hogy a felületi feszültség egy rendkívül fontos tényezője az orientált hierarchikus vagy egykristály kristálynövekedésnek. Az, hogy az (102)-es és az (110)-ás kristályoldalak növekedése függhet a felületi feszültségtől, azt is jelentheti, hogy a kristályoldalak arányának egyensúlyi helyzete áttörhető egy bizonyos felületi

feszültségnél, és ha ez megtörténik, akkor az a hierarchikus részecskeméret növekedéséhez vezethet.

A kristályosodás kétlépcsős folyamat: az első a gócképződés, a második pedig a gócnövekedés. A klasszikus nukleációs elmélet leírja, hogy kristályok (köztük a BiOBr-é is) nukleációja függ a prekursor és az oldószer molekulák disszociációjától [156-158]. Az egyes prekursor molekulák átlépve a nukleációs határt részecskéket formálnak. A felületi rétegben a disszociált prekursor és oldószer molekulák koncentrációja magasabb, emiatt a nukleációs határ és a kötési energiák alacsonyabbak. Emiatt a nukleációk aránya magasabb lehet a felületen, mint az oldat belsejében. Ezek alapján következtethetünk arra, hogy a magasabb felületi feszültség vezethet több nukleációhoz és kialakulhatnak orientált kristályoldalak [159]. A kristály növekedési folyamat leírható az átmeneti állapot elmélettel [160], amely szerint nagyobb a reakciósebesség, ha a molekulának a kiindulási állapotban (oldatban) nagyobb a kémiai potenciálja. A prekursorok és az oldat oldódási energiája a felületi rétegben növekszik a felületi feszültség miatt, tehát ez a jelenség az (110) kristályréteg növekedését okozhatja. Érdekes módon nem találtunk összefüggést a felületi feszültségek és az UV és Vis besugárzás alatti bontási hatékonyság, illetve a tiltotsáv szélességek között.

A fotokatalitikus aktivitás megértéséhez elemeztük a Bi4f röntgen fotoelektron spektrumait, és a bizmut három különböző oxidációs állapotát figyeltük meg, a Bi³⁺-at (160.1 eV és 165.4 eV), a Bi⁴⁺-et (161.4 eV és 166.24 eV) és Bi⁵⁺-öt (162.6 eV és 167.6 eV) (40. ábra). Az utóbbi kettő meglepő, mivel ritkán fordulnak elő, ám a tudományos szakirodalomban már bizonyították a kialakulásukat. Kimutatták, hogy a BaBiO₃-ban a rács torzulások [161] okozhatják a Bi⁴⁺ megjelenését, míg a Bi⁵⁺-ot különféle vegyes BiOX-anyagokban is azonosították, és felelősek a fokozott fotokatalitikus aktivitásért, és úgy vélik, hogy részt vesznek az elektronátvitel alapú fotoaktivitási mechanizmusokban [162]. A tiltotsáv szélesség, az UV aktivitás (99%) és a fajlagos felület (41 m²·g⁻¹) is abban a mintában volt a legmagasabb (2,96 eV), ahol a Bi⁴⁺ és a Bi⁵⁺ mennyisége a legnagyobb (16,3% és 7,7%) (BiOBr_PVP). Az SDS és a CTAB alkalmazásakor nem figyeltünk meg Bi⁴⁺ és Bi⁵⁺ képződést, ennek megfelelően alacsony UV-aktivitást tapasztaltunk (3. táblázat). Mindazonáltal úgy tűnik, hogy önmagában a Bi⁴⁺ mennyiség nem elegendő a magas aktivitás biztosításához, mivel a referenciaminta esetében jelentős mennyiségű Bi⁴⁺ van, de nem találtunk Bi⁵⁺-öt, ami alacsonyabb UV hatékonyságot eredményez. Érdekes módon a látható fény alatti aktivitása nem mutatott semmiféle függőséget a fentebb felsorolt oxidációs állapotoktól, ami magyarázható a festékképzékenyítés hatásával. Továbbá úgy tűnik, hogy a szintézis folyadék alacsony felületi feszültségére van szükség a magas Bi⁴⁺ és Bi⁵⁺ koncentráció eléréséhez (3. táblázat).

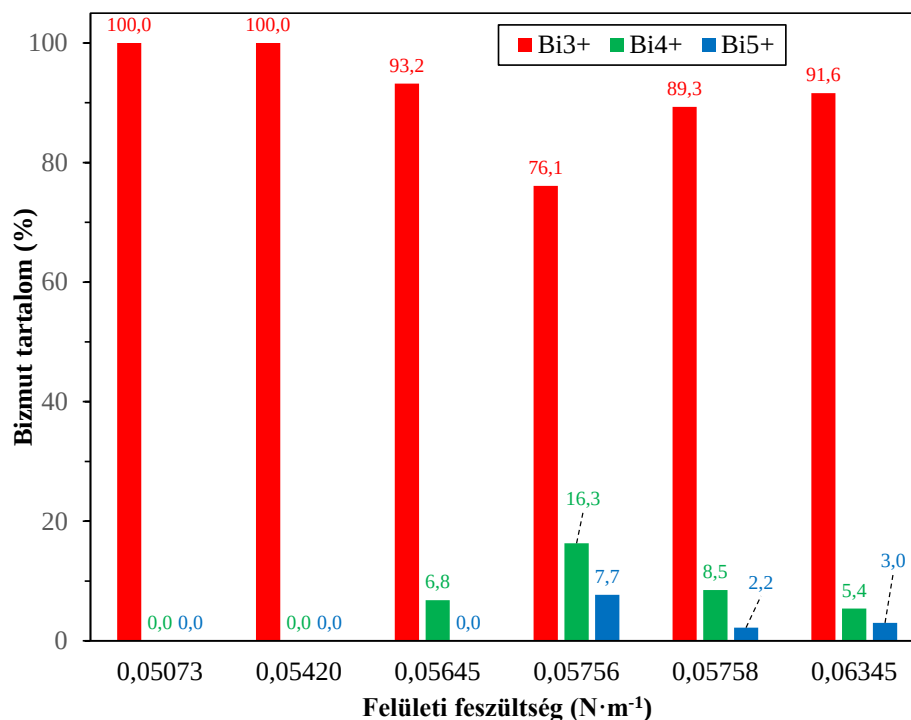
A Br3d spektruma is változatlan maradt az összes mintában, , míg a megfelelő O1s spektrumok sem mutattak semmiféle oxigénvakanciát vagy bármely más szokatlan oxidációs állapotot.



40. ábra – Az Bi4f és a Br3d illesztett XPS spektrumai a BiOBr_PVP mintában

Ahogy az várható volt, a különböző oxidációs állapotok aránya változott a szintézisoldatok felületi feszültségével (41. ábra). Feltételezhető, hogy az etilén-glikol jelenlétében végzett szolvotermális kristályosítással alacsonyabb oxidációs állapotú bizmutot, akár fémes bizmutot is kapjunk, mint ahogy azt a magasabb (160 °C) hőmérsékleten végzett szolvotermális kristályosításnál is tárgyaltuk [163]. Jelen esetben úgy tűnik, hogy a magasabb oxidációs állapot a domináns magasabb felületi feszültségeknél. A nagyhatékonyságú felületaktív anyagokkal (BiOBr_SDS és BiOBr_CTAB minták) elért alacsonyabb felületi feszültségértékeknél a mintákban a Bi³⁺ volt az egyetlen oxidációs állapot, amelyet sikerült kimutatnunk. Ha a felületi feszültség értéke növekszik, a Bi⁴⁺ (BiOBr_Ø) 6,8 %-ban jelent meg a teljes bizmut tartalomban. Ha a felületi feszültséget tovább növeljük, akkor a Bi⁴⁺ jelenléte még magasabb volt, 16,3% -ot is elérve, míg 7,7% -ban Bi⁵⁺ szintén jelen volt az összes bizmut tartalomban (BiOBr_PVP minta). A korábbi megfigyelések alapján azt vártuk, hogy a felületi feszültség értékének további növelésével több Bi⁴⁺ és Bi⁵⁺ lesz, de ez a feltevésünk tévesnek bizonyult. Még nagyobb felületi feszültségi értékeknél mind a Bi⁴⁺, mind a Bi⁵⁺ arány csökkent,

de nem tűnt el teljesen (BiOBr_U és BiOBr_TU minták). Ez arra enged következtetni, hogy az alacsony felületi feszültség értékek a Bi^{4+} és Bi^{5+} oxidációs állapotok nagyobb arányának eléréséhez szükségesek, míg a túl alacsony vagy magas felületi értékek ebben a tekintetben nem eredményesek. Ez feltétlenül fontos, mivel a különféle oxidációs számú bizmut jelenléte ezen anyagok felületén kritikusan befolyásolja a hatékonyságukat és következőképpen alkalmazhatóságukat is.



41. ábra – A BiOBr szintézis oldatainak felületi feszültsége és a kialakult Bi oxidációs állapotainak aránya

