

Ezüst-tartalmú anyagok előállítása, jellemzése, azok stabilitásának és fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

Doktori (Ph.D.) értekezés

Tóth Zsejke-Réka

Témavezetők: Dr. Hernádi Klára, egyetemi tanár

Dr. Pap Zsolt, tudományos munkatárs

Kémia Doktori Iskola



Szegedi Tudományegyetem

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged, 2021

TARTALOMJEGYZÉK

1.	Bevezetés.....	11
2.	Irodalmi áttekintés	12
2.1.	Nagyhatékonyságú oxidációs eljárás: heterogén fotokatalízis.....	12
2.2.	Ag nanorészecskék előállítása, jellemzése, stabilitása és felhasználása	16
2.3.	Ag-alapú vegyületek előállítása és alkalmazása	19
2.4.	Ezüst-halogenidek előállítása és alkalmazhatósága	21
2.5.	Ag ₂ CO ₃ és Ag ₃ PO ₄ előállítása és alkalmazhatóságai	25
2.6.	Ezüst alapú vegyületek stabilitásnövelése.....	27
3.	Célkitűzés	30
4.	Kísérleti rész.....	31
4.1	Felhasznált anyagok	31
4.2.	Fotokatalizátorok előállítása.....	32
4.2.1.	Ezüst-halogenidek előállítása.....	32
4.2.2.	Az ezüst oxosavakkal alkotott sói.....	33
4.2.3.	Ag/Ag _x O és TiO ₂ kompozitok előállítása	34
4.3.	Anyagvizsgálati módszerek	35
4.4.	Fotokatalitikus aktivitás vizsgálatának módszerei és eszközei.....	37
4.5.	A katalizátor stabilitásának a vizsgálata	38
5.	Eredmények és kiértékelésük	40
5.1.	Ezüst-halogenidek stabilitásának és fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata ..	40
5.1.1.	A kloridforrás és alakformáló ágens hatása az ezüst-klorid tulajdonságaira ..	41
5.1.2.	A bromidforrás és alakformáló ágens hatása az ezüst-bromid tulajdonságaira ..	46
5.1.3.	A jodidforrás és az alakformáló anyag hatása az ezüst-jodid tulajdonságaira ..	63
5.1.4.	PVP mennyiségének hatása az AgBr és AgCl fotokatalitikus aktivitására ...	65
5.2.	Oxosavakkal alkotott Ag-tartalmú anyagok vizsgálata és alkalmazása	68
5.2.1.	A lecsapási hőmérséklet és a karbonátforrás hatása az ezüst-karbonát tulajdonságaira.....	69
5.2.2.	A foszfátforrásnak és koncentrációjának a hatása az Ag ₃ PO ₄ tulajdonságaira	71
5.3.	Ag/Ag _x O kialakulása a TiO ₂ kristályfázisának függvényében	76

6.	Összefoglalás	89
7.	Conclusions	93
	Köszönetnyilvánítás.....	97
8.	Irodalomjegyzék	98
9.	Disszertációhoz kapcsolódó saját publikációk.....	109
	Függelék.....	110

Alkalmazott rövidítések

a.r.	analitikai tisztaságú reagens
AA	Aldrich anatóz
AOP	advanced oxidation processes/ nagyhatékonyságú oxidációs eljárások
AR	Aldrich rutil
CTAB	cetil-trimetil-ammónium-bromid
CTAC	cetil-trimetil-ammónium-klorid
DRS	diffúz reflexiós spektrofotometria
EG	etilén-glikol
E_g	indirekt tiltotsáv-szélesség
IR	infravörös spektroszkópia
LSPR	localized surface plasmon resonance/ lokalizált felületi plazmon rezonancia
MO	metilnarancs
MQ-H₂O	Milli Q víz (kétszer szűrt)
Na-cit	nátrium-citrát
NØ	alakformáló ágens mentes szintézis
NR	nanorészecske
PVP	polivinilpirrolidon
SDS	nátrium-dodecil-szulfát
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
SERS	surface enhanced raman spectroscopy/ felületerősített Raman-spektroszkópia
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
UV	ultraibolya fény
Vis	látható fény
XPS	röntgen fotoelektron spektroszkópia
XRD	porröntgendiffrakció

Ábrajegyzék:

1. ábra: Heterogén fotokatalízis mechanizmusai: a.) Ag nanorészecskéket (NR) nem tartalmazó félvezető elektronátmenet; b.) ezüst nanorészecskét tartalmazó félvezető elektronátmenetek (töltésszeparáció és lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) hatás bemutatása).....	15
2. ábra: Ag-alapú vegyületekről a Scopus adatbázisban fellelhető publikációk (kereső szavak: Ag* és fotokatalizátor; keresés időpontja: 2020.12.26.): AgCl, AgBr, AgI, Ag ₂ CO ₃ és Ag ₃ PO ₄ anyagok és fotokatalizátor	20
3. ábra: <i>Kuia és munkatársai</i> által feltételezett Ag nanorészecske kiválásának mechanizmusa [94].....	21
4. ábra: A különböző AgX kristályszerkezete: a.) AgCl; b.) AgBr; c.) γ -AgI és d.) β -AgI [97]	22
5. ábra: Z-séma fotokatalízis sematikus ábrázolása, ahol két félvezető érintkezésének egy speciális típusa.....	25
6. ábra: Az Ag ₃ PO ₄ tércentrált köbös kristályszerkezete [138]	26
7. ábra: Ag nanorészecske leválása az Ag-alapú vegyület és egyéb félvezető kompozitok felületére [157]: a.) megvalósíthatatlan elektron átmenet és b.) hídképzésen alapuló töltésátmenet.....	29
8. ábra: A szintézisek esetében használt alakformáló/stabilizáló ágensek és modellvegyületek szerkezeti képletei.....	32
9. ábra: A 5.1. fejezetben szereplő minták kutatásának menete.....	40
10. ábra: AgCl mintasorozatok: a.) röntgendiffraktogramjai és b.) DR spektrumai.....	41
11. ábra: Az AgCl mintasorozat: a.) pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei (NØ; PVP és SDS) és b.) méreteloszlás <i>ImageJ</i> szoftver alkalmazásával.....	43
12. ábra: Az AgCl mintasorozat Kubelka-Munk egyenletéből kiszámolt tiltottsáv-szélességei (fekete szaggatott vonal) és metilnarancs konverzió (120 perc eltelte után; piros szaggatott vonal) értékei közötti összefüggés	44
13. ábra: Az AgCl mintasorozatok stabilitásának a vizsgálata: a.) DR spektrumok és b.) röntgendiffraktogramok az AgCl_HCl és AgCl_NaCl mintasorozatokon.....	45
14. ábra: Az AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) különböző alkálifémek (Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺) és H ⁺ hatása PVP használatával; b.) különböző alakformáló ágensek alkalmazása (NØ; PVP; SDS és CTAB) NaBr használata mellett.....	47

15. ábra: Különböző alakformáló ágensek és alkálifémek (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) és H^+ együttes hatása a.) a (220) és b.) az (111) Miller indexű rácssíkokhoz tartozó reflexiók intenzitásarányának változása a (200) Miller indexű rácssíkokhoz viszonyítva.....	48
16. ábra: a.) az AgBr_NØ (szaggatott vonal) és AgBr_PVP (folyamatos vonal) minták DR spektrumai és b.) az AgBr_LiBr minta sorozat IR spektrumai (NØ; CTAB; PVP és SDS)50	
17. ábra: A Kubelka-Munk módszerrel számolt indirekt tiltotsáv-szélesség értékek	50
18. ábra: Kiválasztott minták peremszög értékei: a.) a PVP mintasorozat esetén a különböző alkálifémek hatása és b.) a CsBr minta sorozat esetén különböző alakformáló ágensek hatása	51
19. ábra: A különböző alkálifém só (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , és Cs^+) és H^+ és különböző alakformáló ágensek (NØ; CTAB; PVP és SDS) alkalmazásával készült AgBr minták pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei	53
20. ábra: Az AgBr minták által 120 perc alatt bontott MO mennyisége %-ban látható fény megvilágítás mellett: a.) a különböző alkálifém só kationok függvényében és b.) a különböző alakformáló reagensek függvényében	55
21. ábra: Az AgBr_PVP mintasorozatok a.) színváltozása, b.) DR spektrumai c.) röntgendiffraktogramjai (#-eredeti minta; @-fotokatalitikus bontást követő keletkező anyagok), és d.) pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei a fotokatalitikus bontás után .	57
22. ábra: Az AgBr_LiBr_PVP minta újrahasznosíthatósági tesztek: a.) az első -; b.) a második bontási görbe és c.) a használt minták röntgendiffraktogramjai (<i>minta megnevezés: eredeti minta név_újrahasznosíthatósági vizsgálat típusa</i>).....	60
23. ábra: Az AgBr_LiBr_PVP minta felvett XPS spektrumai: (a) Ag3d; (b) Br3d; (c) S2p; és (d) C1s.....	62
24. ábra: AgI mintasorozatok: a.) röntgendiffraktogramjai és b.) DR spektrumai	63
25. ábra: Az AgI mintasorozat a.) röntgendiffraktogramjai és b.) DR spektrumai a fotokatalitikus tesztek követően	64
26. ábra: Összefoglaló ábra az ezüst-halogenidek stabilitásáról és fotokatalitikus aktivitásáról	65
27. ábra: Az AgCl_HCl_xPVP mintasorozat esetén észlelt jellemzői és a szintézis során hozzáadott PVP mennyisége közötti összefüggések: a.) (220)/(200) (fekete vonal) és (111)/(200) (piros vonal) csúcsintenzitás-arányai; b) tiltotsáv-szélesség értékek (fekete vonal) és konverzió értékek (piros vonal).....	66
28. ábra: Az AgBr_LiBr_xPVP mintasorozat esetén észlelt jellemzői és a szintézis során hozzáadott PVP mennyisége közötti összefüggések: a.) konverzió értékek (20 perc eltelte	

