

## **Doktori (PhD) értekezés tézisei**

TiO<sub>2</sub>- alapú fotokatalizátorok és fotoreaktív bevonatok víz-és  
levegőtisztítási célokra

**Veres Ágnes**

Témavezető: Dr. Dékány Imre

Egyetemi tanár,

a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

Kémiai Doktori Iskola



Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai kar

Fizikai Kémiai és Anyagtudományi tanszék

2015.

## 1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

Az intenzív emberi tevékenység következtében vízkészleteink és a levegő szennyezettsége manapság óriási környezeti problémát jelent, amely arra ösztönzi a kutatókat, hogy fenntartható, hatékony módszereket dolgozzanak ki ezen közegek tisztán tartására. Olyan anyagok, melyek megújuló energiaforrásokat – mint például a napfényt – hasznosítva eleget tehetnek ennek a célnak, nagy figyelmet érdemelnek. Félvezető természetének köszönhetően a  $\text{TiO}_2$  nanorészecskékben megfelelően nagy energiájú fénnel való megvilágítás ( $\geq 390 \text{ nm}$ ) elektron-lyuk párok keletkeznek. Az így előállított töltéshordozók víz- és oxigénmolekulákkal reagálva reaktív gyököket alkotnak, melyek pedig különböző toxikus, szerves szennyezők, vírusok és baktériumok ártalmatlanításában játszanak fontos szerepet, így a  $\text{TiO}_2$  alkalmas lehet általános víz- és levegőtisztítási célokra. Ennek az anyagnak a hatékony, gyakorlati alkalmazását az korlátozza, hogy a gyors elektron-lyuk rekombináció miatt igen kicsi a kvantumhasznosítási tényezője. Továbbá, széles tiltott sávja (anatáz esetében  $3,2 \text{ eV}$ , míg rutilnál ez az érték  $3,0 \text{ eV}$ ) nem teszi lehetővé a látható fénnel való gerjesztést. A cél tehát olyan fotokatalizátorok előállítása, amelyek alkalmasak lehetnek látható fénnel indukált, magas kvantumhasznosítás tényezőt produkálására, valamint víz- és levegőtisztítási célokra, napfénnel való besugárzás hatására.

Ph. D. munkám során különböző  $\text{TiO}_2$ -alapú fotokatalizátorokat és fotokatalitikusan aktív bevonatokat állítottam elő és vizsgáltam. Munkám egy részében arra törekedtem, hogy az előállított  $\text{TiO}_2$  minták magas fotokatalitikus aktivitást mutassanak, így nemesfém nanorészecskékkel dúsítottam őket, valamint változtattam a  $\text{TiO}_2$  szerkezeti és morfológiai tulajdonságait, hogy minél optimálisabb fotoválaszt adjanak. Gyakorlati szempontból – mind gazdasági, mind pedig környezetvédelmi megfontolásból – kulcskérdés a katalizátor elválasztása adott reakcióközegtől. Ez a probléma motivált olyan lehetséges megoldások vizsgálatára, amik ezt könnyítik meg. Végül, fotokatalitikusan aktív, belső terében  $\text{Ag-TiO}_2$  tartalmú polimerrel bevont, látható fényt emittáló LED-ekkel ellátott légtisztító berendezés prototípusa került összeállításra, mely alkalmas lehet könnyen illó szerves vegyületek eltávolítására.

## 2. KÍSÉRLETI RÉSZ

### Fotokatalizátorok és nanokompozitok előállítása

Az Ag- és Au-módosított TiO<sub>2</sub> előállításához számított mennyiségű AgNO<sub>3</sub>-t vagy HAuCl<sub>4</sub>-t oldatot adalékoltam 1 g víz/propanol elegyben diszpergált TiO<sub>2</sub>-hoz folyamatos kevertetés mellett. Ezt követően redukálószerként NaBH<sub>4</sub>-et adtam a rendszerhez és további 1 órán keresztül kevertetem. Az így előállított mintát háromszor mostam, majd centrifugálással elválasztottam a közegtől, végül 60 °C-on szárítottam.

Hidrogén-titanát nanoszálak savas, hidrotermális kezelésével különböző kristályszerkezetű és morfológiájú TiO<sub>2</sub> nanorészecskéket állítottam elő a savkoncentráció változtatásával. A minták teflon-betétes autoklávban készültek 180 °C-on 24 órás hőkezelés során, 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; és 4 mol/L savkoncentráció mellett. A mintákat bőségesen mostam desztillált vízzel, hogy eltávolítsam a savfelesleget, centrifugával leválasztottam a szárazanyagot, majd szárítottam 60 °C-on.

A TiO<sub>2</sub> – grafén-oxid (TiGO) nanokompozitok, 1 – 5 m/m% grafén oxidot (GO) tartalmaztak. Röviden, 0,04-0,2 g, 1,6 L lúgos közegben (pH = 8,3 ± 0,3) lamelláira oszlatott GO szuszpenziót adtunk 0,4 L 9,9 – 9,5 g/L TiO<sub>2</sub> szuszpenzióhoz (pH = 5). A koloid-szuszenziót pár perc keverés után leválasztottuk, majd 50 °C-on szárítottuk. A GO-tartalomnak (m/m%) megfelelően TiGO-1-nek, TiGO-2-nek és TiGO-5-nek neveztük el a mintákat.

A szerves hordozós mintákhoz ZrO<sub>2</sub>-ot és Na-hektoritot használtam (ezek után Hekt), míg a szerves hordozóhoz poli-(etil-akrilát-co-metil-metakrilát)-ot [p(EA-co-MMA)-t]. A nanokompozit filmek üveg felületen, porlasztva fújással készültek.