5.2.8. A BiOI fotokatalitikus aktivitása fenol és RhB bontásában

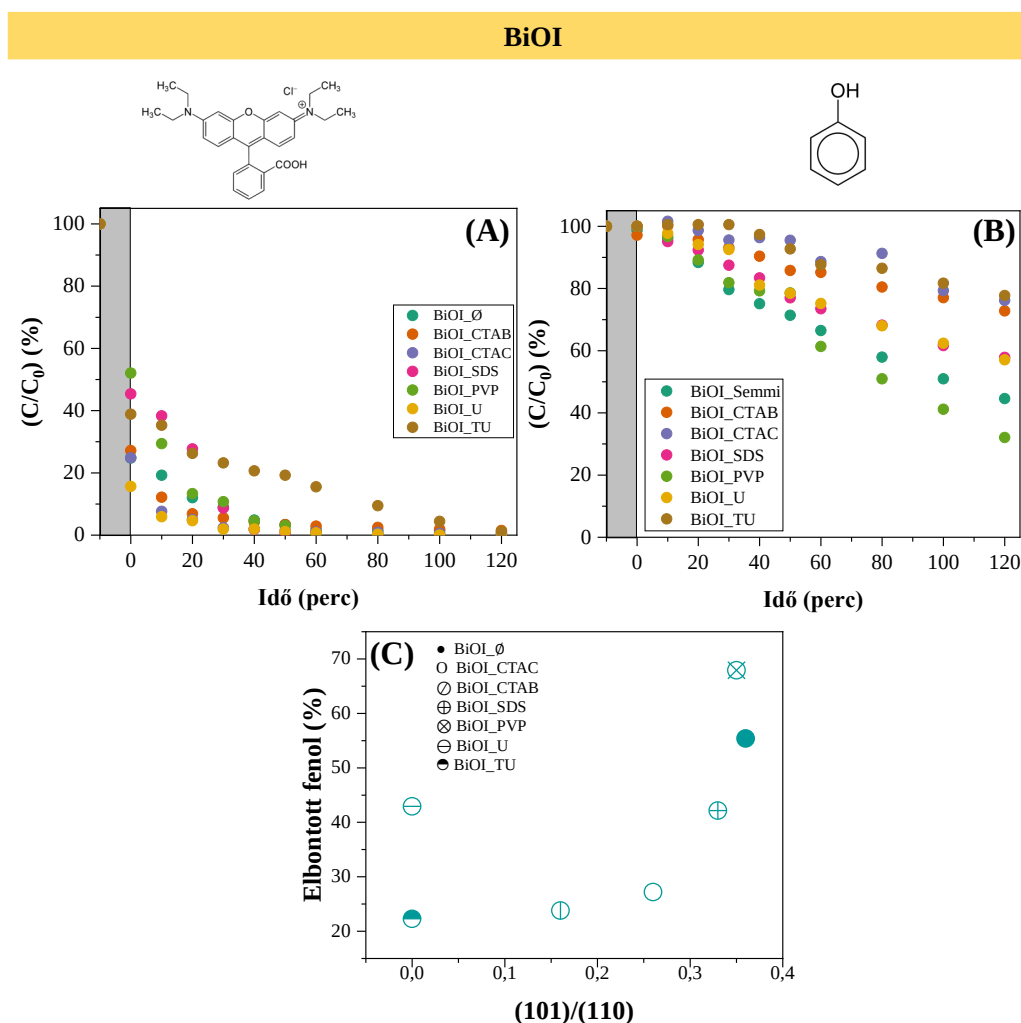
A BiOI félvezetők - a tiltotsáv szélességük alapján – láthatófényben gerjeszthetők, emiatt a fotokatalitikus bontási hatékonyságukat csak Vis megvilágítás alatt mértük RhB és fenol szennyezőket használva.

RhB bontása során megállapítottuk, hogy minden félvezető eltávolította az RhB szennyezőt (42. ábra). A BiOI félvezetők magas adszorpciós kapacitása miatt hasonlóan a BiOCl-hoz, itt is egy rosszul adszorbeálódó szennyezőt választottunk, név szerint a fenolt.

Fenol bontása során megállapítottuk (42. ábra (B)), hogy a BiOI_PVP távolította el a szennyezőt leghatékonyabban, a fenol vizes oldatának 68 %-át távolítva el. Ezután a BiOI_Ø

következett, 55 %-kal, majd a BiOI_SDS és BiOI_U 42-43 %-kal, legvégül a legkevésbe aktív BiOI_CTAB, BiOI_CTAC és a BiOI_TU, mindössze 20-25%-kal.

Továbbá megvizsgáltuk a fotokatalitikus aktivitás és a kristályoldalak közti összefüggést és megállapítottuk, hogy ha növekszik az (101)/(110)-és kristályoldal arány növekszik a fotokatalitikus aktivitása is a BiOI félvezetőknek. Ez azt jelenti, hogy minél nagyobb az (101)-es kristályoldal, annál magasabb aktivitás érhető el fenol vizes bontása során.



42. ábra – Az adalékanyagokkal készült BiOI félvezetők fotokatalitikus aktivitásai RhB-re (A) és fenolra (B) Vis megvilágítást alkalmazva, illetve a fenolra vonatkoztatott fotokatalitikus hatékonyság és a (101)/(110) kristályoldalak közti korrelációk (C)

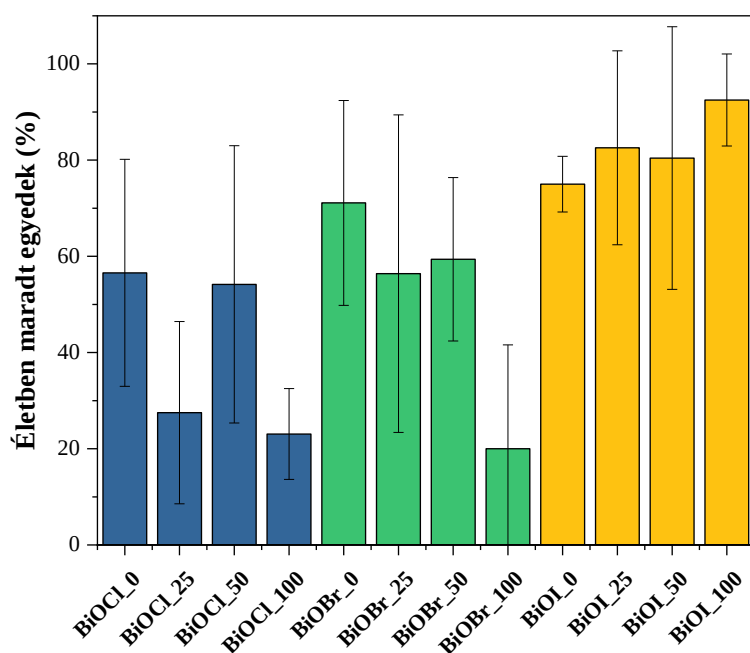
A BiOI félvezetők szintézis oldatának felületi feszültsége és kapott tulajdonságok között nem találtunk összefüggéseket, így ezt nem tárgyaljuk a továbbiakban.

5.3. A bizmut alapú félvezetők ökotoxikológiai vizsgálatai

A heterogén fotokatalízis a víztisztítás globális problémájára megoldás lehet, viszont gondolnunk kell közben arra is, hogy a félvezető katalizátorokkal ne okozzunk további környezeti problémákat, ha például ipari alkalmazás során lemosódik a felületről a folyókba, illetve, ha az elhasznált katalizátorok hulladékként való tárolása során bemosódik a talajba. Ennek érdekében végeztünk ökotoxikológiai vizsgálatokat, egy szárazföldi állatfajon (*Formica polyctena*), egy szárazföldi növényfajon (*Lepidium sativum*) és egy vízi növényen (*Lemna minor*).

5.3.1. A bizmut alapú félvezetők hatása a Kis erdei vöröshangya (*Formica polyctena*) fajra

Az 43. ábra szemlélteti a BiOCl, BiOBr, és BiOI hatását a Kis erdei vöröshangya faj egyedeinek mortalitására. Megállapítottuk, hogy a BiOCl és a BiOBr félvezetők esetén már kisebb mennyiségű félvezető esetén is magasabb volt a mortalitás, mint a kontrollcsoport esetén. Ezzel ellentétben a BiOI félvezető jelenléte nem volt hatással a hangyák mortalitására.



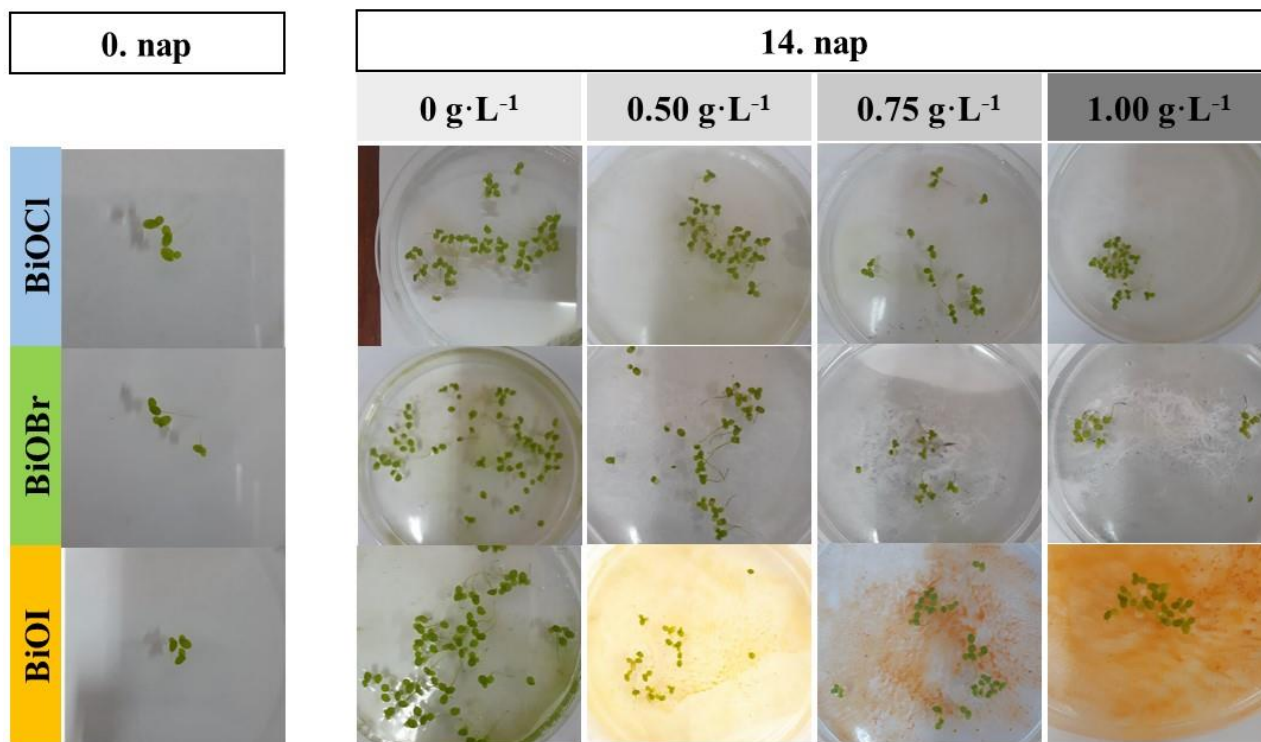
43. ábra - A különböző bizmut alapú félvezetők hatása a *Formica polyctena* hangyafaj egyedeinek mortalitására

5.3.2. A bizmut alapú félvezetők hatása az Apró békalencsére (*Lemna minor*)

Az 44. ábrán szemléltettük a BiOCl, BiOBr és BiOI félvezetők hatását a *Lemna minor* faj szaporodására. A bal oldali oszlopban láthatóak a kiindulási mennyiségek és a jobb oldali oszlopokban pedig a végeredmények, 14 nap elteltével.

BiOCl és BiOBr alkalmazása esetén észrevehető, hogy alacsonyabb szuszpenzió koncentráció esetén nem okoz jelentős egyedszám csökkenést, de növelve a félvezető mennyiségét, már jóval kevesebb az egyedek száma, mint a kontroll csoportban. Ebben az esetben ugyanakkor nem tűntek fel a növényen elszíneződésre utaló jelek, még a magasabb koncentrációkon sem ($0,75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $1,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

BiOI ökotoxikológiai vizsgálata során már kisebb szuszpenzió mennyiségek esetén nagyobb egyedpusztulást történt. Tovább növelve a szuszpenzió koncentrációját, egyre több *Lemna minor* egyed pusztult el és emellett észrevettük, hogy a növények levelei elfehérednek vagy elsárgulnak, ami szintén a növény pusztulásának jele. Feltehetően a félvezető által generált gyökök elkezdtek bontani magát a növényt.