után (fekete vonal) és 120 perc eltelte után (piros vonal); b) átlagos részecskeméret a SEM felvételek alapján.....	67
29. ábra: Az ezüst oxosavakkal alkotott sói előállításának, jellemzésének és fotokatalitikus aktivitásának a vizsgálati terve	68
30. ábra: Az Ag_2CO_3 mintasorozatok: a.) röntgendiffraktogramja és b.) DR spektrumai	69
31. ábra: Az Ag_2CO_3 mintasorozatok pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei és a hozzájuk tartozó részecskeméret eloszlás.....	70
32. ábra: Az Ag_2CO_3 mintasorozatok fotokatalitikus aktivitásának a vizsgálata MO bontásával 120 perc eltelte után.....	70
33. ábra: Az ezüst-foszfát mintasorozat: a.) röntgendiffraktogramjai és b.) IR spektrumai	72
34. ábra: Az Ag_3PO_4 mintasorozat DR spektrumai különböző foszfátforrást (Na_3PO_4 ; Na_2HPO_4 és NaH_2PO_4) és koncentrációt alkalmazva (0,2 M és 0,1 M)	72
35. ábra: Az Ag_3PO_4 mintasorozat pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei	73
36. ábra: Az Ag_3PO_4 fotokatalizátor aktivitásának vizsgálata metilnarancs bontása során látható fény megvilágítás mellett 120 perc eltelte után	74
37. ábra: Az Ag_3PO_4 röntgendiffraktogramjai a fotokatalitikus bontások <i>után</i>	75
38. ábra: Az $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-0,1M}$ minta újrafelhasználhatósága: a.) fotokatalitikus tesztek (I. – zöld, II. -kék szimbólumok) és b.) a minta röntgendiffraktogramja a második lépést követően	75
39. ábra: Az Ag-TiO ₂ és Ag-mentes kompozitok kutatásának menete.....	76
40. ábra: A kompozitok színskálája: a.) redukálószer hozzáadása nélkül (NaBH_4) és b.) redukálószer hozzáadásával (NaBH_4); c.) lokalizált felületi plazmon rezonancia minimumának változása az alkalmazott TiO ₂ kompozitok függvényében	77
41. ábra: Az AgAgO-AA_AR minták szerkezeti vizsgálatai: a) teljes röntgendiffraktogramok; b.) átlapuló rutil (210) és Ag (200) reflexiók és c.) ennek felbontott röntgendiffraktogramja az Ag/AgO- ⁰ AA- ¹⁰⁰ AR minta esetében.....	78
42. ábra: TEM felvételek: a-b.) Ag/AgO- ⁰ AA- ¹⁰⁰ AR; c-d.) Ag/AgO- ⁵⁰ AA- ⁵⁰ AR és e-f.) Ag/AgO- ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR minták esetében.....	79
43. ábra: Az Ag/Ag _x O-AA_AR; Ag/Ag _x O-AA_AR- NaBH_4 és AA_AR mintasorozatok: a.) DR spektrumok és b.) indirekt tiltotsáv-szélesség értékek az alap és a módosított TiO ₂ katalizátorok esetén	80

44. ábra: Az Ag/Ag _x O kialakulásának hatása az anatáz/rutil elektronsáv szerkezeten belüli elektronátmenet arányára a minták DR spektrumának elsőrendű deriváltjait figyelembe véve	81
45. ábra: Ag3d XPS spektrumok: a.) Ag/AgO- ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR és b.) Ag/AgO- ⁵⁰ AA- ⁵⁰ AR, az Ag és AgO jelenlétének meghatározására	82
46. ábra: Fotokatalitikus vizsgálatok az Ag/AgO-TiO ₂ kompozitokon: a.) az oxálsav (fekete) és fenol (piros) konverzió értékei az Ag-mentes (üres kocka) és Ag/AgO (teli kocka) nanorészecskékkal módosított minták esetében; b.) modellszennyező és TiO ₂ kapcsolata	83
47. ábra: Lehetséges elektronátmeneti mechanizmusok: a.) Ag/AgO- ⁰ AA- ¹⁰⁰ AR; b.) Ag/AgO- ⁵⁰ AA- ⁵⁰ AR; c.) Ag/AgO- ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR kompozitokon	85
48. ábra: Fotolumineszcencia emissziós spektrumok: a.) 350 – 600 nm között; b.) az Ag/AgO- ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR és c.) ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR minták esetében a felbontott spektrumok	86
49. ábra: A fenol bontások konverzió értéke és a fotolumineszcencia spektrum 418-433 nm közötti csúcs maximum intenzitása közötti összefüggés.....	86
50. ábra: Újrafelhasználhatósági tesztek a Ag/AgO- ⁰ AA- ¹⁰⁰ AR; Ag/AgO- ⁵⁰ AA- ⁵⁰ AR; Ag/AgO- ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR minták esetében (fekete - oxálsav; piros - fenol).....	88

A táblázatok listája:

1. Táblázat: Az AgBr_PVP mintasorozat számolt konverzió értékek 40 perc eltelte után és azok reakciósebességei	59
2. Táblázat: A számolt reakciósebesség értékek az AgBr_LiBr_xPVP mintasorozat esetében	67
3. Táblázat: A lokalizált felületi plazmon rezonancia sávok elhelyezkedése különböző körülmények mellett	87

Függelékek listája:

1. függelék: Az AgCl mintasorozatok XRD-ben észlelt reflexióit összesítő táblázat, a tiltotsáv-szélesség - és MO bontásakor tapasztalt konverzió értékek	110
2. függelék: Az AgCl mintasorozatok transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételei (NØ; PVP és SDS).....	111
3. függelék: A Kubelka-Munk módszer alkalmazása az AgCl_KCl_PVP mintán és az AgCl metilnarancs látható fény megvilágítása mellett meghatározott bomlás görbék	111
4. függelék: A alakformáló mentes AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) a szintéziseket követően és b.) a katalitikus folyamatok <i>után</i> (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok)	111
5. függelék: SDS alakformálóval szintetizált AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) a szintéziseket követően és b.) a katalitikus folyamatok <i>után</i> (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok)	112
6. függelék: CTAB alakformálóval szintetizált AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) a szintéziseket követően és b.) a katalitikus folyamatok <i>után</i> (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok)	112
7. függelék: Az AgBr minták szerkezeti, morfológia és optikai jellemzői, illetve peremszög, felületi feszültség és konverzió értékei	113
8. függelék: Az a.) AgBr_SDS és b.) AgBr_CTAB minták DR spektrumai és c.) A Kubelka-Munk módszer alkalmazása az AgBr_LiBr_PVP mintán	114
9. függelék: Az AgBr_NaBr_PVP minta IR spektrumai az MO adszorpciót követően, a fotokatalitikus reakció előtt, alatt és <i>után</i>	114
10. függelék: Az AgBr mintasorozatok bomlás görbéi MO bontására látható fény megvilágítása mellett: a.) AgBr_NØ; b.) AgBr_PVP; c.) AgBr_SDS; és d.) AgBr_CTAB	115
11. függelék: Az oldatfázis spektrumainak változása az adszorpciós idő függvényében: A különböző alakformálóval szintetizált fotokatalizátor sorozatokban leghatékonyabb	

mintákon végzett adszorpciós mérések: a.) AgBr-CsBr-NØ; b.) AgBr-LiBr-PVP; c.) AgBr-KBr-SDS; d) AgBr-NaBr-CTAB	115
12. függelék: Az AgBr-NØ; AgBr-SDS és AgBr-CTAB minta sorozatok DR spektrumai a fotokatalitikus felhasználásaikat követően	116
13. függelék: Az NaI és KI prekursorokkal és különböző alakformálókkal (NØ; PVP és SDS) előállított AgI minta sorozat pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei	116
14. függelék: Különböző mennyiségű PVP adalékkal készített (AgBr-LiBr-xPVP; Ag:PVP=1:x; x=0,27; 0,546; 1,63; 2,18; 2,72 és 3,27) mintasorozat összetett jellemzése: a.) röntgendiffraktogramok; b.) DR spektrumok; és c.) pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek és d.) IR spektrumok	117
15. függelék: Különböző mennyiségű PVP adalékkal készített (AgCl-HCl-xPVP, Ag:PVP=1:x; x=0,27; 0,546; 1,63; és 2,72) mintasorozat jellemzése: a.) röntgendiffraktogramok; b.) DR spektrumok; c.) pásztázó és d.) transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek	117
16. függelék: Az Ag ₂ CO ₃ mikrokristályok átlagos részecskeméretének, tiltotsáv-szélesség értékei és MO konverzió értékei	118
17. függelék: Az Ag ₂ CO ₃ mintasorozat (szh: szobahőmérséklet; jg: jégfürdő) jellemzése a fotokatalitikus tesztek után: a.) röntgendiffraktogramok (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok) és b.) DR spektrumok	118
18. függelék: Az Ag ₃ PO ₄ minták szerkezeti, optikai és morfológiai jellemzői, illetve a foszfát prekursor-oldat pH-ja, és MO-bontás konverzió értékei	118
19. függelék: Különböző foszfátforrású és kezdeti foszfátforrás koncentrációjú Ag ₃ PO ₄ mintacsoportok részecskeméret eloszlása a SEM felvételek alapján	119
20. függelék: Ag-NR mentes TiO ₂ kereskedelmi katalizátor keverékek röntgendiffraktogramjai	119
21. függelék: Az Ag-mentes (^x AA- ^y AR) és Ag-tartamú kompozitok (Ag/AgO- ^x AA- ^y AR és Ag/AgO- ^x AA- ^y AR-ØNaBH ₄) fontosabb eredményei (plazmon rezonancia sáv helye, tiltotsáv-szélesség helye, az elsőrendű deriváltból (dR/dλ) származtatott arányok és a modellvegyületek fotokatalitikus bontásának konverzió értékei	120
22. függelék: A Kubelka-Munk módszer alkalmazása: a.) Ag/AgO- ⁰ AA- ¹⁰⁰ AR; b.) Ag/AgO- ⁵⁰ AA- ⁵⁰ AR; c) Ag/AgO- ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR mintákon és az DR spektrumok elsőrendű deriváltjai: d.) Ag/AgO- ⁰ AA- ¹⁰⁰ AR; e.) Ag/AgO- ⁵⁰ AA- ⁵⁰ AR; f) Ag/AgO- ¹⁰⁰ AA- ⁰ AR mintákon	121