### 2.1. Szerkezetvizsgálat és fotokatalitikus minősítés

Röntgendiffrakciós (XRD) mérések: A hidrotermális savas szintézissel előállított TiO<sub>2</sub> minták szerkezetvizsgálatát Bruker D8 diffractometer (Bruker-AXS GmbH, Karlsruhe, Németország) készülékkel végeztük.

Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS): Az Ag-módosított TiO<sub>2</sub>, valamint a TiGO XP spektrumait *Specs* készülékkel rögzítettük, mely PHOIBOS 150 MCD 9 félgömb analizátorral volt felszerelve és FAT (Fixed Analyser Transmission) üzemmódban működött. Gerjesztő sugárforrásként magnézium anódot (K $\alpha$ ;  $h\nu = 1253,6$  eV) tartalmazó röntgensövet használtunk.

A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek az Ag-módosított mintákról Szegeden készültek egy *Phillips CM 100*-as készülékkel készültek, a hidrotermális savkezeléssel előállított mintákról pedig egy *Technai TF20 Super Twin* mikroszkópon, Szingapúrban.

A nanokompozit filmekről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek egy Hitachi S-4700 készülékkel készültek.

Egy *Biorad FTS-60A* Fourier Tanszformációs Infravörös Spektroszkópon, ATR feltétellel vettük fel a polimer-hordozós nanokompozit filmek IR spektrumait  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban,  $4\text{ cm}^{-1}$  felbontással.

*EasyDrop* csepp-alak analizáló rendszert (Krüss GmbH, Hamburg, Németország) alkalmaztunk a haladó és hátráló peremszögek meghatározására a polimerhordozós nanokompozit filmekben.

A TiGO elektromos vezetőképességét egy *Keithley 2400* típusú forrásmérővel mértük, szobahőmérsékleten, egyenáram alatt, két pontos mérési technikát alkalmazva. TiGO-2 0,1 m/V%-os vizes szuszpenzióját egyenletesen eloszlattam egy kerámialapon rögzített, fésűfogas arany elektrodán, majd  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on szárítottam. Mérés közben a filmet UV-fénnyel (*Original Hanau*, Q81,  $P = 70\text{ W}$ ,  $\lambda = 310\text{--}590\text{ nm}$ ) világítottam meg és így regisztráltam a vezetőképesség változását mind légszáraz, mind telített vízgőz atmoszférában.

A TiGO minták fotokatalitikus aktivitását folyadékfázisban vizsgáltam, 1 mmol/L fenol oldat fotodegradációján, 0,1m/V% katalizátor tartalom mellett, merőlőlámpás tankreaktorban ( $V = 0,375\text{ L}$ ), fényforrásként nagynyomású Hg-gőzlámpát ( $P = 150\text{ W}$ ,  $\lambda = 240\text{--}580\text{ nm}$ ) alkalmaztam. A bevilágítás során vett minták fenol koncentrációjának meghatározását *Knauer típusú* nagyhatékonyságú folyadékkromatográffal (HPLC) végeztem. A további fotokatalizátorok és fotokatalizátor/hordozó rendszerek fotokatalitikus aktivitásának meghatározását egy hermetikusan lezárt filmreaktorban ( $V = 0,165\text{ L}$ ) végeztem szobahőmérsékleten ( $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Az etanol gőz fotodegradációját *Shimadzu GC-14B* típusú gáz kromatográffal (GC) detektáltam. A GC hővezetési detektorral (TCD) és láng-ionizációs (FID) volt felszerelve. A kísérletekhez kisnyomású Hg-gőzlámpát használtam (GCL303T5/4 típus, *Light-Tech*, Hungary;  $P = 15\text{ W}$ ,  $\lambda = 254\text{--}612\text{ nm}$ ). A kezdeti etanol koncentráció  $0,36\text{ mmol/L}$  volt.

### 3. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

#### 3.1. TiO<sub>2</sub>- GO (TiGO) nanokompozitok

*A TiO<sub>2</sub> és grafén-oxid (GO) lamellák heterokoagulációjával előállított TiGO nanokompozit fotokatalizátorok vizes közegű alkalmazhatóságát nagymértékben megkönnyíti a módosítatlan TiO<sub>2</sub>-vel szemben mutatott gyors ülepedése széles pH-tartományban. A GO szerkezete UV-vel való bevilágítás hatására átalakul grafén-jellegű anyaggá. A nagymennyiségű funkciós csoport elhagyása ellenére a rGO továbbra is rögzítve tartja felületén a TiO<sub>2</sub>-t. A TiGO-2 négy, egymást követő fotokatalitikus ciklus során nem veszített aktivitásából [1].*

3.1.1. 1-5 m/m% GO a TiGO nanokompozitban nagy fajlagos felületi töltéssel és több mikrométeres élhosszal rendelkező 1D szerkezetű, nagy fajlagos felületet biztosító egyedi lamelláinak köszönhetően kiváló hordozónak bizonyult a TiO<sub>2</sub>-hoz. Elektrosztatikus és van der Waals kötésekkel saját tömegének majdnem százszorosát képes a felületén hordozni a primer TiO<sub>2</sub> részecskék és részecske aggregátumokból. A nanokompozitok fotokatalitikus hatékonyságát 1 mmol/L fenol-oldat fotodegradációján vizsgáltam. Meglepő módon a GO valamelyest csökkentette a TiO<sub>2</sub> aktivitását, ami a GO-tartalom növekedésével arányosan nőtt. Ez a jelenség a GO lemezek optikai árnyékolásából adódott, valamint abból, hogy a hordozó felszínén való rögzülés miatt valamelyest óhatatlanul csökkent a szabad, fotokatalitikusan aktív helyek száma. A TiGO-2 négy, egymást követő fotokatalitikus ciklusban nem veszített fotokatalitikus aktivitásából, mely gyakorlati szempontból nem mellékes. A fenol oldat 80%-a átalakult, majd ez az érték a 2-4 ciklus során mindössze ~3%-ot csökkent.