44. ábra – A különböző szuszpenzió koncentrációjú bizmut alapú félvezetők hatása a *Lemna minor* szaporodására

Az egyedek pusztulásának okát tovább vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a tápoldatok pH-ját jelentősen lecsökkentette. Ahogy a 4.2.4.-es fejezetben leírtam, hogy a tápoldatok pH-ját még a növények elhelyezése előtt beállítottuk 6,5-re. Jól látható, hogy a kontroll csoport

esetén változatos pH értékek jelennek meg, ennek oka a növény puffer hatása, vagyis a növény törekszik olyan pH-t beállítani, amelyen a legjobban tud szaporodni. A kapott pH-t, a száraz-, illetve nedves tömeg adatok egy ún. „hegedűs” ábrázolásban szemléltettük (violinplot). Az ábrákon a következő jelölések találhatók:

- medián (fehér pont a fekete sáv közepén),
- interkvartilis tartomány, vagyis azt az intervallumot jelöli, ahol az összes érték középső 50%-a helyezkedik (a fekete sáv a hegedű közepén),
- az alsó / felső szomszédos értékek (a sávtól kifeszített fekete vonalak).

A „hegedűs” ábrázolás vitathatatlan előnye, hogy a fent említett statisztikákon kívül az adatok teljes eloszlását is megmutatja. Ez különösen akkor érdekes, ha egynél több csúccsal rendelkező eloszlással foglalkozunk [164].

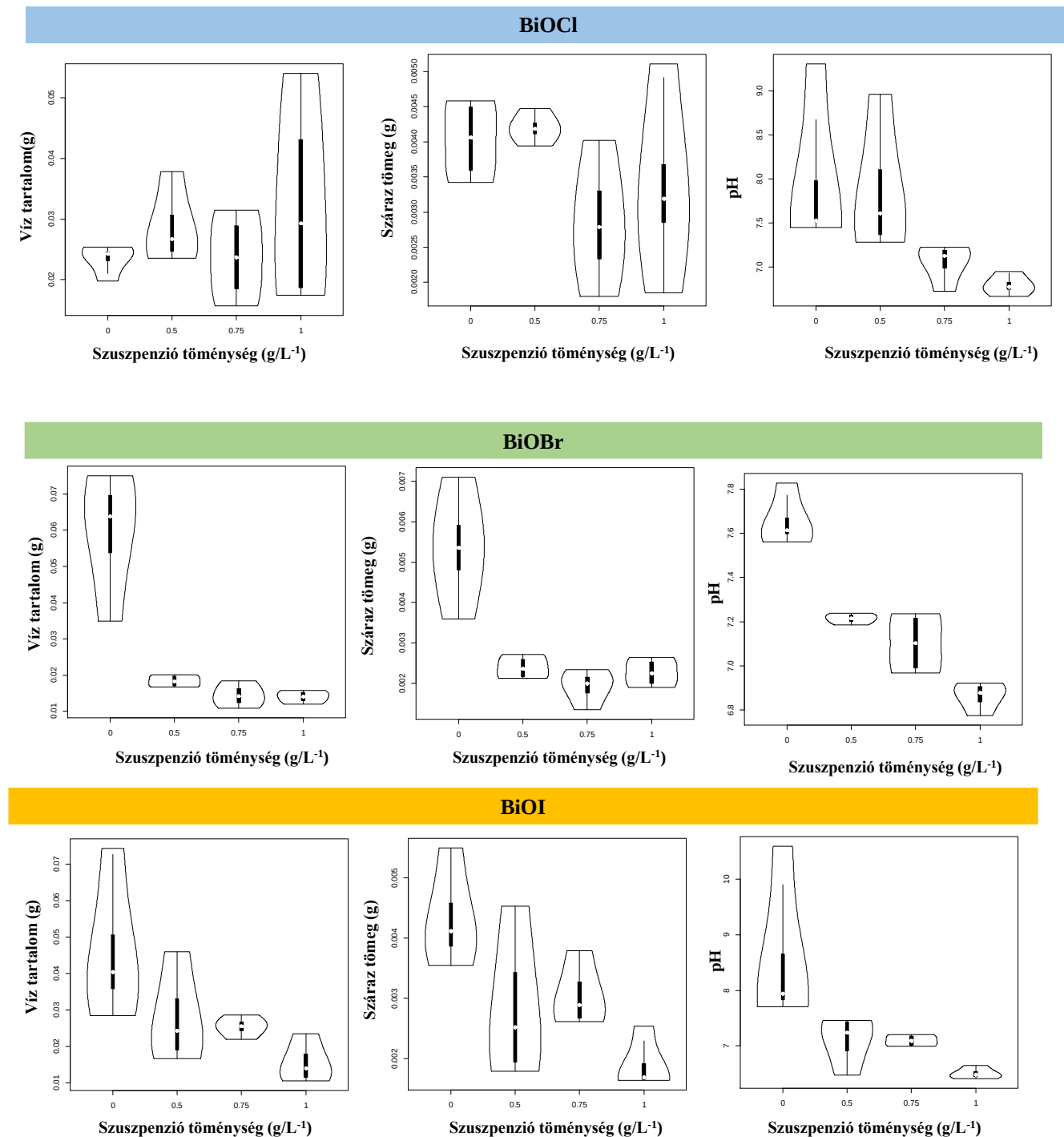
Az 45. ábrán jól látható, hogy már $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ BiOBr szuszpenzió koncentráció hatására eltolja a pH-t, beáll egy adott értékre (7,2) és nem engedi érvényesülni a növény puffer tulajdonságát. Ebből következik az is, hogy a növény nem tud szaporodni és jóval kisebb lesz mind a víztartalma, mind a szárazanyag tartalma. Ezek az adatok jól alátámasztják a tapasztalati eredményeket, amely során kevesebb egyed fejlődött ki, már kisebb mennyiségű BiOBr félvezető hatására.

A BiOCl félvezető ökotoxikológiai vizsgálata esetén hasonló következtetésekre jutottunk. Bár kisebb mennyiségek ($0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) nem tolják el sem a pH-t, sem a víz- és szárazanyag tartalmat. Növelve a BiOCl mennyiségét a pH egyre jobban csökken és beáll egy értékre (kb. 6,8-ra), hasonlóan a BiOBr-nél történetekhez, de a BiOCl nincs olyan drasztikus hatással a víz- és szárazanyag tartalomra, viszont a szórást megnöveli. Ez azt jelenti, hogy nagyobb mennyiségeknél okozhat a BiOCl nagyobb egyedpusztulást is.

A BiOI ökotoxikológiai vizsgálata során a pH változásánál hasonló tendenciát vettünk észre, mint a BiOCl esetén, vagyis a szuszpenzió koncentrációjának növelésével a pH csökken 7,7-ről 6,8-ra. A BiOCl-dal ellentétben a BiOI-dal végzett kísérleteknél a víz- és szárazanyag tartalom is követte ezt a csökkenést.

Ezek az adatok alátámasztották a tapasztalati eredményeket, vagyis a BiOBr már kisebb mennyiségek hatására ($0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) is nagyban lecsökkentette a *Lemna minor* egyedeinek számát, nagyobb mennyiségek esetén ($1,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) pedig még a növényt is elkezdte lebontani. A BiOCl és a BiOI esetén megállapítottuk, hogy kisebb mennyiségben nem mutat toxikus hatást, ám nagyobb szuszpenzió koncentrációk esetén okozhatnak magasabb egyedcsökkenést.

Azt is megállapítottuk, hogy a félvezetők ökotoxikológiai hatása ennél a kísérletsorozatnál volt a legjelentősebb. Ennek oka valószínűleg a közeg, hiszen a félvezetők vizes közegben több gyököt generálnak, amely el is tolhatja a közeg pH-ját.

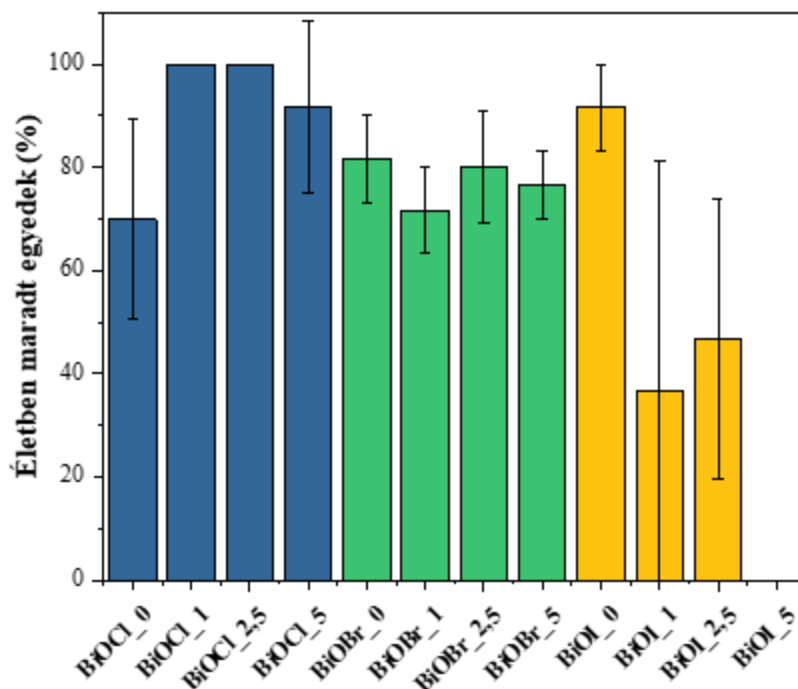


45. ábra – A BiOCl, BiOBr és BiOI félvezetők hatása a *Lemna minor* növények víztartalmára, szárazanyag tartalmára és a tápoldat pH-jára

5.3.3. A bizmut-oxohalogenidek hatása a kerti zsázsára (*Lepidium sativum*)

A bizmut tartalmú félvezetők *Lepidium sativum*-ra gyakorolt ökotoxikológiai vizsgálatok során a növény mortalitását néztük, amelyet a 46. ábrán szemléltettünk.