1. Bevezetés

A fém ezüstöt már az ókorban is előszeretettel alkalmazták edények készítéséhez, fegyverek gyártásához, viszont a tudomány előrehaladásával (20. században) felfedezték, hogy a nanoméretű ezüst fizikai és kémiai tulajdonságai jelentősen eltérnek a fém ezüstétől. A nanostruktúrált ezüst olyan tulajdonságokkal rendelkezik, ami alapján számos új alkalmazás válik lehetővé. Megtartja antibakteriális karakterét, könnyű előállítani, nem toxikus, és ezen kívül különleges optikai tulajdonságokkal (pl. plazmon effektus) rendelkezik. Az Ag nanorészecskék képesek átjutni a sejtfalon, valamint aktiválható, hogy katalitikus folyamatokban alkalmazható legyen. Felhasználása ugyanakkor már orvostudományban is felívelő tendenciát mutatott, viszont sok esetben azt tapasztalták, hogy a nanoméretű Ag könnyen átalakulhat Ag_2O -dá, ezáltal toxikus közeget képezve. Közismert az is, hogy az ezüst-halogenidek, kiemelkedő (látható) fényelnyelési képességeik alapján meghatározó vegyületei voltak a fényképszet iparágának, így a kutatók az ezüst alapú vegyületek fejlesztésére is nagy hangsúlyt fektettek. A fent említett fényérzékeny tulajdonság előnyösen alkalmazható a fotokatalizátorok esetében is. Amennyiben az erős fényelnyelő képesség és antibakteriális tulajdonság egy anyagban egyesül, akkor olyan fotokatalizátorok fejleszthetők, amelyek alkalmasak a káros szerves szennyezők eltávolítására a felszíni és felszín alatti vizeinkből, valamint a baktériumok szaporodásának visszaszorítására. Ez a két kíváncsi könnyen egyesülhet egy Ag-alapú vegyület alkalmazásakor, azonban sajnos azok alacsony stabilitása miatt további tudományos vizsgálatok szükségesek. Több kutató szerint fény vagy kémiai (be)hatásra az ezüst vegyületek felületén Ag nanorészecskék válhatnak ki, amelyek töltésszeparátor szerepet betöltve akár növelhetik a fotokatalizátorok aktivitását. Ezek azonban sok esetben olyan nagy mennyiségben keletkeznek, hogy nem aktiválják, hanem épp deaktiválják az eredeti Ag-alapú vegyületet, sőt tovább oxidálódva rontják azok antibakteriális karakterét.

Jelen doktori munka során összehasonlítást végeztünk különböző ezüst alapú vegyületek stabilitása és fotokatalizátorként való alkalmazhatósága területén. Hangsúlyt fektettünk az ezüst-halogenidek, ezüst oxosavakkal alkotott sói és olyan kompozitok kialakítására, amelyek Ag nanorészecskéket tartalmaztak. Meghatározott körülmények között széleskörű anyagtudományi jellemzés segítségével hasonlítottuk össze a minták előállítási módszereit és azok változásait fotokatalitikus alkalmazásukat követően.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárás: heterogén fotokatalízis

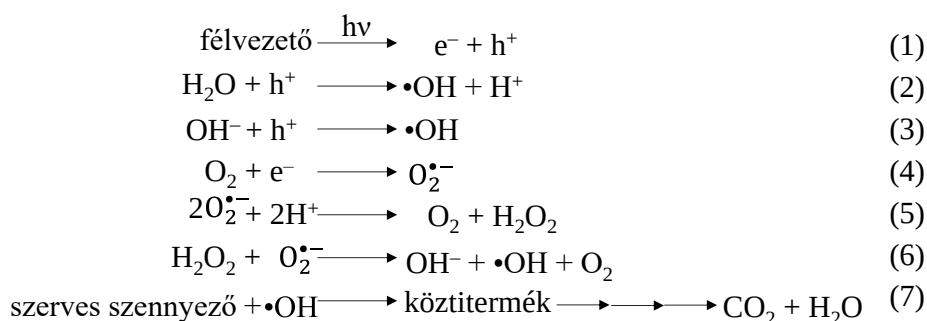
A Föld lakossága az elmúlt 120 évben közel ötszörösére növekedett, amivel együtt nőttek a különböző igények (pl. a víz- és élelmiszerfogyasztás, ruházat) és ezekkel párhuzamosan fejlődtek az élelmiszer és ruházat előállításához szükséges technológiák is. A mai ember pazarló igényeinek kielégítése magával vont több környezeti problémát, amely hozzájárulta Föld erőforrásainak jelentős csökkenéséhez. A technológiai fejlődés mellett nem törődtek azok hosszú távú környezet károsító hatásaival. A különböző iparágak a főtermék előállítása során keletkező melléktermékeket kiengedték a környezetbe, ezáltal azok bekerültek a felszíni és felszín alatti vizeinkbe, majd az ökoszisztéma nem kívánt részeivé váltak. A másik jelentős probléma a szerves szennyezőkkel, hogy sok esetben alacsony koncentrációra hígulnak, így a jelenleg használt tisztítási technológiákkal nem távolíthatók el maradéktalanul. Az ilyen típusú anyagok környezetből való eltávolítására alternatív megoldást jelenthetnek a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat (Advanced Oxidation Processes; **AOP**) a kedvező tulajdonságai miatt már előszeretettel alkalmazzák ipari folyamatokban is. Az ipari felhasználásuk az 1980-as években kezdődött [1]. Az AOP-nak több típusa ismeretes [2]: pl. Fenton oxidáció; radiolízis, O_3 és hidrogén-peroxid kezelés, ultraibolya vagy vákuum-ultraibolya fotolízis. Az AOP-k során reaktív gyökökön (mint pl. szuperoxid gyökion ($O_2^{\bullet-}$), hidroperoxid gyök ($HO_2^{\bullet}$), hidroxil gyök ($OH^{\bullet}$) és alkoxil gyök ($RO^{\bullet}$)) keresztül történik a felszíni és felszín alatti vizekben megtalálható szerves szennyezők mineralizációja. Az AOP-k képesek akár kis koncentráció esetén is elbontani az adott szennyezőt. A vizeinkben található szerves szennyezők többnyire a festékipar színező anyagai, vagy bizonyos gyógyszerhatóanyagok előállításának melléktermékei, vagy éppen metabolitjai, amelyek akár biológiailag aktív formában ürelnnek a környezetbe (pl. fogamzásgátló szerek).

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik ismertebb fajtája a heterogén fotokatalízis [3]. Ezzel a módszerrel először *Fujishima és munkatársa* [4] foglalkoztak, fotoelektrokémiai módszerrel H_2O -t bontottak. A heterogén fotokatalízis során elengedhetetlen egy félvezető jelenléte. Félvezetőnek nevezünk minden olyan anyagot, amelynek a fajlagos ellenállása a szigetelők és vezetők közé esik. A félvezetők legjellemzőbb tulajdonsága a tiltotsáv-szélesség. A tiltotsáv a vezetési- és a vegyérték sáv között helyezkedik el (pár elektronvolt lehet ennek az energiaértéke félvezetők esetében). Ennek nagysága nagyban befolyásolja az anyag további felhasználhatóságát. Ha egy

félvezetőt meghatározott hullámhosszú fénnel gerjesztünk (ideális esetben ennek a fénynek a hullámhossza megegyezik (vagy közeli) a félvezető tiltotsáv-szélesség értékével [5]) a vegyérték sávban található elektronok (e^-) átvándorolnak a vezetési sávba, maguk után hagyva egy úgynevezett pozitív töltésű lyukat (h^+ ; **1a. ábra; 1 egyenlet**). A lyuk és elektronok felhasználásával különböző reaktív gyökök, mint például hidroxilgyök ($\bullet OH$; **2-3 egyenletek**) és szuperoxid gyökion ($O_2^{\bullet -}$; **4 egyenlet**) keletkeznek, amelyeket (**5-7 egyenletek**) felhasználva bontani tudjuk a kívánt szerves szennyezőket elérve akár a teljes mineralizációt (CO_2 és H_2O ; **7 egyenlet**).

A heterogén fotokatalízis általános mechanizmusa [6]:



Egy ideális fotokatalizátor [3, 6] fotoaktív, gerjeszthető látható és/vagy közeli UV fénnel, biológiailag és kémiailag is egyaránt inert, fotostabil, újrahasznosítható, nem toxikus illetve könnyen és olcsón előállítható.