3.1.2. Az eredetileg halvány szürkés TiGO minták vizes szuszpenzióban, UV-gazdag fényvel való megvilágítás hatására fekete színűvé váltak, ami az első, szembetűnő jele volt a GO kémiai redukciójának grafén-szerű anyaggá (rGO). A jelenséget XPS és elektromos vezetőképesség-mérésekkel igazoltuk. Az XPS mérésekből jól látszik, hogy egy fotokatalitikus ciklus alatti bevilágítás hatására az epoxi- és hidroxil-funciós csoportok száma jelentősen csökkent, amit a 287 eV-nál megjelenő fotoemissziós csúcs csökkenése jelez, így az aromás szénatomokat (síkháló) jelző csúcs relatív területaránya 285 eV-nál megnő. A 289 eV-nál regisztrált csúcs, amely karbonil- vagy karboxil-csoportokat jelzi, nem változik jelentős mértékben a bevilágítás hatására. Mindebből az következik, hogy nem alakult vissza teljesen a grafénre jellemző, szén síkháló  $\pi$ -elektronszerkezete. Ugyanakkor, a 285 eV-nál megfigyelhető, aromás szénre jellemző csúcs 0,5 eV értékkel való eltolódása a kisebb energiatartományok felé is azt jelzi, hogy egy nagyobb elektromos vezetőképességű anyaggá alakult az eredeti GO hordozó. Ez utóbbit elektromos vezetőképesség-mérésekkel is alátámasztottam, mely során

megállapítottam, hogy a TiGO-2 vezetőképessége 2 órás UV-bevilágítás (UV-B-C), légszáras körülmények között 25-szörös növekedést mutat, míg telített vízgőz atmoszférában ez az érték 100-szorosa az eredetinek.

3.1.3. Megállapítottuk, hogy a nanokompozitok vizes szuszpenzióikban lényegesen eltérő ülepedési viselkedést mutatott, mint a tiszta  $\text{TiO}_2$  szuszpenzió. Míg a  $\text{TiO}_2$  széles pH tartományban jó kinetikai stabilitást mutatott, kivéve a p.z.c. környékén (pH ~ 6,6), ahol az elsődleges részecskék felülete elhanyagolható és a felületi töltések hiányában aggregáltak, majd lassan kiülepedtek. A felülúszó csak hosszú idő után (24 óra) és csak szűk pH tartományban (pH 6-8) vált tisztává. Ezzel szemben a TiGO ülepedési sebessége jelentős mértékben gyorsabb volt a vizsgált tartományban és destabilizált, diszperz rendszerekre jellemző ülepedést mutatott könnyen re-diszpergálható, nagy térfogatú üledékekkel és éles ülepedési határfelülettel. Az összes vizsgált TiGO nanokompozit gyorsabban ülepedett, mint a tiszta  $\text{TiO}_2$ , azonban az ülepedés sebessége fordítottan volt arányos a GO tartalommal. Ez utóbbi annak köszönhető, hogy a nagyméretű, anizometrikus GO lamellák korlátozták a részecskehalmazok ülepedését.

3.1.4. Az UV bevilágítás hatására bekövetkező GO – rGO kémiai transzformáció szintén befolyásolta az ülepedési tulajdonságokat, mivel a hordozó a redukció során nagy mennyiségű felületi funkciós csoportot veszített, ami egy kevésbé hidrofil anyag képződéséhez vezetett. A TiGO-5 ülepedési sebessége 80 perc bevilágítás hatására 2 cm/percről 10 cm/percre növekedett. Turbidimetriás mérésekkel igazoltuk, hogy a jelentős mennyiségű funkciócsoport-vesztés ellenére az rGO lamellák felületükön rögzítve tartották a  $\text{TiO}_2$  részecskéket. Meg kell jegyezni, hogy a fenol fotooxidációs ciklus végére a pH 6,5-ről ~4,5-re csökkent, ahol a GO felületi töltése igen csekély, ami értelemszerűen kihat a részecskék között ható elektrosztatikus erőkre. Mindezek azt bizonyítják, hogy a  $\text{TiO}_2$  részecskék elsősorban van der Waals adhéziós kötőerőkön keresztül rögzültek a hordozón, nem pedig elektrosztatikus kötésekön vagy hidrogénhidas kölcsönhatáson keresztül. Bár a részecskék közötti tapadás erős mechanikai hatással (ultrahangos kezelés) megszüntethető volt, viszont a folyamat reverzibilitására utal, hogy a diszperziók gyenge rázással a  $\text{TiO}_2$  – GO rendszer újraintegrálható.