A BiOCl félvezetőnél megállapítottuk, hogy $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ és $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ esetén nem csökkent a növények száma a kontroll csoporthoz képest, viszont $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ mennyiségénél már kevesebb növény élt túl. A BiOBr esetén nem mutattunk ki toxicitást egyik koncentráció mellett sem, ami meglepő volt, hiszen a *Lemna minor* esetén már kis mennyiségben is toxikusnak bizonyult. A BiOI kisebb mennyiségben, már $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ -es koncentrációban is káros hatást váltott ki a kontroll csoporthoz képest és tovább növelve $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ -re és $5,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ -re a BiOI mennyiségét jól látható, hogy az egyedek mortalitása is megnőtt. Hasonló eredményeket kaptunk a *Lemna minor*tal végzett kísérletekből.



46. ábra - A különböző bizmut alapú félvezetők hatása a *Lepidium sativum* egyedeinek mortalitására

6. Összefoglalás

A szolvotermális kristályosítási kezelés hőmérsékletének és idejének szisztematikus változtatásával különböző részecskeméretű BiOX mikrorészecskéket állítottam elő. A röntgendiffrakciós és az elektronmikroszkópos mérésekből megállapítottuk, hogy a hőmérséklet növelése a primer és hierarchikus részecskeméret növekedését okozta, vagyis az alacsony hőmérsékleten (120 °C) előállított mintáknak volt a legkisebb részecskeméretük. Továbbá igazoltuk, hogy a kisebb részecskeméret előnyös volt a metilnarancs fotokatalitikus bontásában is, hiszen ezek a minták érték el a legmagasabb fotokatalitikus hatékonyságot.

A szolvotermális kristályosítás idejének növekedésével nőtt az elsődleges és a hierarchikus részecskeméret, valamint a fajlagos felület csökkent, vagy egyáltalán nem változott. A nagy fajlagos felület előnyös a fotokatalitikus bontási folyamatokhoz, hiszen növekedhet az aktív centrumok száma is. A rövid (3 óra) kristályosítási idők alatt előállított BiOI félvezető érte el a legmagasabb hatékonyságot metilnarancs szennyező bontásával szemben, vagyis a szennyező 77,1 %-át távolított el UV megvilágítás alatt, illetve 85,1%-át látható fényű megvilágítást használva.

A szolvotermális kristályosítás idejének és hőmérsékletének változtatása során megállapítottuk, hogy a BiOI_120_3 minta bizonyult a leghatékonyabbnak. RhB bontása során észrevettük, hogy a spektrumok eltolódnak az UV tartomány felé RhB molekula dietilizációjával is magyarázható, amelyekért az •OH gyökök felelősek. A •OH gyökök jelenlétének bizonyítására kumarin fotokatalitikus bontását is elvégeztük, az •OH gyökök detektálását pedig a hidroxikumarin köztitermék vizsgálatával terveztük bizonyítani, de a BiOI_120_3 félvezető jelenlétében sajnálatosan nem csökkent a kumarin koncentrációja, így a köztitermék, sem jelent meg. Ezekből az adatokból arra következtettünk, hogy a rendszerünkben nincs, vagy csak minimális az •OH gyökök koncentrációja, és a bomlás főként direkt lyukas oxidáción keresztül mehet végbe és azonosítottuk a spektrumok felbontása során 3 köztiterméket, név szerint a rodolt (520 nm) és fluoreszceint (495 nm) és az N-(6-(dietilamino)-3H-xantén-3-ilidin)-N-etilétanaminium kloridot.

Igazoltuk, hogy a magasabb hőmérséklet kedvez a fémes bizmut kialakulásának, ugyanakkor nagyobb mennyiségben hátrányos a fotokatalitikus reakciókhoz. A magasabb kristályosítási hőmérsékleten (160 °C-on) előállított minták esetében fémes kiválás volt tapasztalható. Az ezüsttükör próbával és röntgendiffrakciós mérésekkel bizonyítottuk a szintézis oldat analíziséből, hogy az etilén-glikol oxidálódott karbonsavakká és aldehidekké,

amíg mellette fémes bizmut redukálódott ki. Megállapítottuk, hogy a kivált fémes bizmut magas mennyisége miatt negatívan hatott a fotokatalitikus aktivitásra.

Az adalékanyagok hatásának vizsgálatakor kimutattuk az anyagvizsgálatok eredményeiből, hogy a szintézis oldat felületi feszültsége nagy mértékben befolyásolja a kialakult BIOX anyagok kristálytani, morfológiai, optikai és fotokatalitikus tulajdonságait. A különböző adalékanyagok hozzáadásával előállított BiOCl és BiOBr szintézis oldatainak felületi feszültségének növekedésével a hierarchikus részecskeméret csökken és a fajlagos felület növekedett. Továbbá, mindkét esetben, ha karbamidot használtunk adalékanyagként, akkor kocka alakú hierarchikus kristályrendszerek jelenlétét igazoltuk. Bizonyítottuk, hogy a szintézis oldat felületi feszültségének változtatása a BiOCl-ra volt a legnagyobb hatással, a BiOBr-ra már csökkent ezt a hatás és a BiOI félvezető esetén pedig nem találtunk összefüggést.

Megállapítottuk, hogy fenol és RhB fotokatalitikus bontása során az adalékanyagok jelenlétben kristályosított BiOCl, BiOBr és BiOI félvezetők közül UV és látható fénnel való megvilágítás alatt a PVP-vel készült minták bizonyultak a leghatékonyabbnak. A második leghatékonyabbnak a tiokarbamid jelenlétében kristályosított minták bizonyultak. Bizonyítottuk, hogy valamennyi PVP jelenlétében kristályosított minta kisebb hierarchikus mikrogömböket alkot, mint más adalékanyag jelenlétében. Ezenfelül, PVP jelenlétében az elsődleges részecskeméret csökkent, a fajlagos felületet növekedett, valamint megjelentek kristályhibák.

Megállapítottuk, hogy az adalékanyagokkal előállított BiOCl, BiOBr és BiOI félvezetők magasabb vagy legalább ugyanakkora fotokatalitikus hatékonyságot értek el UV és látható fénnel való szennyező bontásában, mint az adalékanyag nélkül kristályosított párjuk. Ezzel bebizonyítottuk, hogy az adalékanyagok olyan anyagi tulajdonságok kialakulását kedvezményezik, amik előnyösek a fotokatalitikus aktivitás szempontjából (kisebb hierarchikus és elsődleges kristallitméret, nagyobb fajlagos felület).

Igazoltuk XPS és Raman vizsgálatokkal, hogy az adalékanyagok nemcsak a részecskeméretre és a fajlagos felületre, hanem a kialakult felületi kristálytani hibákra is hatással voltak. A BiOCl esetén Raman spektroszkópiával bizonyítottuk be a [Bi - * - Bi] klaszterek kialakulását, amit az XPS mérések is alátámasztottak. A BiOBr félvezetőnél szintén XPS méréssel mutattuk ki a Bi⁴⁺ és a Bi⁵⁺ megjelenését. A BiOI esetén nem találtunk semmilyen felületi összefüggést, ami azt bizonyítja, hogy a felületi feszültség hatása csökken az elektronegativitással és ionmérettel.

Továbbá, ökotoxikológiai vizsgálatokat végeztünk, amelyekből kiderült, hogy Kis erdei vöröshangya (*Formica polyctena*) fajra a BiOCl és a BiOBr félvezetők jelenlétében magasabb

volt a mortalitás. Ezzel ellentétben a BiOI félvezető jelenléte nem volt számottevő hatással a hangyákra. Apró békalencse (*Lemna minor*) ökotoxikológiai vizsgálata során bizonyítottuk, hogy BiOCl és BiOI alkalmazása esetén magasabb koncentrációkon (0,75 g/L, illetve 1,00 g/L) nagyobb az egyedek mortalitása, illetve BiOBr jelenlétében már kisebb szuszpenzió mennyiségek esetén is (0,5 g/L) nagyobb egyedpusztulást történt. Megállapítottuk, hogy a BiOX félvezetők az Apró békalencse tápoldatának pH-jára is hatással voltak, ami igazolja a nagyobb egyedpusztulást is.

Summary

We have proved that lower temperature and shorter crystallization time are favorable for the preparation of more efficient BiOX catalysts by systematically changing the temperature of the solvothermal crystallization treatment, BiOX microparticles were prepared with different particle sizes. We found that with the temperature the hierarchical and primary particle size increased as well, like the samples prepared at low temperatures (120 ° C) had the smallest particle size and the highest photocatalytic efficiency. With the time of solvothermal crystallization the primary and hierarchical particle sizes increased as well, and the specific surface area diminished or did not change. The large specific surface area is advantageous for photocatalytic decomposition processes, as the number of active centers may also increase. The shortest crystallization time (3 h) resulted the most efficient BiOI semiconductor against methyl orange contaminants: 77.1% was removed under UV illumination and 85.1% under visible light illumination. We have proved that elevated temperature favors the formation of metallic bismuth, which are detrimental to photocatalytic reactions. Metal precipitation was observed for samples prepared at 160 ° C crystallization temperatures. The synthesis solution was tested with the silver mirror probe to demonstrate that ethylene glycol was oxidized to carboxylic acids and aldehydes, while metallic bismuth was formed. We found that the high amount of metallic bismuth precipitate, inhibited the photocatalytic activity of BiOX by promoting the e^- h^+ recombination.

We have shown that the surface tension of the synthesis solution greatly influences the crystallographic, morphological, optical, and photocatalytic properties of the formed BIOX materials. The effect of the surface tension of the synthesis solutions on the crystallographic and photocatalytic properties decreases with electronegativity and ion size. As the surface tension of the BiOCl and BiOBr synthesis solutions increased, the hierarchical particle size decreased, and the specific surface area increased as well. Furthermore, in both cases, when urea was used as an additive, the presence of cubic shaped hierarchical crystal systems was confirmed. We proved that the synthesis solution's surface tension change was the most relevant parameter which affected consistently the BiOCl structural and photocatalytic properties this effect was already reduced for BiOBr and no correlation was found in case of BiOI.

We found that the BiOCl, BiOBr, and BiOI semiconductors produced with the additives achieved higher or at least the same photocatalytic efficiency than their crystallized version without the additive. Thus, we have demonstrated that, the additives favor the development of

advantageous structural characteristics in terms of photocatalytic activity (smaller hierarchical and primary crystallite size, larger specific surface area).

We demonstrated that the additives had an effect not only on the particle size and specific surface area, but also on the amount of surface crystallographic defects. In the case of BiOCl, the formation of [Bi - * - Bi] clusters were demonstrated by Raman spectroscopy, and confirmed by XPS measurements. In the case of BiOBr semiconductor, the appearance of Bi⁴⁺ and Bi⁵⁺ were also detected by XPS measurements. In the case of BiOI, we did not find any surface correlation, proving that the effect of surface tension decreases with the KX electronegativity and ion size.