A fotokatalitikus aktivitás a félvezetők fizikai és kémiai tulajdonságaitól egyaránt függhet, és sok esetben összefüggésbe hozhatók egymással. A fotokatalitikus folyamatok esetében fontos a fotokatalizátor szuszpenzió töménysége, a modellvegyület szerkezete és koncentrációja, a használt lámpák típusa, fényintenzitása és emissziós spektruma, illetve a szuszpenzió pH-ja [6]. Fontos kiemelni, hogy az alkalmazott fotokatalizátor szerkezeti, optikai és morfológiai tulajdonságainak együttese is hatással van egy modellvegyület fotokatalitikus bontására. Ezek a befolyásoló tényezők a következők lehetnek [6]:

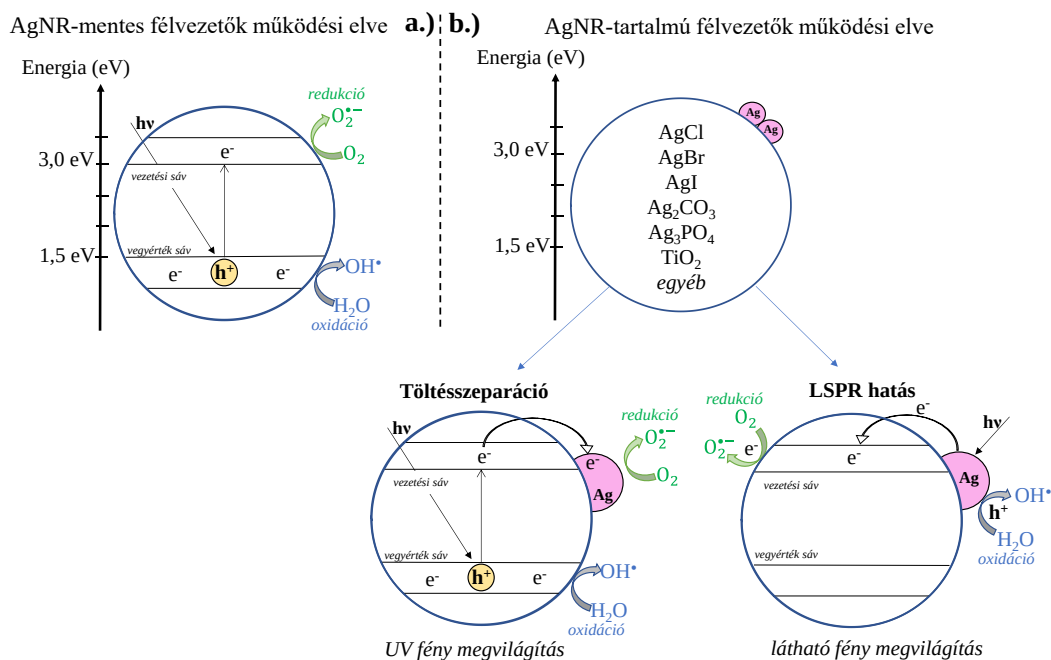
- a fotokatalizátor fajlagos felülete: nagyobb fajlagos felület általában jobb aktivitást eredményez
- a fotokatalizátor részecskéinek morfológiája: hierarchikus és egyéni kristályok alakja irányíthatja a fotokatalizátor felületén preferált reakciókat
- kristályfázis szerinti összetétel: a katalizátor adszorpciós képesség vagy azok stabilitási különbségei (TiO_2 esetében pl. a rutil és anatáz közötti különbségek, amelyeket a későbbiekben fogok részletezni)

- a fotokatalizátor tiltottsáv-szélessége: egyértelműen meghatározható, hogy egy félvezető UV-, látható- vagy közeli IR fénnel gerjeszthető

Így a félvezetők származtatott paramétereinek kiválasztása mindig is fontos kérdés, hiszen látható, hogy azok fotokatalitikus aktivitása nem egy paramétertől függ, hanem azok összetett rendszere.

A legismertebb félvezető fotokatalizátor a TiO_2 , amely három különböző kristálmódosulatban fordul elő: anatáz, rutil és brookit [7]. A TiO_2 egyik legnagyobb hátránya, hogy módosítatlan formája többnyire csak UV fénnel gerjeszthető [8]. A TiO_2 fotokatalitikus aktivitását a különböző kristályfázisai is befolyásolják, hiszen amíg a rutil stabilabb addig az anatáz általában nagyobb fotokatalitikus aktivitással rendelkezik [9, 10]. Továbbá, előbbi könnyebben, utóbbi kevésbé adszorbeálja a szennyező molekulákat [11]. A TiO_2 egyik legismertebb kereskedelmi formája a Evonik Aeroxide® P25 [12], amely 11% rutilt és 89% anatázt tartalmaz. A TiO_2 másik két ismertebb kereskedelmi formája az *Aldrich anatáz* (AA) és *Aldrich rutil* (AR). A TiO_2 rutil kristályfázisa látható fénnel gerjeszthető, viszont az anatáz és brookit kristályfázisai kevés esetben gerjeszthető látható vagy infravörös fénnel, ezért, az utóbbi évtizedekben a kutatók, inkább a TiO_2 módosítására fektették a hangsúlyt. Látható fénnel történő gerjesztés eléréséhez a következő módosításokat végezték a teljesség igénye nélkül: nemfémes elemekkel történő adalékolás, mint pl: N [13]; S [14] vagy P [15]; nemesfémek deponálása a félvezető felületére (Ag [16], Au [17], Pt [18] vagy Pd [19]), egyéb félvezetőkkel történő kompozitba vitel (WO_3 [20], Cu_2O [21] vagy ZnO [22]) és üreges gömb szerkezet kialakítása [23]. Az elmúlt évtizedben a TiO_2 közeli-infravörös fénnel történő gerjesztésével is foglalkoztak, amely elérhető különböző lantanoidák (pl: NaYF_4) adalékolásával a TiO_2 kristály rácsába [24]. A végső cél azonban a napfény teljes spektrumának lefedése, amely elérhető akár ezen módosítások kombinálásával [25].

A nemesfém nanorészecskék, függetlenül a félvezetőtől, UV fény megvilágítás hatására, úgynevezett töltésszeparátor/töltés szétválasztó szerepet töltenek be (**1b. ábra**) Ez azt jelenti, hogy a gerjesztést követően a vezetési sávból az elektron tovább lép a nemesfémre, ezáltal növelve a rekombináció idejét, a töltéspár élettartamát, tehát a fotokatalitikus reakció megvalósulásának valószínűségét [26]. Sok esetben az említett érintkezési típus esetén az átmenet egy potenciál gáton keresztül megy, amelyet Schottky átmenetnek neveznek [27].



1. ábra: Heterogén fotokatalízis mechanizmusai: a.) Ag nanorészecskéket (NR) nem tartalmazó félvezető elektronátmenet; b.) ezüst nanorészecskét tartalmazó félvezető elektronátmenetek (töltésszeparáció és lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) hatás bemutatása)

A nemesfémek és egyéb fémek is, továbbá lokalizált felületi plazmon rezonanciával [28] (**L**ocalized **S**urface **P**lasmon **R**esonance; **LSPR**; **1b. ábra**) is rendelkeznek. Az LSPR effektus a nemesfémek felületi plazmon rezonanciájának egy speciális esete. A felületen lévő vezető elektronok képesek kollektívan rezgő mozgást végezni (rezonancia) elektromágneses sugárzás hatására. Ennek az úgynevezett speciális esete, amikor a fény hullámhosszánál jóval kisebb méretű nemesfém nanorészecskében lévő szabad elektronok képesek oszcillációs rezgést végezni elektromágneses sugárzás hatására (ez a rezgés pedig koherens, azaz lokalizált) [29]. Ez a különleges optikai tulajdonság hozzásegíti a nemesfémeket, hogy kihasználják a fény látható tartományát (**1b. ábra**). Bár a nemesfémek ezen tulajdonságát inkább felületerősített Raman-spektroszkópiában (**S**urface **E**nhanced **R**aman **S**pectroscopy, **SERS**) alkalmazzák előszeretettel [30], sok esetben nemesfém/félvezető kompozit kialakításakor, a UV fénnel gerjeszthető félvezető tiltotsáv-szélességét eltolják a látható fény tartománya felé [31]. A nemesfémek típusa [31], alakja [32] és mérete [33] egyaránt hatással van annak lokalizált felületi plazmon rezonanciájára, ezáltal hatással van a félvezető fotokatalitikus aktivitására [34]. A nemesfém nanorészecske és TiO_2 kompozit kialakítása leggyakrabban két úton keresztül történhet [35]: i.) a fém

nanorészecskék szintézise a TiO_2 jelenlétében, szuszpenziójában történik és ii.) a félvezetőt a fém nanorészecske redukciós szintézise után adjuk hozzá a rendszerhez.

Több kutatás folyik a TiO_2 és nemesfém nanorészecskék kompozitba viteléről. Megállapították, hogy a nemesfém típusa (pl.: Ag, Au, Cu), annak alakja és mérete [34] egyaránt befolyásolja a TiO_2 aktivitását. Vizsgálták ezek mellett a két-fémes kompozitok/ötvözetek megjelenését is [36, 37]. Fontos megjegyezni, hogy ezeket a kialakult kompozitokat egyaránt alkalmazták a szenzorikában és antibakteriális alkalmazásban egyaránt [26].