### **3.2. Nanokompozit rétegek**

*Nanokompozit filmek  $\text{TiO}_2$  és szervesen (ZrO<sub>2</sub> és Hekt), valamint szerves p(EA-co-MMA) hordozóanyagok felhasználásával készültek. A Hekt nagy fajlagos felületének és kiváló adszorpciós tulajdonságainak köszönhetően jó adszorbense a szerves szennyezőknek, így elősegítette a fotokatalitikus folyamatokat a nanokompoziton [1]. A nagyenergiájú UV-B sugárzás egyrészt destruktívan hat a p(EA-co-MMA)-ra, ugyanakkor a polimermátrix*

*integrációjának megbomlása növeli a nanokompozit filmek fotokatalitikus hatékonyságát [2]. Már kis mennyiségű (10m/m%) Hekt hozzáadása jelentős mértékben csökkenti a hordozómátrix degradációját, ami a fotokatalizátor jelenlétében elsősorban a reaktív oxidatív gyököknek köszönhető. A Hekt hozzáadása nem csökkentette jelentős mértékben a nanokompozit mechanikai stabilitását.*

3.2.1. A szervesen hordozókkal (ZrO<sub>2</sub>:Hekt=9:1) épített nanokompozit filmek transzparenssek az UV-látható tartományban, így nem gátolják a TiO<sub>2</sub> gerjesztéséhez szükséges UV-fény bejutását a film belsőbb rétegeibe. Amellett, hogy a Hekt megakadályozza a TiO<sub>2</sub> aggregációját, kis mennyiségben (0-10 m/m%) a szuszpenzióhoz adva jelentős mértékben megkönnyítette a filmkészítést: a filmek homogénebbek voltak és egyenletesen lehetett eloszlatni az üveg felületen. Továbbá, köszönhetően a nagy fajlagos felületének (305,0 m<sup>2</sup>/g) és magas adszorpciós kapacitásának, az etanol adszorpciója magasabb volt a nanokompoziton, mint a tiszta TiO<sub>2</sub>-n. A fotokatalizátor nagy diszperzitású elrendelkezésének, valamint a rétegszilikát nagy fajlagos felületének köszönhetően a csupán 40-80 m/m% fotokatalizátort tartalmazó nanokompozitrétegek fotokatalitikus hatékonysága nagyságrendileg megegyezett a tiszta TiO<sub>2</sub>-ével. Ebből az következik, hogy kevesebb fotokatalizátor elegendő hasonló fotokatalitikus hatékonyság reprezentálásához megfelelő hordozó jelenlétében.

3.2.2. A Hekt és p(EA-co-MMA) hordozós TiO<sub>2</sub> filmek fotokatalitikus aktivitását hasonlítottam össze 60% TiO<sub>2</sub> tartalom mellett. Bár a Hekt-hordozós film közel hasonló aktivitást mutatott (1. táblázat 1-2 sor), mint a tiszta TiO<sub>2</sub> film, a polimer-mátrix jelentősen gátolta a TiO<sub>2</sub> fotokatalitikus aktivitását (1. táblázat 3. sor). A nagymértékű gátlásnak az volt az oka, hogy a polimer szinte teljesen beborította a TiO<sub>2</sub> nanorészecskéket, jelentősen csökkentve így a TiO<sub>2</sub> és szennyező model-anyag között megvalósuló fotokémiai reakciók megvalósulását. Azt figyeltem meg, hogy a polimer árnyékoló hatása nagyenergiájú UV-fénnyel ( $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ ) történő előzetes megvilágítással („fénykezeléssel”) jelentős mértékben csökkenthető (1. táblázat 4. sor). Egy 24 órás előzetes bevilágítási ciklussal így 34,7%-os hatékonyságnövekedést lehet elérni, ami a polimermátrix részleges degradációjának és TiO<sub>2</sub> részecskék szabaddá válásának köszönhető a film felső, vékony rétegében.

**1. táblázat** Hekt- és p(EA-co-MMA)-hordozós nanokompozit filmek fotokatalitikus aktivitása

Film elnevezése	Konverzió (%)	$\Delta m_{\text{EtOH}}$ (mg)	$\Delta m_{\text{EtOH}}$ (mg /g kat)	k (1/min)
TiO <sub>2</sub>	58,64	1,27	22,6	0,0107
60%TiO <sub>2</sub> /40%Hekt	52,5	0,60	16,3	0,0128
60%TiO <sub>2</sub> /40%p(EAcoMMA) UV-kezelés előtt	23,8	0,60	17,3	0,0044
60%TiO <sub>2</sub> /40%p(EAcoMMA) 24 órás UV-kezelés után	58,5	1,37	39,4	0,0145

3.2.3. A továbbiakban TiO<sub>2</sub> és Ag-TiO<sub>2</sub>-tartalmú filmekben vizsgáltam a polimermátrix viselkedését hosszabb idejű UV-fénynek való expozíciója során [3]. Az nanokompozit filmeket 0; 1; 4; 24 és 48 órás UV-fénykezelésnek ( $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$ ) vettem alá. A tiszta és katalizátorral dúsított polimer UV-indukált fotodegradációját FTIR mérésekkel követtem. A p(EA-co-MMA)-ra jellemző karakterisztikus sávregzései a bevilágítási idővel arányosan csökkenő abszorbancia értékei mind a tiszta polimer, mind pedig a nanokompozitok esetében a polimer degradációjára utaltak. Gyorsabb bomlási kinetika volt megfigyelhető a katalizátor-részecskék jelenlétében, mivel az UV-indukált direkt fotolízis mellett a katalizátoron képződött gyökök jelenlétéből eredő degradációval is számolni kellett. A polimert reprezentáló rezgések, vagyis a szimmetrikus és asszimmetrikus hajlító C-H rezgések 1382 cm<sup>-1</sup>-nél és 1447 cm<sup>-1</sup>-nél (CH<sub>3</sub>-csoport), a nyújtó C – H rezgések 3100- 2800 cm<sup>-1</sup>-nél, a C – O és C = O nyújtó rezgések 1157 cm<sup>-1</sup>-nél és 1725 cm<sup>-1</sup> mind fotokatalizátor jelenlétében, mind anélkül csökkenő abszorbancia értékeket mutattak az UV-kezeléssel, ami egyértelműen jelezte annak fotodegradációját; láncközi szakadásokat és a funkciós csoportok elvesztését. Ezzel egyidejűleg az O – H kötésekre jellemző széles IR sáv abszorbanciája 3000 cm<sup>-1</sup>-nél jelentős mértékben megnövekedett, ami egyrészt a növekvő számú felületi –OH csoportok jelenlétére utalt – ami pedig a TiO<sub>2</sub>-n fényre megmutatkozó szuperhidrofil természetéből adódik – valamint a felületen növekvő mennyiségbe megkötődő víz jelenlétére utal. A felületen megkötött víz jelenlétét bizonyítja az 1624 cm<sup>-1</sup>-nél megjelenő kis intenzitású sáv 24-48 óra UV-megvilágítás után.