We have shown that the trend of the effect of the additives is the same for the BiOX series and that polyvinylpyrrolidone gives the best efficiency. We found that PVP assisted synthesis facilitates the most BiOX photocatalytic properties under UV and visible light illumination against (phenol or RhB contaminants. Samples crystallized in the presence of thiourea proved to be the second most effective. We demonstrated that all samples crystallized in the presence of PVP form smaller hierarchical microspheres than in the presence of other additives. In addition, in the presence of PVP, the primary particle size decreased, the specific surface area increased, and crystal defects appeared – that enhances the photocatalytic efficiency.

We have shown that BiOX substances increase the mortality of aquatic plants at lower concentrations and are also harmful to terrestrial plants and animal species at higher concentrations. We found that the *Formica polyctena* had a high mortality in the presence of BiOCl and BiOBr semiconductors. In contrast, the presence of BiOI semiconductor had no negligible effect on ants. We concluded from ecotoxicological study of *Lemna minor*, that the mortality rate intensified with the suspension concentration increment ($0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) and BiOBr caused intense individual death already at $0.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ suspension concentration. We found that BiOX semiconductors also influenced the pH of the *Lemna minor* nutrient solution, as it shifted the slightly alkaline pH of the control group to neutral, which also justifies greater individual mortality. In the case of the ecotoxicological study of *Lepidium Sativum* using BiOCl semiconductor, we found that at lower concentrations ($1.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) mortality did not increase compared to the control group, but at higher concentrations ($5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) mortality has already increased. No toxicity was observed for BiOBr at any concentration. BiOI already reduced the number of individuals by $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ compared to the control group and increasing the amount of BiOI also increased the mortality of the individuals.

Irodalomjegyzék

Uncategorized References

- [1] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (2014) 2577-2641.
- [2] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [3] V. Loddo, M. Bellardita, G. Camera-Roda, F. Parrino, L. Palmisano, *Heterogeneous Photocatalysis, Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* 2018, pp. 1-43.
- [4] J.L. Wang, L.J. Xu, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42 (2012) 251-325.
- [5] M.N. Chong, B. Jin, C.W. Chow, C. Saint, *Water Res*, 44 (2010) 2997-3027.
- [6] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today*, 147 (2009) 1-59.
- [7] J. Hoigné, *Wat. Sci. Tech.*, 35 (1997) 1-8.
- [8] M.A. Henderson, *Surface Science Reports*, 66 (2011) 185-297.
- [9] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol., C*, 1 (2000) 1-21.
- [10] S. Joshi, A.R. Jani, *International Journal of Advanced Technology in Engineering and Science*, (2014).
- [11] Z. Pap, L. Baia, K. Mogyorósi, A. Dombi, A. Oszkó, V. Danciu, *Catal. Commun.*, 17 (2012) 1-7.
- [12] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 454-456.
- [13] S.M. Reda, M. Khairy, M.A. Mousa, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 86-95.
- [14] I.S. Zs. Kedves, L. Baia, M. Baia, A. Csavdári, and Zs. Pap, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 18 (2018) 1-10.
- [15] J. Rashid, A. Abbas, L.C. Chang, A. Iqbal, I.U. Haq, A. Rehman, S.U. Awan, M. Arshad, M. Rafique, M.A. Barakat, *Sci Total Environ*, 665 (2019) 668-677.
- [16] M. Dahl, Y. Liu, Y. Yin, *Chem Rev*, 114 (2014) 9853-9889.
- [17] K. Vajda, K. Saszet, E.Z. Kedves, Z. Kása, V. Danciu, L. Baia, K. Magyari, K. Hernádi, G. Kovács, Z. Pap, *Ceram. Int.*, 42 (2016) 3077-3087.
- [18] W.J. Ong, L.L. Tan, S.P. Chai, S.T. Yong, A.R. Mohamed, *ChemSusChem*, 7 (2014) 690-719.
- [19] C.P. Sajan, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, J. Yu, S. Cao, *Nano Research*, 9 (2015) 3-27.
- [20] G. Kovács, S. Fodor, A. Vulpoi, K. Schrantz, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, Z. Pap, L. Baia, *J. Catal.*, 325 (2015) 156-167.
- [21] Z.-R. Tóth, G. Kovács, K. Hernádi, L. Baia, Z. Pap, *Sep. Purif. Technol.*, 183 (2017) 216-225.
- [22] E. Borowska, J.F. Gomes, R.C. Martins, R.M. Quinta-Ferreira, H. Horn, M. Gmurek, *Catalysts*, 9 (2019) 500.
- [23] M. Vaseem, A. Umar, Y.B. Hahn, D.H. Kim, K.S. Lee, J.S. Jang, J.S. Lee, *Catal. Commun.*, 10 (2008) 11-16.
- [24] S. Fodor, L. Baia, M. Focșan, K. Hernádi, Z. Pap, *App. Sur. Sci.*, 484 (2019) 175-183.
- [25] W. Yin, W. Wang, L. Zhou, S. Sun, L. Zhang, *J Hazard Mater*, 173 (2010) 194-199.
- [26] S. Dong, J. Feng, Y. Li, L. Hu, M. Liu, Y. Wang, Y. Pi, J. Sun, J. Sun, *Appl. Catal., B-Environ.*, 152-153 (2014) 413-424.
- [27] Z. Kása, L. Baia, K. Magyari, K. Hernádi, Z. Pap, *Cryst. Eng. Comm.*, 21 (2019) 1267-1278.
- [28] Z. Kása, K. Saszet, A. Dombi, K. Hernádi, L. Baia, K. Magyari, Z. Pap, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 74 (2018) 21-30.

- [29] S. Garg, M. Yadav, A. Chandra, S. Sapra, S. Gahlawat, P.P. Ingole, Z. Pap, K. Hernadi, *RSC Adv.*, 8 (2018) 29022-29030.
- [30] S. Garg, M. Yadav, A. Chandra, S. Sapra, S. Gahlawat, P.P. Ingole, M. Todea, E. Bardos, Z. Pap, K. Hernadi, *Materials*, 11 (2018).
- [31] S. Garg, M. Yadav, A. Chandra, K. Hernadi, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 19 (2019) 280-294.
- [32] V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett, S.C. Pillai, *Appl. Catal., B-Environ.*, 244 (2019) 1021-1064.
- [33] K.C. Christoforidis, P. Fornasiero, *ChemCatChem*, 9 (2017) 1523-1544.
- [34] J. Podporska-Carroll, A. Myles, B. Quilty, D.E. McCormack, R. Fagan, S.J. Hinder, D.D. Dionysiou, S.C. Pillai, *J Hazard Mater*, 324 (2017) 39-47.
- [35] M. Cho, H. Chung, W. Choi, J. Yoon, *Water Res*, 38 (2004) 1069-1077.
- [36] L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, U.L. Štanger, M. Bergant, D. Mahne, *Nanotechnology*, 18 (2007).
- [37] L. Zhao, X. Zhang, C. Fan, Z. Liang, P. Han, *Physica B: Condensed Matter*, 407 (2012) 3364-3370.
- [38] V.J. Babu, M. Sireesha, R.S.R. Bhavatharini, S. Ramakrishna, *Mater. Lett.*, 169 (2016) 50-53.
- [39] S. Singh, R. Sharma, M. Khanuja, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35 (2018) 1955-1968.
- [40] A. Dehghan, M.H. Dehghani, R. Nabizadeh, N. Ramezani, M. Alimohammadi, A.A. Najafpoor, *Chemical Engineering Research and Design*, 129 (2018) 217-230.
- [41] R. Arthur, J. Ahern, H. Patterson, *Catalysts*, 8 (2018).
- [42] J.C. Ahern, R. Fairchild, J.S. Thomas, J. Carr, H.H. Patterson, *Appl. Catal., B-Environ.*, 179 (2015) 229-238.
- [43] R.B. Arthur, J.L. Bonin, L.P. Ardill, E.J. Rourk, H.H. Patterson, E.A. Stemmler, *J. Hazard. Mater.*, 358 (2018) 1-9.
- [44] D.S. Bhachu, S.J.A. Moniz, S. Sathasivam, D.O. Scanlon, A. Walsh, S.M. Bawaked, M. Mokhtar, A.Y. Obaid, I.P. Parkin, J. Tang, C.J. Carmalt, *Chem. Sci.*, 7 (2016) 4832-4841.
- [45] Y. Li, H. Yao, J. Wang, N. Wang, Z. Li, *Materials Research Bulletin*, 46 (2011) 292-296.
- [46] A.C. Mera, Y. Moreno, D. Contreras, N. Escalona, M.F. Meléndrez, R.V. Mangalaraja, H.D. Mansilla, *Solid State Sci.*, 63 (2017) 84-92.
- [47] M. Gao, D. Zhang, X. Pu, H. Li, D. Lv, B. Zhang, X. Shao, *Sep. Purif. Technol.*, 154 (2015) 211-216.
- [48] B. Sarwan, B. Pare, A.D. Acharya, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 25 (2014) 89-97.
- [49] D. Zhang, J. Li, Q. Wang, Q. Wu, *J. Mater. Chem. A: Chem*, 1 (2013) 8622.
- [50] P. Panudda, N. Ekthammathat, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 92 (2018) 2289-2295.
- [51] G. Li, F. Qin, R. Wang, S. Xiao, H. Sun, R. Chen, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 409 (2013) 43-51.
- [52] J. Sun, H. Xu, D. Li, Z. Zou, Q. Wu, G. Liu, J. Yang, L. Sun, D. Xia, *New J. Chem.*, 42 (2018) 19571-19577.
- [53] S. Garg, M. Yadav, A. Chandra, S. Gahlawat, P.P. Ingole, Z. Pap, K. Hernadi, *Ecotoxicol Environ Saf*, 165 (2018) 357-366.
- [54] C. Liao, Z. Ma, X. Chen, X. He, J. Qiu, *App. Sur. Sci.*, 387 (2016) 1247-1256.
- [55] V. Mahmoodi, A. Ahmadpour, T. Rohani Bastami, M.T. Hamed Mousavian, *Photochem. Photobiol.*, 94 (2018) 4-16.
- [56] M. Jia, X. Hu, S. Wang, Y. Huang, L. Song, *J Environ Sci (China)*, 35 (2015) 172-180.
- [57] S. Wu, C. Wang, Y. Cui, T. Wang, B. Huang, X. Zhang, X. Qin, P. Brault, *Mater. Lett.*, 64 (2010) 115-118.
- [58] C. Wang, C. Shao, Y. Liu, L. Zhang, *Scripta Materialia*, 59 (2008) 332-335.