Előzetes kutatásaim (B.Sc. szakdolgozat) során kereskedelmi TiO_2 -t vittem kompozitba különböző alakú (gömb, szál és háromszög) Au nanorészecskékkal, ahol megállapítottuk, hogy az arany alakja befolyásolja a TiO_2 fotokatalitikus aktivitását [38]. Továbbá, azt is megállapítottuk (M.Sc. diplomamunka), hogy ha a használt Au nanorészecske üreges (esetünkben gömb alakú nanoketrec), akkor az is hatással van a TiO_2 aktivitására [39]. Az Au/ TiO_2 kompozit kutatások előrehaladása nem meglepő, hiszen az arany előállítása olcsóbb a Pd-hoz és a Pt-hoz viszonyítva, és nagyobb stabilitást mutat, mint a Cu vagy az Ag.

A második legelterjedtebb nemesfém nanorészecske, az Ag, hiszen azon felül, hogy LSPR effektusuk van, megőrzik antibakteriális hatásukat a TiO_2 -dal való kompozitba vitel után is [26]. Hátrányuk közé sorolják az alacsony stabilitásukat. Előzetes munkánk során megfigyeltük, hogy a deponálódó ezüst-tartalmú részecskére hatással van a TiO_2 kristályfázisa [39]. Amíg a rutil felületén fém Ag, addig az anatáz felületén AgO keletkezett. Kutatások szerint az AgO szobahőmérsékleten instabil és tovább oxidálódva Ag_2O -ként stabilizálódik [40]. A fentiek alapján nem meglepő, hogy az Ag nanorészecskék kiváló tulajdonságai miatt a félvezetőre deponált Ag-tartalmú spícieszek vizsgálata kedvelt és sikeres kutatási terület.

2.2. Ag nanorészecskék előállítása, jellemzése, stabilitása és felhasználása

A fém ezüstöt már az ókorban használták [41], hiszen könnyen bányászható és megmunkálható volt. Faraday sikeresen állított elő 1857-ben arany kolloidot, amely alapul szolgált a későbbi kolloidkémia tudományterületnek [42]. Ezt követően a többi nemesfém kolloid is előállításra került. Feljegyzések szerint az első ezüst kolloid előállítása M. Carey Lea nevéhez fűződik, aki 1889-ben szintetizálta azt [43]. Továbbá, azt is észrevették, hogy az ezüst nanorészecskék tulajdonságai sok esetben eltérnek a fémes ezüstétől. Amíg a fém

ezüst szürke színű, addig a nanoméretű részecskék a szivárvány összes színével megegyezők lehetnek [44], ami függ az alaktól és a mérettől egyaránt. Ezen tulajdonság összefüggésbe hozható az Ag LSPR hatásával [45]. Az ezüst nanorészecskék könnyen aggregálódnak, ami az LSPR sávjuk nagyobb hullámhosszak felé tolódását eredményezi.

A nanorészecskéket különböző dimenzióban is előállíthatjuk (0D [46], 1D [47], 2D [48], 3D [49]), amelyek szintézisére kémiai, fizikai és biológiai előállítási módszert és ezen módszerek kombinációját egyaránt alkalmazzák [50].

Az Ag nanorészecskék különböző felhasználási lehetőségei miatt, sokféle előállítási procedúrát alkalmaznak, hiszen a minták alakja és mérete egyaránt hatással van azok további felhasználására. A 100 nm-nél nagyobb részecskéket nem alkalmazzák az orvostudományban [26], mivel azok nem tudnak átjutni a sejtfalon és/vagy toxikus anyagok. Ezzel szembe például ≈ 5 nm körüli részecskéket alkalmaznak katalitikus folyamatokban [51]. Továbbá a nemesfém nanorészecskék alakja is hatással lehet azok felhasználására, hiszen a katalitikus hatást is befolyásolja a részecskealak, illetve a határoló kristálylapok orientációja. Mivel a részecskék morfológiája hatással van azok későbbi felhasználására, ezért a kutatók egységes alakú és minél monodiszperzebb részecskék előállítására fektették a hangsúlyt.

Az Ag nanorészecskék alakjának a módosítása érdekében különböző alakformáló vagy stabilizáló ágenseket alkalmaztak. Az első alakformáló/stabilizáló anyagokat használó szintézisek már az 1950-es évek elején megjelentek, amikor Turkevich [52] először állított elő nátrium-citrát alkalmazásával arany nanorészecskéket (később ezt a szintézismódszert Ag nanorészecskék előállítására is előszeretettel alkalmazták [53]). 1994-ben *Brust és munkatársai* [54] nátrium-borodhiriddel történő redukcióban nemesfém nanorészecskéket szintetizáltak, ami napjainkban is elterjedt szintézismódszer [55, 56].

Az alakformáló ágenseket napjainkban négy nagy csoportba sorolhatjuk: kationos, anionos, nem-ionos és amfoter anyagok. Az anionos alakformáló ágensek egyike a már említett nátrium-citrát (Na-cit), amely amellet, hogy alakformáló, egyben stabilizáló szerként is alkalmazzák nemesfém nanorészecskék előállítása során. A Na-cit könnyen koordinálni tudja az Ag nanorészecskét [57] és alkalmazásakor a legtöbb esetben gömb alakú, apró részecske állítható elő. A Na-cit nagyon sokáig nem tűnt helyettesíthetőnek egyéb alakformálóval, mindaddig amíg *Zhang és munkatársai* megkérdőjelezték annak kizárólagosságát [58]. A Na-cit-on kívül ugyancsak anionos alakformáló ágenseket/felületaktív anyagokat, olyan molekulákat alkalmaznak, amelyek hosszú szerves lánchoz kapcsolódó negatív töltésű funkciós csoportot és pozitív töltésű elleniont

tartalmaznak (az ellenionok közül a nátrium a legáltalánosabb: pl. nátrium-dodecil-szulfát [59]; nátrium-dodecil-benzol-szulfonát [60] stb.). Hasonlóan az anionos alakformáló ágensekhez, a kationos alakformáló ágensek is a micella képződésért felelősek, ezáltal megnövelve a stabilitást és csökkentve az aggregáció mértékét [61]. Ahhoz, hogy a minták micella képző tulajdonsága megvalósuljon azok koncentrációja megegyező vagy nagyobb kell legyen az alakformáló ágens kritikus micella koncentrációjánál. Ezen két alakformáló anyag együttes hatását akár egy amfoter alakformáló ágenssel is elérhetünk, viszont ezek használata nem annyira elterjedt [62].

A már említett Na-cit és egyéb ionos felületmódosító ágensek mellett elterjedtek a nem-ionos ágensek is. Az egyik legismertebb ilyen alakformáló anyag a polivinil-pirrolidon (PVP) [63], amely egy polimer. A PVP-t sok esetben a már említett NaBH_4 redukálószerrel tartalmazó szintézisek továbbfejlesztésekor használták, hiszen a PVP használata nélkül félő, hogy az Ag nanorészecskék könnyen aggregálódnak. A PVP könnyen koordinálja az Ag nanorészecskéket, így azok már nem képesek aggregációra [64]. A PVP mellett még további nem-ionos felületmódosító anyagokat is alkalmaztak, mint pl. polietilén-glikol, Triton X-100 [65], ditiol alapú felületmódosító anyagok [66], stb.

Az ezüst nanorészecskék legismertebb alkalmazásai a következők: antivirális [67, 68], antibakteriális [69], antioxidáns szerek [70], stb., ami mára ipari szinten akár elérheti a 320 tonna gyártását évente [71]. Az ezüst nanorészecskéket sok esetben más anyagok hordozóiként (pl. gyógyszerhatóanyagok [72]) is használják. Az ezüst nanorészecskéket előszeretettel alkalmazzák fotokatalízisben is [73], mint töltésszeparátor, valamint használatával kiterjeszthető a fényelnyelési tartománya a fotokatalizátornak. Emellett napjainkban népszerű a bioaktív üvegekben történő alkalmazás az antibakteriális tulajdonságok kiaknázására [74], illetve ezen tulajdonságai miatt alkalmazzák COVID-19 elleni harcban is [67].

Az Ag nanorészecskék sajnos könnyen oxidálódnak a levegő oxigénjével, így akár elveszítve előnyös tulajdonságaikat. Ezért az Ag-alapú vegyületek olyan formában történő felhasználása alapvető fontosságú lett, amelyben egyéni tulajdonságai megmaradhatnak, mint a töltésszeparálás, LSPR és antibakteriális hatás, illetve nem toxikus karaktere.

2.3. Ag-alapú vegyületek előállítása és alkalmazása

Mivel az ezüst-halogenidek fényérzékeny anyagként való alkalmazása párhuzamosan fejlődött az ezüst nanorészecskék optimalizálásával, ezért az Ag nanorészecskék helyettesítése ezüst alapú vegyületekkel nem volt váratlan. Az egyik legismertebb alkalmazásuk a fényképészetből ismeretes [75, 76], ugyanakkor használják a szenzorikában [77], vagy éppen modellszennyező anyagok fotokatalitikus bontására [78]. Az Ag-alapú vegyületek ígéretes antibakteriális tulajdonságai miatt biológiai felhasználásaik is előtérbe kerültek [79], továbbá antioxidánsként is alkalmazzák [80].

Bár ipari alkalmazásai még nem annyira elterjedtek, de alkalmazzák már bevonatokban, ahol antibakteriális hatást fejt ki, illetve felhasználják még mikrobiológiai folyamatokban is [81].

Az Ag-alapú vegyületek fényérzékenyek, könnyen és költséghatékonyan előállíthatók [82], sőt némelyik fotolumineszcenciás tulajdonsággal is rendelkezik [83]. A TiO_2 -dal ellentétben az ezüst alapú vegyületek látható fénnel is gerjeszthetők, hiszen azok tiltottsáv-szélesség értékei keskenyek (Ag_2O : 1,2 eV [40]; Ag_2S : 0,9-1,0 eV [84]; AgX ($\text{X} = \text{Cl}^-$: 3,25 eV¹ [85], Br^- : 2,6 eV [86], I^- : 2,8 eV [87]) Ag_2CO_3 : 2,30-2,46 eV [88, 89] és Ag_3PO_4 : 2,4-2,43 eV [90].