3.2.4. Peremszög méréseket végeztem UV-fénnyel bevilágított (0-2 hrs) tiszta polimeren és  $\text{TiO}_2$ , ill. Ag- $\text{TiO}_2$ -t tartalmazó nanokompozit filmekben. Az egyensúlyi peremszög-érték a regisztrált haladó és hátráló peremszögekből számítottuk, csakúgy, mint a felületi szabadenergia értékeket. Míg a tiszta polimer filmen regisztrált peremszög értékek és a számolt felületi szabadenergia értékek nem változtak az UV-bevilágítás során, addig a nanokompozit filmekben mért értékek folyamatos csökkenő tendenciát mutattak. A jelenséget két bekövetkező változás magyarázza: i) az FTIR vizsgálatokkal már bemutatott, UV-fényre manifesztálódó szuperhidrofil tulajdonság és nagy mennyiségű – OH csoport kialakulása, valamint ii) a polimer részleges degradációja miatt a fotokatalizátor részecskék relatív felszíni feldúsulása következik be, melyek nagyobb felületi energiával rendelkeznek, mint a polimer. Ezen folyamatokból adódóan olyan mértékű volt a  $\text{TiO}_2$ -tartalmú nanokompozit film felületének változása, hogy egy órás UV-kezelés után  $0^\circ$  peremszögeket mértem. Természetesen ennyi idő alatt nem degradálódott nagyobb mennyiségű polimer, így értelemszerűen az első folyamat a mérvadó. Érdekes módon a peremszög-értékek csökkenése sokkal lassabb volt az Ag- $\text{TiO}_2$ -tartalmú nanokompoziton. Bár az FTIR vizsgálatokból az derült ki, hogy a polimer degradációja az Ag- $\text{TiO}_2$  jelenlétében gyorsabb, mint a  $\text{TiO}_2$  jelenlétében, így elméletileg jogosan várhattunk gyorsabban csökkenő peremszög-értékeket. Úgy tűnt azonban, hogy az Ag- $\text{TiO}_2$ -n a felületi – OH csoportok kialakulása gátolt a tiszta  $\text{TiO}_2$ -tartalmú filmhez képest. Ez amiatt lehetséges, hogy az Ag nanorészecskék nukleációja a nagy energiájú  $\text{TiO}_2$  felületi helyeken kezdődhet, ami megakadályozza az – OH csoportok nagy számú kifejlődését UV-bevilágítás hatására.

3.2.5. A bevilágított filmek mechanikai stabilitását ragasztószalagos adhézióméréssel végeztem. A ragasztószalag filmfelületen való rögzítésével, majd azt követő gyors eltávolításával a szalag részecske halmazokat és polimer fragmentek szakít ki a felületről. Ezek mennyisége arányos az UV-C sugárzás időtartamával, mely jelzi a film mechanikai stabilitásának folyamatos csökkenését. A film stabilitásában már 4 óra besugárzás után látható csökkenés volt észlelhető, de komolyabb stabilitáscsökkenés csak 24-48 órás felületkezelés után mutatkozott.

3.2.6. A  $\text{TiO}_2$ /polimer film szerkezetében és felületi topológiájában bekövetkező változásokat a SEM felvételek is jól láttatják 24 órás bevilágítás után. Míg a polimer jól láthatóan beburkolja a felületi  $\text{TiO}_2$  részecskéket, a fénykezelt nanokompozit film felületén jelentős mennyiségű, szabad  $\text{TiO}_2$  részecske, illetve részecskeaggregátum látható.

3.2.7. Bár a nagy-energiájú UV-sugárzás valamelyest megbontja a polimer mátrix koherens szerkezetét, ez a folyamat kimondottan kedvezően hat a filmek fotokatalitikus hatékonyságára.

24-48 órát besugárzott filmek hasonló fotokatalitikus aktivitást mutatnak, mint a tiszta katalizátor filmek.

3.2.8. A polimer kiváló kötőanyagként funkcionál, azonban tartóssága véges. Ezért a nanokompozitokhoz 10 m/m% Hekt-ot adtunk, vagyis egy szervesen hordozóanyagot, ami viszont jól ellenáll az UV-nak és a reaktív gyököknek. Hekt-ot tartalmazó, ill. Hekt-ot nem tartalmazó filmek fotokatalitikus aktivitását vettem össze 0-24 órás UV-kezelés után. A Hekt. hozzáadása nélkül készült filmekben az etanol fotodegradációjának reakciókinetikai sebessége arányosan nőtt az UV-kezelés hosszával. Ezzel ellentétben, a Hekt-ot nem tartalmazó nanokompozit filmekben ez az érték nem mutatott jelentős változást az UV-kezelés idejének növelésével. Ebből az következik, hogy a szervesen Hekt, réteges szerkezetű agyagásvány, lelassította a polimer szerkezetében a reaktív oxidatív gyökök által okozott károsodást.