- [59] J. Xiong, G. Cheng, G. Li, F. Qin, R. Chen, *RSC Adv.*, 1 (2011) 1542.
- [60] L. Ye, L. Tian, T. Peng, L. Zan, *J. Mater. Chem. A: Chem*, 21 (2011) 12479.
- [61] Y. Liu, Y. Yin, X. Jia, X. Cui, C. Tian, Y. Sang, H. Liu, *Environmental science and pollution research international*, 23 (2016) 17525-17531.
- [62] X. Meng, Z. Zhang, *Mater. Lett.*, 225 (2018) 152-156.
- [63] S. Cao, C. Guo, Y. Lv, Y. Guo, Q. Liu, *Nanotechnology*, 20 (2009) 275702.
- [64] L. Ye, L. Zan, L. Tian, T. Peng, J. Zhang, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 6951-6953.
- [65] Y. Peng, Y.G. Mao, P.F. Kan, J.Y. Liu, Z. Fang, *New J. Chem.*, 42 (2018) 16911-16918.
- [66] Z. Cui, L. Mi, D. Zeng, *J. Alloys Compd.*, 549 (2013) 70-76.
- [67] X. Wang, X. Liu, G. Liu, C. Zhang, G. Liu, S. Xu, P. Cui, D. Li, *Catal. Commun.*, 130 (2019) 105769.
- [68] Y. Peng, J. Xu, T. Liu, Y.-g. Mao, *Cryst. Eng. Comm.*, 19 (2017) 6473-6480.
- [69] H. Zhang, Y. Yang, Z. Zhou, Y. Zhao, L. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2014) 14662-14669.
- [70] H. Li, L. Zhang, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 6 (2017) 48-56.
- [71] X. Wu, Y.H. Ng, L. Wang, Y. Du, S.X. Dou, R. Amal, J. Scott, *J. Mater. Chem. A: Chem*, 5 (2017) 8117-8124.
- [72] J. Li, S. Sun, R. Chen, T. Zhang, B. Ren, D.D. Dionysiou, Z. Wu, X. Liu, M. Ye, *Environmental science and pollution research international*, 24 (2017) 9556-9565.
- [73] M. Gao, D. Zhang, X. Pu, M. Li, Y.M. Yu, J.J. Shim, P. Cai, S.I. Kim, H.J. Seo, D. Johnson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 98 (2015) 1515-1519.
- [74] X. Hu, Y. Xu, H. Zhu, F. Hua, S. Zhu, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 41 (2016) 12-16.
- [75] R. He, J. Zhang, J. Yu, S. Cao, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 478 (2016) 201-208.
- [76] R.D. SHANNON, R.K. WARING, *Journal of Physical Chemistry Solids*, 46 (1985) 325-330.
- [77] R. Miao, W. Zeng, Q. Gao, *Mater. Lett.*, 186 (2017) 175-177.
- [78] A. Henríquez, H.D. Mansilla, A.M. Martínez-de la Cruz, J. Freer, D. Contreras, *Appl. Catal., B-Environ.*, 206 (2017) 252-262.
- [79] C. Ding, Z. Ma, C. Han, X. Liu, Z. Jia, H. Xie, K. Bao, L. Ye, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 78 (2017) 395-400.
- [80] G.-J. Lee, Y.-C. Zheng, J.J. Wu, *Catal. Today*, 307 (2018) 197-204.
- [81] X. Wu, K. Zhang, G. Zhang, S. Yin, *Chem. Eng. J.*, 325 (2017) 59-70.
- [82] Z. Jiang, X. Liang, Y. Liu, T. Jing, Z. Wang, X. Zhang, X. Qin, Y. Dai, B. Huang, *Appl. Catal., B-Environ.*, 211 (2017) 252-257.
- [83] A. Habib, R. Haubner, N. Stelzer, *Materials Science and Engineering: B*, 152 (2008) 60-65.
- [84] K. Sahu, A.K. Kar, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 104 (2019).
- [85] A.H. Mamaghani, F. Haghighat, C.-S. Lee, *J. Photochem. Photobiol., A*, 378 (2019) 156-170.
- [86] M. Le Pivert, B. Zerelli, N. Martin, M. Capochichi-Gnambodoe, Y. Leprince-Wang, *Construction and Building Materials*, 257 (2020).
- [87] T.-H. Chang, Y.-C. Lu, M.-J. Yang, J.-W. Huang, P.-F. Linda Chang, H.-Y. Hsueh, *Journal of Cleaner Production*, 262 (2020).
- [88] C. Kongmark, R. Coulter, S. Cristol, A. Rubbens, C. Pirovano, A. Löfberg, G. Sankar, W. van Beek, E. Bordes-Richard, R.-N. Vannier, *Crystal Growth & Design*, 12 (2012) 5994-6003.
- [89] S. Obregón, A. Caballero, G. Colón, *Appl. Catal., B-Environ.*, 117-118 (2012) 59-66.
- [90] E.-Z. Kedves, Z. Pap, K. Hernádi, L. Baia, *Ceram. Int.*, (2020).
- [91] Y. Bao, L. Gao, C. Feng, J. Ma, S. Lyu, *Materials Science and Engineering: B*, 263 (2021).
- [92] Z. Kasa, E.E. Almasi, K. Hernadi, T. Gyulavari, L. Baia, G. Vereb, Z. Laszlo, Z. Pap, *Molecules*, 25 (2020).

- [93] Z. Lalegani, S.A. Seyyed Ebrahimi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 595 (2020).
- [94] L. Xu, D. Liu, D. Chen, H. Liu, J. Yang, *Heliyon*, 5 (2019) e01165.
- [95] Z. Pap, Z.R. Toth, V. Danciu, L. Baia, G. Kovacs, *Materials*, 8 (2014) 162-180.
- [96] X. Shi, X. Chen, X. Chen, S. Zhou, S. Lou, Y. Wang, L. Yuan, *Chem. Eng. J.*, 222 (2013) 120-127.
- [97] Y. Huo, J. Zhang, M. Miao, Y. Jin, *Appl. Catal., B-Environ.*, 111-112 (2012) 334-341.
- [98] Y. Tian, Q. Wu, L. Ma, X. Liu, C. Zhou, C. Yang, T. Tian, X. Tian, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 17 (2017) 6328-6336.
- [99] H.-T. Wang, M.-S. Shi, H.-F. Yang, N. Chang, H. Zhang, Y.-P. Liu, M.-C. Lu, D. Ao, D.-Q. Chu, *Mater. Lett.*, 222 (2018) 164-167.
- [100] Y. Yang, L. Geng, Y. Guo, Y. Guo, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 92 (2017) 1236-1247.
- [101] S.-H. Yu, *Journal of Materials Research*, 14 (1999) 4157.
- [102] X. Zhou, X. Zhao, D. Zhang, S. Chen, X. Guo, W. Ding, Y. Chen, *Nanotechnology*, 17 (2006) 3806-3811.
- [103] L.Z. Pei, Y. Yang, Y.Q. Pei, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 9 (2011) 297-300.
- [104] A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, *Applied Physics A*, 126 (2020).
- [105] Y. Wu, Q. Han, L. Wang, X. Jiang, X. Wang, J. Zhu, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5 (2017) 987-994.
- [106] S. Zhang, D. Wang, L. Song, *Mater. Chem. Phys.*, 173 (2016) 298-308.
- [107] J.L. Elechiguerra, J. Reyes-Gasga, M.J. Yacaman, *J. Mater. Chem. A: Chem*, 16 (2006).
- [108] Y. Zhao, X. Tan, T. Yu, S. Wang, *Mater. Lett.*, 164 (2016) 243-247.
- [109] M. Shang, W. Wang, L. Zhang, *J Hazard Mater*, 167 (2009) 803-809.
- [110] Q. Han, K. Zhang, J. Zhang, S. Gong, X. Wang, J. Zhu, *Chem. Eng. J.*, 299 (2016) 217-226.
- [111] M. Song, M. Du, Q. Liu, F. Xing, C. Huang, X. Qiu, *Catal. Today*, 335 (2019) 193-199.
- [112] G.-H. Jiang, X. Li, Z. Wei, T.-T. Jiang, X.-X. Du, W.-X. Chen, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 28 (2015) 460-466.
- [113] F. Ma, J. Yao, Y. Zhang, Y. Wei, *Chinese Chemical Letters*, 29 (2018) 1689-1691.
- [114] D.H.B.D. KETTLEWELL, *Heredity*, (1955) 323-342.
- [115] R. Truhaut, (1977).
- [116] J.V. Tarazona, M.J. Ramos-Peralonso, *Ecotoxicology, Encyclopedia of Toxicology* 2014, pp. 276-280.
- [117] E.E. KENAGA, *REGULATORY TOXICOLOGY AND PHARMACOLOGY*, 1 (1981) 277-292.
- [118] P.J. Migula, *Encyclopedia of Toxicology*, (2005) 133-137.
- [119] D.W. Sparling, *Integrated Environmental Assessment and Management*, 14 (2018) 158-159.
- [120] P. Oleszczuk, M. Rycaj, J. Lehmann, G. Cornelissen, *Ecotoxicol Environ Saf*, 80 (2012) 321-326.
- [121] K.A. Aliferis, S. Materzok, G.N. Pazioutou, M. Chrysayi-Tokousbalides, *Chemosphere*, 76 (2009) 967-973.
- [122] S.O. Duke, F.E. Dayan, A.M. Rimando, K.K. Schrader, G. Aliotta, A. Oliva, J.G. Romagni, *Weed Science*, 50 (2002) 138-151.
- [123] C. Fenske, G. Daeschlein, B. Gunther, A. Knauer, P. Rudolph, C. Schwahn, V. Adrian, T. von Woedtke, H. Rossberg, W.D. Julich, A. Kramer, *Int J Hyg Environ Health*, 209 (2006) 275-284.
- [124] B.S.M.a.B.B. Hosetti, *Environmental Pollution*, 98 (1997) 233-238.