Az első olyan Ag-alapú vegyület, amelyet fotokatalitikus folyamatokban használtak, az Ag_2O volt. Elterjedése alacsony stabilitása miatt visszaszorult, amíg *Wang és munkatársai* [40] meg nem figyelték, hogy a felületén a fotokatalitikus lépés során kialakuló Ag nanorészecskék nem, hogy gátolják annak működését, hanem kifejezetten növelik a fotokatalitikus aktivitást és a szerkezeti stabilitását is.

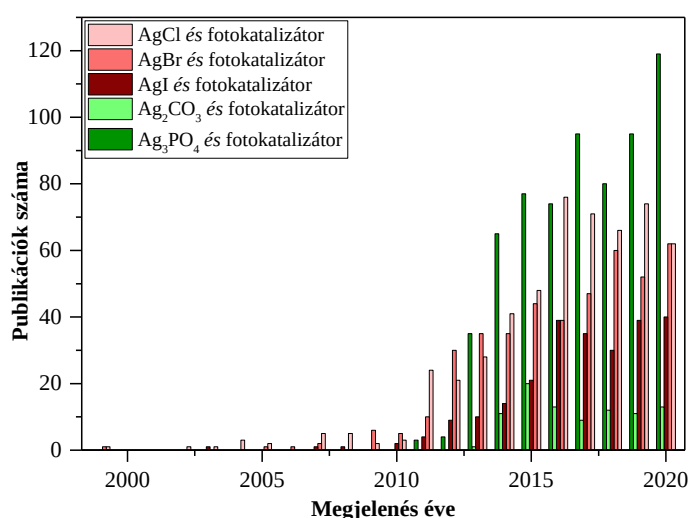
Ezt az anyagot az ezüst-halogenidek követték, amelyek erős fényérzékenysége már a fényképészetből ismeretes volt. Ezért, sokan megkérdőjelezték annak tényleges fotokatalizátorként való alkalmazását, hiszen félő volt, hogy az fény hatására teljes ezüstté alakul át. A két módszer esetében alkalmazott anyagokat a következő fejezetben hasonlítottam össze.

Az ezüst-halogenidek analógiájára az ezüst oxosavakkal alkotott sói is az előtérbe kerültek. Ilyen anyagok lehetnek az Ag_2CO_3 vagy az Ag_3PO_4 . Ezen anyagok mellett, bár alacsony felhasználással, de megjelentek a delafossit (AgMO_2 ; $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; [91]) típusú fotokatalizátorok, amelyek előállítása sokkal körülményesebb [92], mint a fent említett sóké.

¹ Az AgCl önmagában csak UV fénnel gerjeszthető.

Az Ag nanorészecskék nemcsak a TiO_2 felületére deponálódhatnak, hanem akár *in situ* módon egy Ag-alapú vegyület felületén is kialakulhatnak. Az említett Ag nanorészecskék akár a szintézis ideje alatt, akár a fotokatalitikus bontások közben kialakulhatnak, amelyek miatt még máig is egy vitatott kérdés, hogy az Ag-alapú vegyületek kellő stabilitással rendelkeznek-e ahhoz, hogy fotokatalizátorként alkalmazhassuk őket. Biztató jel, hogy napjainkban is rengeteg publikáció jelenik meg (**2. ábra**), az Ag-alapú vegyületek stabilitásának növelése témájában és azok fotokatalizátorként való alkalmazásáról.

Az ezüst alapú vegyületek egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy azok látható fénnel gerjeszthetők, így potenciális jelentőségük miatt a 2010-es évek derekán alkalmazásuk exponenciálisan nőtt.

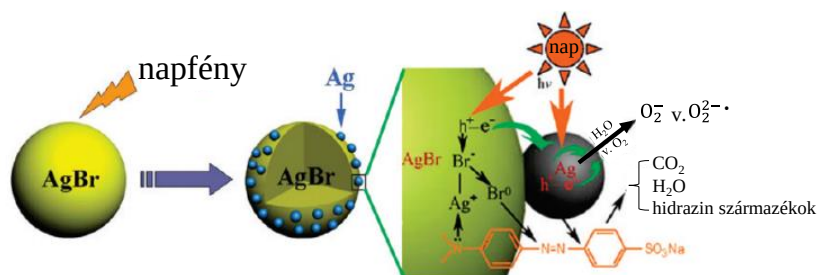


2. ábra: Ag-alapú vegyületekről a Scopus adatbázisban fellelhető publikációk (kereső szavak: Ag* és fotokatalizátor; keresés időpontja: 2020.12.26.): AgCl, AgBr, AgI, Ag₂CO₃ és Ag₃PO₄ anyagok és fotokatalizátor

Az Ag-vegyületek fotokatalizátorkénti működési mechanizmusa eltér a megszokott mechanizmusától (**1. ábra**), hiszen az Ag nanorészecskék keletkezése jelentősen befolyásolja a lejátszódó folyamatokat. Feltételezések szerint az Ag-alapú vegyületben (**3. ábra**) fotogenerált elektron és lyuk keletkezik, majd a fotogenerált elektron képes redukálni az Ag^+ ionokat, így kialakítva egy Ag nanoréteget az Ag-alapú vegyület felületén (remélve, hogy ezáltal növelik annak fotostabilitását, ahogy ezt Wang és munkatársai [40] is megállapították már). A fotoindukált Ag nanorészecskék miatt a félvezető fotokorróziót szenvedhet [93]. A fotokorrózió jelenségekor, egy anyag szerkezeti változást szenved fénnel történő behatásra. Ez a változás visszafordíthatatlan és negatívan befolyásolja az anyag alkalmazását.

Továbbá a felületen kivált Ag nanorészecskék képesek töltésszeparátor szerepet betölteni, ha UV fénnel gerjesztjük őket és felületi lokalizált plazmon tulajdonságuk is érvényesülhet látható fénnel történő gerjesztéskor (**3. ábra**). Ez alatt a fotogenerált h^+ a Br^- -ot Br^0 -á oxidálhatja (**3. ábra**), amely képes az alkalmazott modellvegyület bontására [94].

Tovább bonyolítja az Ag-alapú vegyületek felületén lejátszódó fotokatalitikus folyamatok mechanizmusát, hogy az AgX-ben fény hatására Frenkel párok keletkezhetnek [95]. Ez egy kristálytani hiba, amely során egy Ag atom elhagyja a kristályrácsot és egy vakanciát/ hibahelyet hagy maga után. Az így elvándorolt ezüst beépül intersticiálisan a kristályrácsba.



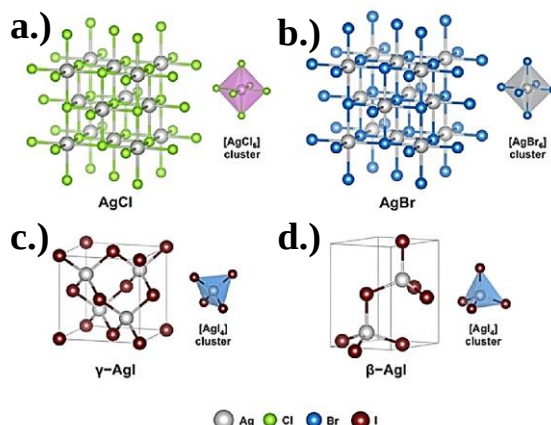
3. ábra: Kuia és munkatársai által feltételezett Ag nanorészecske kiválásának mechanizmusa [94]

2.4. Ezüst-halogenidek előállítása és alkalmazhatósága

Az ezüst-halogenidek (AgF, AgCl, AgBr és AgI) közül csak az AgF nem rendelkezik semmilyen fotokatalitikus tulajdonsággal, aminek oka a fluor reaktív jellegében keresendő [96].

Az AgCl és AgBr (**4a-b. ábra**), lapcentrált köbös kristályszerkezettel [97] rendelkeznek, amely NaCl-típusú. Két szabályos lapcentrált cellából áll, amelyek fél cellaéllal vannak egymásba tolva. Az Ag^+ ionok a lapcellák közepén és a cellák csúcsain helyezkednek el, amíg a Cl^- vagy Br^- ionok pedig az élek felezőpontján. Egy iont minden esetben 6 db ellenion vesz körül [7]. Az AgI három különböző kristályfázissal rendelkezik: α -AgI; β -AgI és γ -AgI. A γ -AgI (**4c. ábra**) egy metastabil fázis, amely cinkblende kristályszerkezetben kristályosodik [97]. A β -AgI wurtzit kristályszerkezettel rendelkezik (**4d. ábra**), amely tetraéderes elrendezésű [7]. Általában ez a két kristályszerkezet együttesen fordul elő a környezetünkben [98]. Létezik továbbá a már említett α -AgI módosulat is, amely tércentrált köbös szerkezetben kristályosodik, és előállításához 420 K hőmérsékletre van szükség [98].

A következőkben szeretnék kitérni az ezüst-halogenidek fotokatalízisben és a fényképészetben való alkalmazása közötti különbségekre.