### 3.3. Ag<sub>x</sub>(O)-TiO<sub>2</sub> heteroszerkezetek

*Az Ag(0) – Ag (I)O átalakulás reverzibilisen lejátszható TiO<sub>2</sub> felületen, a folyamat iránya a megvilágító forrás hullámhosszával modulálható. „In situ” kémiai depozícióval előállított Ag-TiO<sub>2</sub> minta fotokatalitikus aktivitását vettem össze különböző oxidáltsági fokú, de azonos mennyiségben Ag-t tartalmazó mintákkal [3]. Azt tapasztaltam, hogy az Ag oxidáltsági foka és az előállítás módja nem befolyásolja jelenős mértékben a fotokatalitikus aktivitást.*

3.3.1. 0,5 m/m%-ban Ag-t tartalmazó TiO<sub>2</sub> Ag<sup>+</sup>-ionok *in situ* kémiai depozíciójával készült (Ag-TiO<sub>2</sub>). A minta széles plazmonsávot mutatott az UV-látható spektrum látható fény tartományában  $\lambda_{\max} = 455$  nm-nél, ami a fémes Ag nanorészecskék jelenlétének köszönhető. Sötétben tárolva lassabb, természetes fénnel való megvilágítás hatására a minta gyorsabban bekövetkező barnás színének fokozatos halványodását figyeltem meg. A színváltozás az Ag(0) spontán, TiO<sub>2</sub> felületén bekövetkező oxidációjára utal, amit a látható fény meggyorsít. A színváltozást UV- ( $\lambda_{\max} = 254$  nm), illetve látható ( $\lambda_{\max} = 450$  nm) fénnel való bevilágítás alatt UV-DR vizsgálatokkal követtem. Míg az UV-fénnel történő megvilágítás az Ag(0)-, addig látható fényű ( $\lambda_{\max} = 450$  nm) megvilágítás az Ag(I)O képződésének kedvezett, amit a film fokozatos színváltozása jelzett.

3.3.2. Az ezüst adalékolás hatására az etanol konverziója a TiO<sub>2</sub>-n 59%-ról 82%-ra nőtt. További Ag-adalékolt minták készültek azonos Ag-tartalommal, de különböző oxidációs állapottal rendelkező (Ag<sub>2</sub>O és AgO) felhasználásával. Meglepő módon sem az Ag forrás, sem a kompozit előállításának módja (in situ depozíció vagy fizikai keverés) nem eredményezett

lényeges különbséget a fotokatalitikus hatékonyságok között ( $\pm 2,5\%$  különbség a konverzióban).

### 3.4.H-titanát nanoszálak (H-TNR) savas hidrotermális szintézisével előállított TiO<sub>2</sub> minták

*A hidrotermális reakció egyetlen paraméterét, a HNO<sub>3</sub> koncentrációt változtatva változatos kristályszerkezetű, alakú és optikai tulajdonságokkal rendelkező TiO<sub>2</sub> mintákat állítottam elő. Az anatáz-brookit kristályszerkezettel rendelkező nanoszálak mutatták a legbiztosabb fotoelektrokémiai választ: magas és több cikluson keresztül stabil fotoáramokat. Ugyanezen minta bizonyult a legaktívabb fotokatalizátornak etanol fotodegradációjára is. A jó fotoelektrokémiai és fotokatalitikus válasz a minta kristályszerkezetére és alakjára vezethető vissza. A többkristályos szerkezet és az 1D morfológia csökkenti az elektronok és lyukak rekombinációját a többi mintához képest [4].*

3.4.1. A TiO<sub>2</sub> mintákat H-TNR savas hidrotermális szintézisével állítottam elő a HNO<sub>3</sub> koncentrációt 0,05-4 mol/L között változtatva, így anatáz- brookit- és rutil-dús mintákat kaptam. A kristályfázis-összetételeket a 2. táblázat szemlélteti. A kristályszerkezet alapvetően meghatározta a részecskék morfológiáját, így anatáz-dús nanoszálakat, brookit-dús romboid részecskéket és rutil-dús virág alakú részecske-halmazokat kaptam. Az optikai tulajdonságok, vagyis a Tauc-plottal számolt tiltott sáv energiák jó korrelációt mutattak a minták kristályfázis-összetételével és a szakirodalomban meghatározottaknak megfelelően, a tiltott sáv-energiák 3,2 eV-től 3,0 eV felé tolódtak a rutil fázis dúsulásával.

2. táblázat TiO<sub>2</sub> minták kristályfázis összetétele és krisztallit méretek

CHNO <sub>3</sub> (mol/L)	Kristályfázis összetétel (%)			Krisztallitok mérete (nm)		
	Anatáz	Brookit	Rutil	Anatáz	Brookit	Rutil
0,05	100	-	-	9,5 ± 2,0	-	-
0,1	93,2 ± 1,2	6,8 ± 1,2	0	9,2 ± 3,1	37,0 ± 11	-
0,5	49,2 ± 2,9	47,7 ± 2,9	3,05 ± 2,9	8,0 ± 3,9	53,1 ± 3,7	47,0 ± 1,4
1	34,4 ± 2,6	55,7 ± 2,7	9,9 ± 1,0	7,9 ± 5,4	50,3 ± 2,8	63,4 ± 7,3
2	-	74,8 ± 1,1	25,2 ± 1,1	-	33,9 ± 0,5	49,7 ± 1,4
4	-	27,5 ± 1,5	72,5 ± 1,5	-	15,9 ± 0,5	24,0 ± 0,3

3.4.2. A  $\text{TiO}_2$  minták fotoelektrokémiai tulajdonságainak jellemzését lineáris pásztázó voltammetriával végeztük UV-fénnyel, periódikus megszakításokkal történő megvilágítás során. Megfigyeltük, hogy magas brookit-tartalom esetén a minták nagy fotoáramokat produkálnak, továbbá, a rutil-tartalom növekedésével a generált fotoáramok nagysága csökkent.