- [125] E.J. Gubbins, L.C. Batty, J.R. Lead, *Environ Pollut*, 159 (2011) 1551-1559.
- [126] C.R. Walters, E.J. Pool, V.S. Somerset, *J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng*, 49 (2014) 1588-1601.
- [127] E. Ucuncu, A.D. Ozkan, C. Kursungoz, Z.E. Ulger, T.T. Olmez, T. Tekinay, B. Ortac, E. Tunca, *Chemosphere*, 108 (2014) 251-257.
- [128] G. Juhel, E. Batisse, Q. Hugues, D. Daly, F.N. van Pelt, J. O'Halloran, M.A. Jansen, *Aquat Toxicol*, 105 (2011) 328-336.
- [129] V. Nogueira, I. Lopes, T.A. Rocha-Santos, M.G. Rasteiro, N. Abrantes, F. Goncalves, A.M. Soares, A.C. Duarte, R. Pereira, *Environmental science and pollution research international*, 22 (2015) 13212-13224.
- [130] L. Li, M. Sillanpaa, M. Tuominen, K. Lounatmaa, E. Schultz, *Ecotoxicol Environ Saf*, 88 (2013) 89-94.
- [131] B. Hampel, G. Kovács, Z. Czekes, K. Hernádi, V. Danciu, O. Ersen, M. Girleanu, M. Focșan, L. Baia, Z. Pap, *ACS Sustain. Chem Eng.*, 6 (2018) 12993-13006.
- [132] E.H. Julia Koricheva, *Environmental Pollurion*, 88 (1995) 41-50.
- [133] OECD, *OECD Guidelines for the Testing of Chemicals*, Section 2, OECD Publishing, Paris, (2006).
- [134] B. Réti, G.I. Kiss, T. Gyulavári, K. Baan, K. Magyar, K. Hernadi, *Catal. Today*, 284 (2017) 160-168.
- [135] C.C. Nguyen, N.N. Vu, T.-O. Do, *J. Mater. Chem. A: Chem*, 3 (2015) 18345-18359.
- [136] S. Fodor, G. Kovács, K. Hernádi, V. Danciu, L. Baia, Z. Pap, *Catal. Today*, 284 (2017) 137-145.
- [137] M. Gao, D. Zhang, X. Pu, K. Ding, H. Li, T. Zhang, H. Ma, *Sep. Purif. Technol.*, 149 (2015) 288-294.
- [138] C. Chang, L. Zhu, Y. Fu, X. Chu, *Chem. Eng. J.*, 233 (2013) 305-314.
- [139] K. Vajda, Z. Kasa, A. Dombi, Z. Nemeth, G. Kovacs, V. Danciu, T. Radu, C. Ghica, L. Baia, K. Hernadi, Z. Pap, *Nanoscale*, 7 (2015) 5776-5786.
- [140] H.B. Fu, S.C. Zhang, T.G. Xu, Y.F. Zhu, J.M. Chen, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (2008) 2085-2091.
- [141] T.X. Wu, G.M. Liu, J.C. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B.*, 102 (1998) 5845-5851.
- [142] H. Czili, A. Horváth, *Appl. Catal., B-Environ.*, 81 (2008) 295-302.
- [143] S. Farhadi, F. Mahmoudi, M. Dusek, V. Eigner, M. Kucerakova, *Polyhedron*, 122 (2017) 247-256.
- [144] G. Veréb, Z. Ambrus, Z. Pap, Á. Kmetykó, A. Dombi, V. Danciu, A. Cheesman, K. Mogyorósi, *Applied Catalysis A: General*, 417-418 (2012) 26-36.
- [145] M. Meire, S.W. Verbruggen, S. Lenaerts, P. Lommens, P. Van Der Voort, I. Van Driessche, *J. Mater. Sci*, 51 (2016) 9822-9829.
- [146] L.-M. Yang, G.-Y. Zhang, Y. Liu, Y.-Y. Xu, C.-M. Liu, J.-W. Liu, *RSC Adv.*, 5 (2015) 79715-79723.
- [147] Y. Yang, H. Liang, N. Zhu, Y. Zhao, C. Guo, L. Liu, *Chemosphere*, 93 (2013) 701-707.
- [148] Q. Han, J. Pang, X. Wang, X. Wu, J. Zhu, *Chemistry*, 23 (2017) 3891-3897.
- [149] N. Sharma, Z. Pap, S. Garg, K. Hernádi, *App. Sur. Sci.*, 495 (2019) 143536.
- [150] M. Yadav, S. Garg, A. Chandra, K. Hernadi, *J. Photochem. Photobiol., A*, 383 (2019).
- [151] F. Cao, Y.A. Wang, J.M. Wang, X. Lv, D.Y. Liu, J. Ren, J. Zhou, R.P. Deng, S. Li, G.W. Qin, *New J. Chem.*, 42 (2018) 3614-3618.
- [152] Z. Zhao, Y. Cao, F. Dong, F. Wu, B. Li, Q. Zhang, Y. Zhou, *Nanoscale*, 11 (2019) 6360-6367.
- [153] M.A. Saqlain, A. Hussain, M. Siddiq, A.A. Leitão, *Applied Catalysis A: General*, 519 (2016) 27-33.

- [154] H.Y. Kim, H.M. Lee, G. Henkelman, J Am Chem Soc, 134 (2012) 1560-1570.
- [155] M. Buchalska, M. Kobielski, A. Matuszek, M. Pacia, S. Wojtyła, W. Macyk, ACS Catalysis, 5 (2015) 7424-7431.
- [156] R. Becker, W. Döring, Annalen der Physik, 416 (1935) 719-752.
- [157] M. Volmer, A. Weber., Zeitschrift für Physikalische Chemie, 119 (1926) 277-301.
- [158] D.R. Cassar, Journal of Non-Crystalline Solids, 511 (2019) 183-185.
- [159] A.A. Zhumekenov, V.M. Burlakov, M.I. Saidaminov, A. Alofi, M.A. Haque, B. Turedi, B. Davaasuren, I. Dursun, N. Cho, A.M. El-Zohry, M.D. Bastiani, A. Giugni, B. Torre, E.D. Fabrizio, O.F. Mohammed, A. Rothenberger, T. Wu, A. Goriely, O.M. Bakr, ACS Energy Letters, 2 (2017) 1782-1788.
- [160] J.F. Oliver, C. Huh, S.G. Mason, Journal of Colloid and Interface Science, 59 (1977).
- [161] D. Korotin, V. Kukolev, A.V. Kozhevnikov, D. Novoselov, V.I. Anisimov, J Phys Condens Matter, 24 (2012) 415603.
- [162] G. Zhang, L. Cai, Y. Zhang, Y. Wei, Chemistry, 24 (2018) 7434-7444.
- [163] E. Bárdos, A.K. Király, Z. Pap, L. Baia, S. Garg, K. Hernádi, App. Sur. Sci., 479 (2019) 745-756.
- [164] R.D.N. Jerry L. Hintze, The American Statistician, 52 (1998) 181-184.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném hálámat kifejezni mindazoknak, akik hozzájárultak a doktori disszertációm megszületéséhez. Elsősorban szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Hernádi Klárának és Dr. Pap Zsoltnak a témavezetésért, a szakmai segítségükért és hogy elősegítették a szakmai tudásom fejlődését. Hálás vagyok az útmutatásokért és tanácsokért is, amik segítségével végül elkészülhetett a disszertációm.

Továbbá szeretném köszönetet mondani a Környezetkémiai Kutatócsoport minden tagjának, amiért a jelenlétükkel és segítségkészségükkel egy barátságos és családi légkört alakítottak ki, ezzel megalakítva az ideális munkakörülményeket. Külön köszönet jár Dr. Gyulavári Tamásnak és Mihálydeákpál Szilviának a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek elkészítéséért.

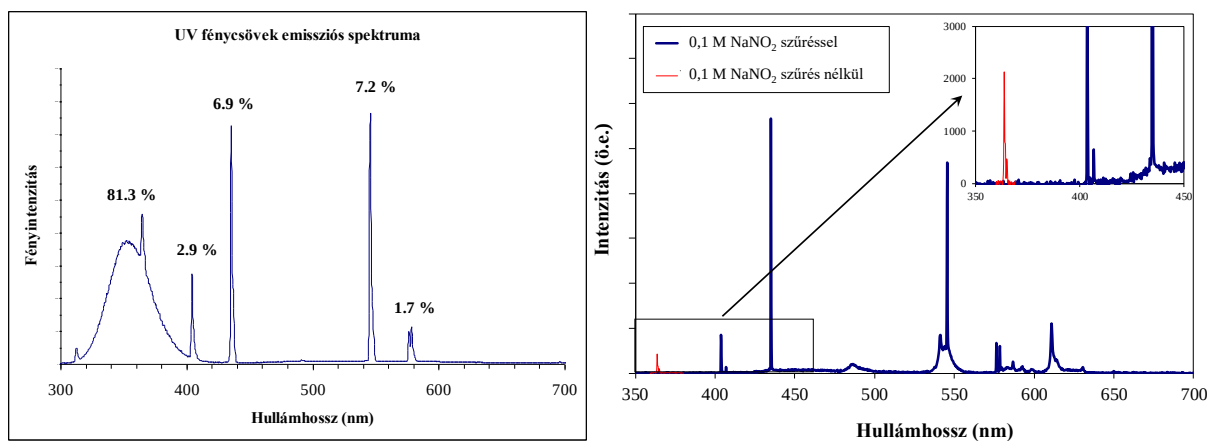
Köszönet illeti még a Babeş-Bolyai Tudományegyetemhez tartozó Bio-Nano Tudományok Intézetben működő Materials For Environmental Applications kutatócsoport tagjait is, hogy mindvégig segítettek a külföldön tartózkodásom alatti tudományos tevékenységeimet.

Külön köszönet illeti még Dr. Czeker Zsolt ökológust az ökotoxikológiai mérések kivitelezésében nyújtott szakmai és gyakorlati támogatásáért és a kapott adatok értelmezésében nyújtott segítségéért.

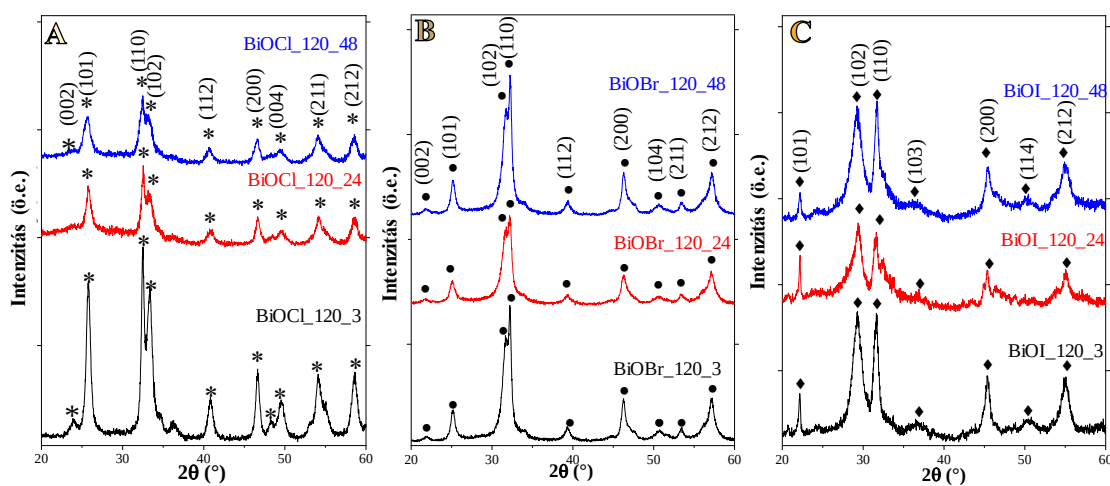
Rengeteg hálával tartozom szerető páromnak, Kedves Zsoltnak az ösztönzéséért, támogatásáért és hogy mindvégig mellettem állt, biztatott és mindenben (is) segített. Szeretném még a családomnak is megköszönni a támogatásukat és hogy mindig hittek bennem és mellettem álltak.