4. ábra: A különböző AgX kristályszerkezete: a.) AgCl; b.) AgBr; c.) γ-AgI és d.) β-AgI [97]

A fényképészet során használt fényérzékeny anyagokról a *Sárközi és munkatársai* [99] által írt könyvben a legátfogóbban olvashatunk, amelynek fontos észrevételeit a következőkben összegzem:

1. A fényképészetben használt AgX-ek fényérzékeny anyagok, amelyek negatívan töltöttek, vagyis előállításuk során feleslegben található meg bennük a halogenidforrás. A kristályát tekintve nem tökéletes, Frenkel hibákkal rendelkezik.
2. Ezen anyagok előállítása zselatinos közegben történik, amely befogadja a bróm ionokat, másképp azok újra kötést alakítanak ki az ezüst ionokkal. Zselatin használata nélkül csapadékképződés figyelhető meg.
3. Csak meghatározott hullámhosszú fénnel gerjeszthető, egyéb esetben adalék anyagok használata fontos. Az előhívás ugyanakkor hőmérséklet függő és minden esetben egy előre kialakított ezüst gócnak kell lenni ahhoz, hogy a további átalakulás végbe menjen.

A fent említett kritériumokra alapozva, bár a fénykép előhívásakor használt AgBr és a fotokatalízisben használt AgBr kristályok sok esetben megegyező tulajdonságokkal rendelkeznek, mégis kijelenthető, hogy a dolgozatban tárgyalt minták eltérnek ezen kristályoktól, így felhasználhatók fotokatalitikus folyamatokban. Továbbá, ahogyan ez a **2. ábrán** is megfigyelhető, fotokatalizátorként való alkalmazásuk divatos a kutatók körében.

Az AgX-ek sok esetben magasabb fotostabilitást mutatnak, mint az Ag₂O vagy az Ag₂S. Elméleti számítások szerint az Ag nanorészecskék sok esetben az AgBr (110) kristálylapján jelennek meg [100]. Ezért nem meglepő, hogy az AgBr és a többi ezüst-halogenid szabályozott morfológiájának kialakítása kulcsfontosságú lett. Az AgX

mikrokristályok előállítására több módszert is kifejlesztettek: szolvotermális [101, 102] és hidrotermális kristályosítás [103, 104], templát alapú [105, 106], mikrohullámú reaktorban végzett [107], emulziós [108], *in situ* oxidációs eljárással [109], illetve csapadékképző – [87, 110-113] és ioncsere reakcióval [114, 115]. A széleskörű előállítási módszerek kiválasztása sok esetben azok későbbi felhasználásaikért fontosak. Előnyei a csapadékképző, ioncsere és néhány templát alapú szintézisnek, hogy azok alacsony, akár szobahőmérsékleten is elvégezhetők. Hátrányai közé sorolják, hogy sok esetben a kristályosítás nem teljes, ezért speciálisabb hidrotermális/szolvotermális vagy mikrohullámú körülmények szükségesek a teljes kristályosítás végbemeneteléhez.

Ioncsere módszerét alkalmazva megfigyelték, hogy az Ag^+ koncentrációja befolyásolja az AgBr részecskék alakját, ami hatással van a fotokatalitikus aktivitásra, amely oktaéder > gömb > kocka sorrendben csökken [116]. Továbbá, az Ag^+ koncentrációja befolyásolja a különböző kristálylapok növekedését. PVP használatával nanolemezek [110], kocka alakú ketrecek [117], nanorúdak [118] és egyéb alakú részecskék érhetők el. Az AgBr alakja, az Ag nanorészecskékhez hasonlóan befolyásolható alakformáló ágensek használatával. Irodalmi adatok alátámasztották, hogy a PVP kedvez az (111) orientációjú kristálylapok kialakulásának [118]. *Tang és munkatársai* [101] bebizonyították, hogy a PVP használatával poliéderecskék érhetők el. A PVP-t és a szintézis során használt bromidforrást lecserélve CTAB-ra, gömbszerű részecskék keletkeztek. A PVP-vel és a CTAB módosított minták közel azonos hatásfokkal bontják a modellszennyezőt, amelynek oka a használt brómforrásban keresendő. A CTAB-t alakformálóként is alkalmazzák, de brómtartalma révén többnyire egyidejűleg használják Br-forrásként és alakformálóként csapadékképző [119] és szolvotermális reakciókban is [101]. Továbbá a CTAB alakformálót ioncsere reakció során is használták, ahol AgCl-ot AgBr-dá alakítanak [120]. A CTAB helyett egyéb bromidforrások is alkalmazhatók az AgBr szintézisekor: mint például HBr [121], NaBr [122] és KBr [123].

Az AgCl előállítási módszerei a fent leírt szintézisek valamelyikét alkalmazták. Figyelték még Ag/AgCl rendszerek kialakulásának lehetőségét is, mint *Tian és munkatársai* [124], akik vizsgálták az Ag nanorészecskék keletkezését (szintézis vagy bevilágítás hatására), és azok hatását az AgCl fotokorróziójára. Megállapításaik szerint a fotokatalitikus folyamatok idejében keletkező Ag nanorészecskék alacsonyabb stabilitást idéznek elő a minták esetében.

A felületen kialakult Ag nanorészecskék mellett az AgBr mikrokristályokhoz hasonlóan figyelték, hogy a használt kloridforrások egyben stabilizáló/alakformáló szerepet

is betöltenek-e. Ilyen anyag lehet a diallil-dimetil-ammónium-klorid (DDA) [125], amelynek mennyiségi változtatásával különböző alakú (oktaéder $\rightarrow$ hexapod (hatlábú) $\rightarrow$ hatlábú hópehely szerkezetek) AgCl mikrokristályok érhetők el. A kialakult részecskék alakjának okaként azt jegyezték le, hogy a gócképző lépésben a DDA adszorbeálódik az (111) kristálylapra. *Guo és munkatársai* [103] cetil-trimetil-ammónium-klorid (CTAC) és PVP használatával értek el különböző alakú részecskéket. Előbbit ebben az esetben is Cl^- forrásként és alakformálóként alkalmazták. Továbbá vizsgálták CTAC jelenlétében a koncentráció, illetve a reakció idejének és hőmérsékletének hatását a kialakult kristályokra. A PVP-t, mint alakformálót sok esetben alkalmazzák különböző alakú részecskék elérése céljából: nanokeret [126]; nanogömbök [127] és kocka [85].

Az AgCl előállításához többféle kloridforrást is alkalmaztak: i.) alkálifém-kloridokat: NaCl [111] és KCl [123] és HCl-ot [128]; ii.) szerves vegyület: CCl_4 [127], iii.) alakformáló aniont tartalmazó kloridforrás [103, 125]. A Cl^- koncentrációjának módosításával 3D szerkezetű részecskék (pl. hatlábú-hexapod, hópehely szerkezet) elérhetők [129].

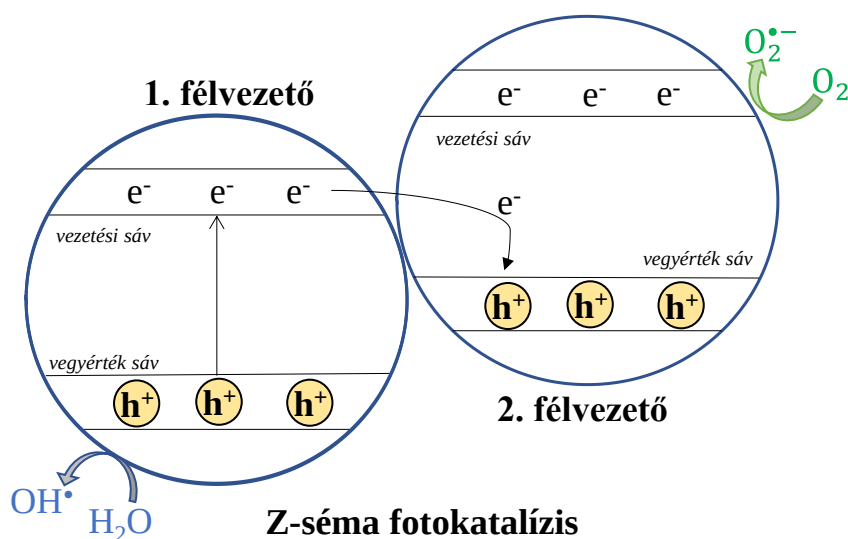
Az AgI könnyen előállítható és keskeny tiltotsáv-szélességgel rendelkezik, akárcsak a másik két ezüst-halogenid de fotolumineszcenciás tulajdonságot is mutat [83]. A fotolumineszcens tulajdonság fotokatalitikus szempontból fontos, hiszen az említett anyagok fény besugárzásra hosszabb idő elteltével képesek fotonokat emittálni.

Bár az AgI is ígéretes félvezetőnek mutatkozott, tiltotsáv-szélesség értéke ($\approx 2,8$ eV [87]) hozzásegítette, hogy inkább hatékonyságnövelőként alkalmazzák különböző anyagokkal történő kompozitba véve [130]. *Wen és munkatársai* [130] szerint az AgI kompozitba vitelének okai lehetnek:

1. Jó fényérzékeny tulajdonsággal rendelkezik (ezen tulajdonság minden AgX-re jellemző).
2. Magas redoxi potenciál különbséggel rendelkezik, így könnyebben szeparálja a töltéseket egymástól egy kompozit rendszerben.
3. Az AgI nanorészecskék hajlamosak az aktív helyek számának csökkenését okozó aggregálódásra, ami kompozitokban viaszorol.