3.4.3. A potenciálskála -0.8 és + 1.5 V közötti szakaszán, 0,1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolitban felvett fotovoltammetriás méréseket összehasonlítva a minták fotoelektrokémiai stabilitása között különbségeket figyeltünk meg. A tiszta anatáz nanoszál és a rutil-gazdag minták stabil fotoválaszt adtak, nem így a rombold alakzatú, brookit részecskék.

3.4.4. A fotovoltammetriás mérések jó megközelítést adnak a fotokatalizátor mintákban zajló elektrontranszport folyamatok tanulmányozására, mely alapvetően meghatározza a fotokatalizátor aktivitását. Minőségi összefüggéseket találtunk a fotokatalitikus tesztek és a fotovoltammetriás mérések között. A fotokatalitikusan legaktívabban a 93,2% anatáz, 6,8% brookitot tartalmazó, nanoszál.

### **3.5. Beltéri környezetben alkalmazható légtisztító berendezés**

*A légtisztító berendezés tulajdonképpen egy fotoreaktor, amely látható fényt emittáló LED fényforrásokkal készült a költséghatékony működés érdekében, fotokatalizátorrént pedig p(EA-co-MMA) polimerben rögzített Ag-TiO<sub>2</sub>-t alkalmaztunk. A standard etanol tesztek alapján megállapítottam, hogy a berendezés alkalmas az átlagos VOC (Volatile Organic Compounds-illékony szerves vegyületek) tartalomnál több, mint háromszor magasabb koncentrációban jelen levő VOC eliminálására.*

3.5.1. A fotoreaktor belső terek levegőjének a megtisztítására lett tervezve; látható fényt emittáló LED fényforrásokkal ( $\lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}$ ). A LED-ek hosszú távú, költséghatékony működést biztosítanak, mivel alacsony az energiaigényük ( $P_{\text{total}} = 25 \text{ W/hr}$ ). 70 m/m% Ag-TiO<sub>2</sub> polimer mátrixban egyenletesen el lett oszlatva egy cserélhető katalizátorhordozó felszínén, ami egy hullámosított felszínű alumíniumlemez volt ( $A = 880 \text{ cm}^2$ ). A hordozó mindkét oldalán egyenletesen meg volt világítva. A külső falát 12 darab két sorban, körkörös elhelyezett LED, belülről pedig további 6 darab, a fotoreaktor belsejében centrálisan elhelyezett LED világította meg. A folyamatos levegőáramot egy ventilátor biztosította.

3.5.2. Az etanol fotodegradációs tesztek egy hermetikusan zárt térben végeztem. A teljes VOC (TVOC) tartalom  $< 0.6 \cdot 10^{-3}$  mg/L alatt mondható jónak beltérekben. Egy hogkongi tanulmány szerint egy átlagos lakás szobáiban ez az érték  $0.5-1 \cdot 10^{-3}$  mg/L között van, de helyenként meghaladhatja a  $25 \cdot 10^{-3}$  mg/L-t [5]. Ez azt jelenti, hogy a mi esetünkben a kezdeti etanol koncentráció ennél az értéknél több, mint három nagyságrenddel nagyobb (3.15 mg/L). Három egymást követő fotokatalitikus ciklust ismételttem, melyet egy 24 órás UV-kezelés előzött meg ( $\lambda_{\max} = 254$  nm). A regisztrált etanol konverziók rendre 89 %; 76% and then 64 % voltak. Ez 1.8; 1.6 and 1.4 mg EtOH/L/hr lebontását jelenti. Megfigyeltem, hogy a fotokatalizátor-réteg UV-fénnyel újra aktiválható (a korábban leírtak miatt, ld. 3.2 pont alatt), így ezt követően ismét 96%; 87% and 68 % etanol konverziót figyeltem meg. Ezek az eredmények arra engednek következtetni, hogy a rendszer hatékony lehet belső terek VOC szennyezőinek eliminálására alacsony működési költségek mellett.

#### 4. REFERENCIÁK

- [1] T. Szabó, Á. Veres, E. Cho, J. Khim, N. Varga, I. Dékány; Photocatalyst separation from water using graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites; *Coll. Surf. A* 433 (2013) 230– 239.; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.04.063
- [2] Á. Veres, T. Rica, L. Janovák, M. Dömök, N. Buzás, V. Zollmer, T. Seemann, A. Richardt, I. Dékány; Silver and gold modified plasmonic TiO<sub>2</sub> hybrid films for photocatalytic decomposition of ethanol under visible light; *Catal. Today* 181 (2012) 156– 162.; DOI:10.1016/j.cattod.2011.05.028
- [3] Á. Veres, J. Ménesi, Á. Juhász, O. Berkesi, N. Ábrahám, G. Bohus, A. Oszkó, G. Pótári, N. Buzás, L. Janovák, I. Dékány; Photocatalytic performance of silver-modified TiO<sub>2</sub> embedded in poly(ethyl-acrylate-co methyl metacrylate) matrix; *Coll. Polym. Sci.* 292 (2014) 207–217.; DOI 10.1007/s00396-013-3063-1
- [4] Á. Veres, J. Ménesi, C. Janáky, G. F. Samu, M. K. Schreyer, Q. Xu, F. Salahioglu, M.V. Garland, I. Dékány, Z. Zhong; New insights into the relationship between structure and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> catalysts; *RSC Adv.* 5 (2015) 2421-2428.; DOI: 10.1039/C4RA11489B
- [5] H. Guo, N. H. Kwok, H. R. Cheng, S. C. Lee, W. T. Hung, Y. S. Li Formaldehyde and volatile organic compounds in Hong Kong homes: concentrations and impact factors; *Indoor Air* 19 (2009) 206–217. DOI:10.1111/j.1600-0668.2008.00580.x