Szeretném még megköszönni az anyagi támogatást indiai-magyar együttműködésnek (TÉT_15_IN-1-2016-0013), a Campus Mundi Programnak (EFOP-3.4.2-VEKOP-15-2015-00001), a Makovecz ösztöndíjnak, az Új Nemzeti Kiválósági Ösztöndíjnak (UNKP-19-3) és a Nemzeti Felsőoktatási Ösztöndíjnak (NTP-NFTÖ-20-B-0184).

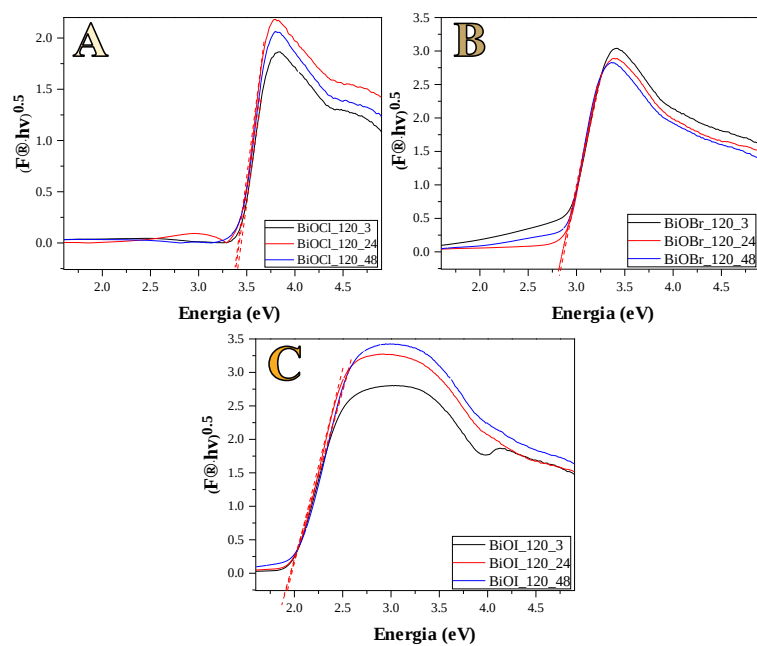
Függelék



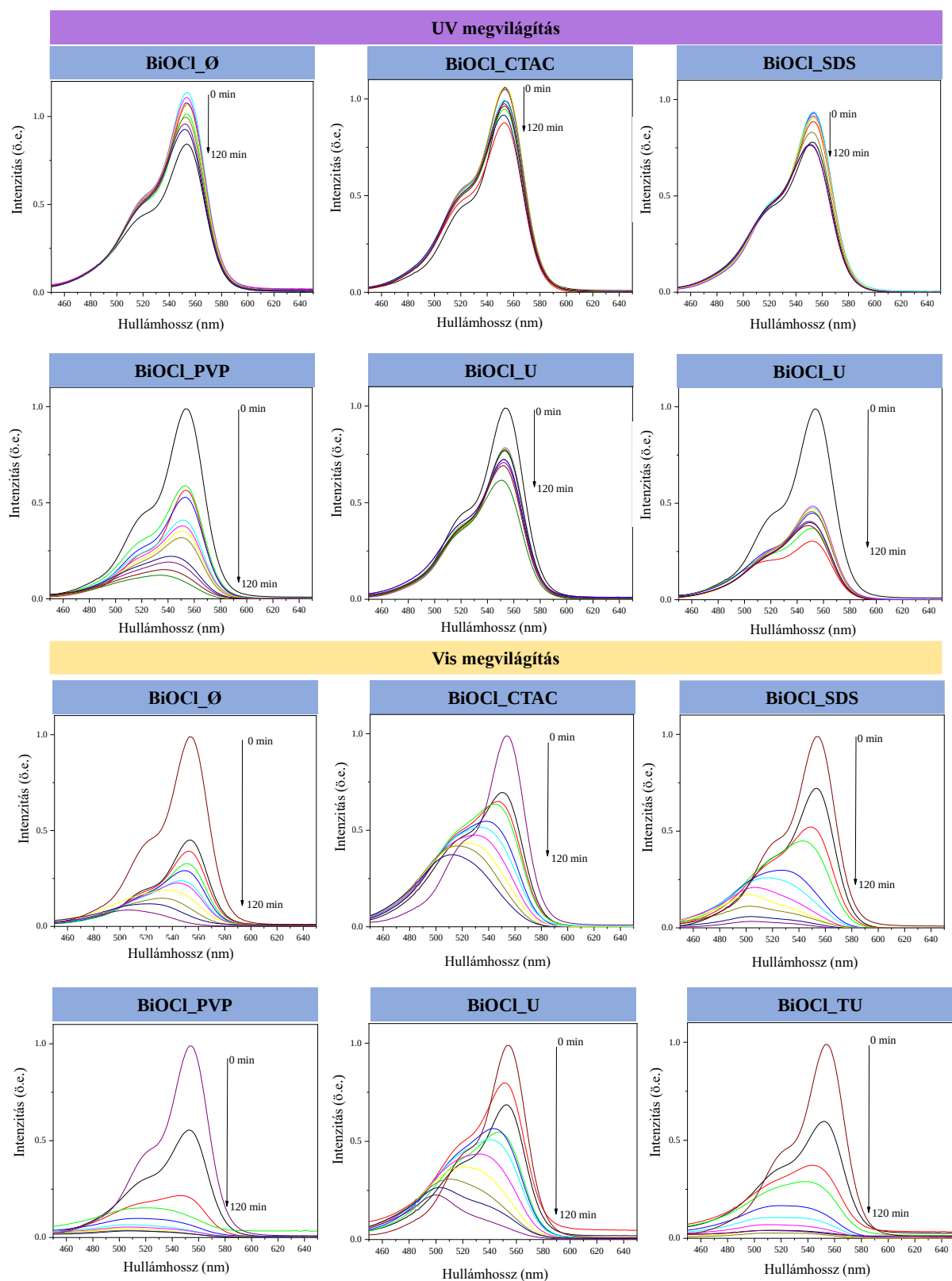
F1. ábra – Az alkalmazott UV (fent) és Vis (lent) lámpák emissziós spektrumai



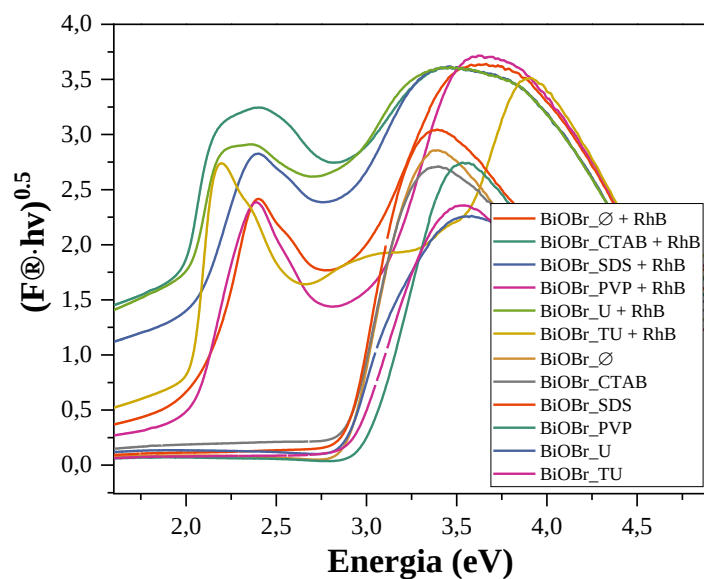
F2. ábra – Különböző kristályosítási időken előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők röntgendiffraktogramjai



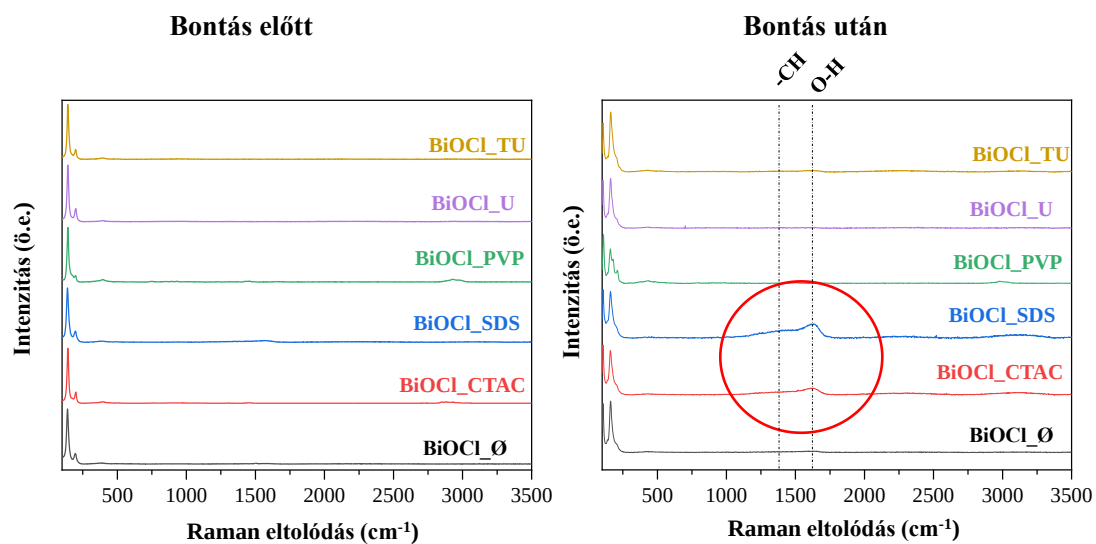
F3. ábra – Különböző kristályosítási idővel előállított BiOCl (A), BiOBr (B) és BiOI (C) félvezetők DRS spektrumai



F4. ábra – Az adalékanyag nélkül és adalékanyagokkal kristályosított BiOBr félvezetőekkel bontott RhB szennyező spektrumai



F4. ábra – Az adalékolt BiOBr félvezetők RhB bontás utáni reflexiós spektrumai



F5. ábra – Az adalékanyagok jelenlétében készített BiOCl minták Raman spektrumjai a fenolos bontás előtt (balra) és után (jobbra)