## TUDOMÁNYOS TEVÉKENYSÉG (MTMT azonosító: 10048094)

### Közlemények:

#### A disszertáció témájához szorosan kapcsolódó közlemények:

1. Á. Veres, T. Rica, L. Janovák, M. Dömök, N. Buzás, V. Zollmer, T. Seemann, A. Richardt, I. Dékány; Silver and gold modified plasmonic TiO<sub>2</sub> hybrid films for photocatalytic decomposition of ethanol under visible light; *Catal. Today* 181 (2012) 156– 162.; DOI:10.1016/j.cattod.2011.05.028; IF: 4,03 (5 yrs)
2. Á. Veres, J. Ménesi, Á. Juhász, O. Berkesi, N. Ábrahám, G. Bohus, A. Oszkó, G. Pótári, N. Buzás, L. Janovák, I. Dékány; Photocatalytic performance of silver-modified TiO<sub>2</sub> embedded in poly(ethyl-acrylate-co methyl metacrylate) matrix; *Coll. Polym. Sci.* 292 (2014) 207–217.; DOI 10.1007/s00396-013-3063-1; IF: 2,280 (5 yrs)
3. T. Szabó, Á. Veres, E. Cho, J. Khim, N. Varga, I. Dékány; Photocatalyst separation from water using graphene oxide/TiO<sub>2</sub> nanocomposites; *Coll. Surf. A* 433 (2013) 230– 239.; DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.04.063; IF: 2,832 (5 yrs)
4. Á. Veres, J. Ménesi, C. Janáky, G. F. Samu, M. K. Schreyer, Q. Xu, F. Salahioglu, M.V. Garland, I. Dékány, Z. Zhong; New insights into the relationship between structure and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> catalysts; *RSC Adv.* 5 (2015) 2421-2428.; DOI: 10.1039/C4RA11489B; IF: 3,708 (5 yrs)

$$\sum_{\text{IF}} = 12,85$$

#### Egyéb közlemény:

5. Á. Veres, L. Janovák, T. Bujdosó, T. Rica, E. Fodor, S. Tallósy, N. Buzás, E. Nagy, I. Dékány; Silver and phosphate functionalized reactive TiO<sub>2</sub>/polymer composite films for destructions of resistant bacteria using visible light *J. Adv. Oxid. Technol.* 15 (2012) 205-216. IF: 0,700 (5 yrs)

**Összesített hatástényező: 13,55**

### ELŐADÁSOK

Á. Veres, L. Janovák, I. Dékány; TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts in water and air cleaning; Kémia Más Megvilágításban, Szeged, 15<sup>th</sup> June 2015.

#### Poszterek:

1. Á. Veres, L. Janovák, I. Dékány, T. Seemann, V. Zöllmer, A. Richardt; Photocatalytic Degradation of Ethanol on TiO<sub>2</sub> Thin Hybrid Films Supported by Inorganic Materials; Solar

Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications 6<sup>th</sup> (SPEA6), Prague, Czech Republic, 13-16<sup>th</sup> June, 2010.

2. Á. Veres, T. Rica, T. Seemann, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány; Effect of silver-modification on TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of thio-di-glycol on photocatalyst/polymer composite films; 11th International Symposium “Interdisciplinary Regional Research” (ISIRR11) Szeged, Hungary, 13-15<sup>th</sup> October, 2010.

3. Á. Veres, T. Rica, T. Seemann, V. Zöllmer, A. Richardt, I. Dékány; Self-cleaning reactive surfaces for photocatalytic degradation of organic pollutants using visible light, Euronanoforum; Budapest, Hungary, 30<sup>th</sup> May- 01<sup>st</sup> June 2011.

4. Á. Veres, I. Dékány, Z. Zhong; Ag and Au @TiO<sub>2</sub> nanostructures for photocatalytic applications; 6<sup>th</sup> Singapore Catalysis Forum, Singapore, 17<sup>th</sup> May 2013.

5. Á. Veres, J. Ménesi, C. Janáky, G. F. Samu, M. Schreyer, Q. Xu, F. Salahioglu, P. Gunawan, M. Garland, I. Dékány, Z. Zhong; The role of crystal structure and morphology on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>; 7<sup>th</sup> Singapore Catalysis Forum, Singapore, 23<sup>rd</sup> May 2014.

6. Á. Veres, J. Ménesi, C. Janáky, G. F. Samu, M. K. Schreyer, Q. Xu, F. Salahioglu, M. V. Garland, I. Dékány, Z. Zhong; The role of crystal structure and morphology on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>; 7<sup>th</sup> Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), Kyoto, Japan, 1-6<sup>th</sup> June 2014.

7. Á. Veres, J. Ménesi, C. Janáky, G. F. Samu, M. K. Schreyer, Q. Xu, F. Salahioglu, M. V. Garland, I. Dékány, Z. Zhong; Various TiO<sub>2</sub> nanostructures derived from acidic hydrothermal treatment of hydrogen titanate nanofibres: Structural characterisation and photocatalytic property; 6<sup>th</sup> Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience (SIWAN6), Szeged, Hungary, 15-18<sup>th</sup> October, 2014.