Az AgI részecskék aktivitásának növelésére ezért sok esetben Z-séma heterogén (5. ábra) fotokatalízist alkalmaztak [130], amely egyaránt megoldást jelentett a fotokorrózióra és az aggregálódásra. A Z-séma elektronátmenet (5. ábra) esetében szükségünk van két félvezető fotokatalizátorra, amely esetében az első félvezető olyan sávszerkezettel kell rendelkezzen, hogy annak vezetési sávja a 2. félvezető vegyérték és vezetési sávja között helyezkedjen el. Az első félvezető vegyérték sávja pedig alacsonyabb energia szinten kell

elhelyezkedjen, mint a második félvezető vegyérték sávja. Így egy elektron, amely az 1. félvezető vezetési sávjában helyezkedik el, képes betölteni a 2. félvezető vegyérték sávjában levő lyukat.



5. ábra: Z-séma fotokatalízis sematikus ábrázolása, ahol két félvezető érintkezésének egy speciális típusa

Az AgI nanorészecskék kialakításához is alkalmaztak alakformáló ágenseket, pl. a PVP-t [131]. Érdekes, hogy ellentétben az AgBr-dal és AgCl-dal, az AgI preferált morfológiájának kialakításához SDS alakformálót is használtak [113]. Továbbá az AgI hatékonyságának növelése céljából mikrohullámos kezeléssel Ag nanorészecskéket deponáltak a felületére [132], növelve ezzel felhasználhatóságát.

Az AgX kutatásának egyik kulcskérdése lett Ag nanorészecskék felületre történő kiválása, amely egyaránt fénnel történő bevilágítás [124], vagy elektronágyúval történő bombázás hatására is kialakulhat [97]. Az AgX fotokorróziója még mindig egy nyitott kérdés marad az irodalomban. A fotokatalízis területén az ezüst-halogenidek elterjedése mellett az ezüst oxosavakkal alkotott sói is az előtérbe kerültek (**2. ábra**).

2.5. Ag_2CO_3 és Ag_3PO_4 előállítása és alkalmazhatóságai

Az ezüst oxosavakkal alkotott sóinak alkalmazásai szélesebb körben elterjedtek, mint az ezüst-halogenidek. Sajnos, ahogyan az előző fejezetekben már számos esetben említettem, az ezüst-halogenidek könnyen fotokorrózió áldozatai lesznek. Nem meglepő módon a kutatók ezért oxosavakkal alkotott sók vizsgálatára tették a hangsúlyt. A legismertebbek az Ag_2CO_3 és az Ag_3PO_4 , amelyeket számos felhasználási lehetőségeik mellett, előszeretettel alkalmaznak fotokatalitikus folyamatokban.

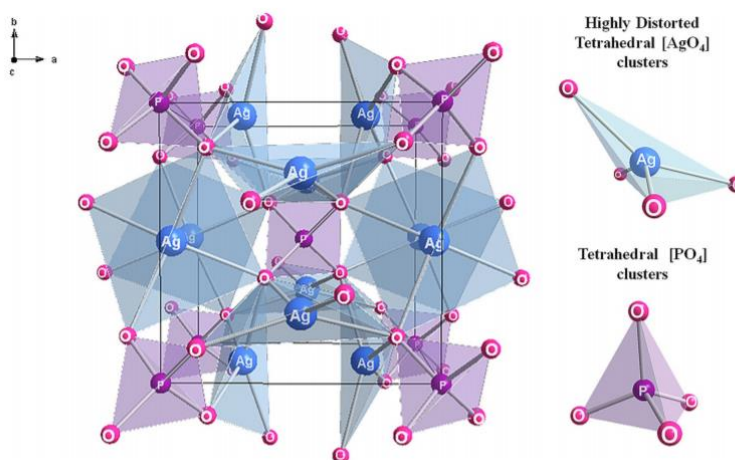
Az Ag_2CO_3 -nak három különböző kristálmódosulata ismert monoklin; trigonális és hexagonális. Az Ag_3PO_4 -nál kisebb mértékben, mégis sok esetben alkalmazzák fotokatalizátorként [88] vagy szerves reakciók katalizátoraként.

Az Ag_2CO_3 (tiltotsáv-szélessége $\approx 2,30$ eV [133]) előállítható különböző módszerek alkalmazásával: csapadékképző reakcióval [88], ioncsere reakcióval [133] és hidrotermálisan [134]. Az eddigiekben már tapasztaltuk, hogy az Ag-alapú vegyületek sok esetben fotokorrózió áldozataivá [135] válhatnak, de az AgI-hoz hasonlóan ilyen fajta félvezetőket is alkalmaznak Z-séma heterogén fotokatalitikus rendszerekben (5. ábra), de ehhez elengedhetetlen egy olyan félvezető jelenléte, amely hasonló sávszerkezettel rendelkezik (pl. g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{GO}$ [136] vagy MoS_2 [137]).

Egyéb megközelítést alkalmazva, Dai és munkatársainak [89] sikerült visszaszorítania az Ag_2CO_3 fotokorrózióját. A modellvegyület mellé AgNO_3 oldatot adagoltak a fotokatalitikus bontás ideje alatt. Az AgNO_3 jó elektronakceptor, így a vezetési sávra átvándorolt elektronok képesek lesznek „tovább ugrani” az AgNO_3 -ra, kialakítva ezáltal egy $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ rendszert. Mivel az Ag_2CO_3 önálló alkalmazása nehézkes, az anyag további vizsgálata jelentős kihívás a kutatói társadalom számára.

A fenti két anyag mellett elterjedt az Ag_3PO_4 , ami a legígéretesebb az eddig tárgyalt összes Ag-alapú vegyülettel szemben. De miért is ilyen különleges az Ag_3PO_4 ?

Az Ag_3PO_4 tércentrált köbös szerkezettel rendelkezik (6. ábra), ahol minden foszfor és ezüst atomot 4 oxigén atom vesz körül, amelyek tetraéderesen helyezkednek el [138]. Minden oxigén atom 4 szomszédos atommal rendelkezik (amely három Ag és egy foszfor atom). Az Ag_3PO_4 tiltotsáv-szélesség értéke $\approx 2,4$ eV körül helyezkedik el [78], amely függ a kialakult részecske méretétől, alakjától, stb.



6. ábra: Az Ag_3PO_4 tércentrált köbös kristályszerkezete [138]

Az Ag_3PO_4 növekedő felhasználásának oka, hogy nagyobb stabilitást mutat, mint a többi Ag-alapú vegyület. A legnagyobb elterjedése a fotokatalizátorok körében volt, hiszen mindamellett, hogy jól abszorbeálja a látható fényt, nagy ionmozgékonyssággal rendelkezik [139].

Az Ag_3PO_4 előállításának egyik kulcskérdése a reakció pH-ja és annak hatása a részecskékre. Továbbá, egy másik fontos kíváncsi a piro – és polifoszfátok keletkezésének kizárása, hiszen köztudott, hogy két foszforsav molekula könnyen kondenzálódik és átalakul a már említett piro – és polifoszfáttá [140]. Mivel a pH erősen befolyásolja az Ag oxosavakkal alkotott sóinak kialakulását, ezért nem meglepő, hogy az előállítás első fontos paramétere a foszfát-prekursor típusa, ami befolyásolja a reakcióelegy pH-ját. Ezért vizsgálták a különböző foszfátok ammóniával ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ és $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) [141, 142] és nátriummal alkotott sói hatását a minták morfológiájára (Na_3PO_4 ; Na_2HPO_4 és NaH_2PO_4) [78]. Továbbá összehasonlították a NaH_2PO_4 és KH_2PO_4 prekursorok hatását, ahol utóbbival csak tetraéderek/tetrapodák, előbbivel pedig poliéderebb szerkezetek érhetők el [143], ahol a tetraéderez struktúra eredményezett fotokatalitikusan aktívabb félvezetőt. Az alkalmazott kiindulási anyag hatása mellett fontos kérdés volt a szintézismódszer kiválasztása, hiszen az Ag_3PO_4 különböző reakciókban állítható elő [90, 144]: csapadékképző [78, 141, 145] és ioncsere reakció [142, 146], illetve hidrotermális [139, 147], extrém körülmények kialakításával (ultrahangos kezelés alkalmazásával [148]) és direkt oxidáció Ag nanorészecskékből kiindulva [149].

Az Ag_3PO_4 kristályok előállításánál figyelték a különböző előállítási módszerek hatását is a szintézisre (ioncsere reakció $\leftrightarrow$ hidrotermális kezelés [150]), ahol megállapították, hogy az ioncsere reakcióban előállított anyag hatékonyabb bontást eredményez, aminek oka a minta alacsony elektromos ellenállásában keresendő, ami egyértelműen növeli az elektronátvitel sebességét, így nő az elektron-lyuk párok elválasztási hatékonysága is [150].

2.6. Ezüst alapú vegyületek stabilitásnövelése

Az ezüst alapú vegyületek fotokorróziójának a visszaszorítására többféle megoldást jegyeztek le a kutatók. Az első fontos észrevétel az volt, hogy az ezüst alapú vegyületek felületén különböző tényezők hatására Ag nanorészecskék jelennek meg. Ez elérhető akár különféle energiaközlés hatására (röntgen sugárzás [151]; elektronágyúval történő bombázás [97]; meghatározott hullámhosszú fény és hő hatás) és kémiai redukálás hatására. Az így

keletkezett ezüst nanorészecskék kiválásának félvezetőre történő hatása máig kérdéseket vet fel a kutatók körében, hiszen azok a töltésszeparátor és LSPR hatás valamelyikét használva növelhetik a fotokatalizátor aktivitását, viszont vélhetőleg bizonyos mennyiségben olyannyira fedik a részecskék, hogy azok nem képesek tovább gerjesztődni.

Kuai és munkatársai [94] feltételezései szerint Ag nanorészecske kialakulás csak fotogenerált e^- és h^+ keletkezésével érhető el. Amíg fotogenerált e^- képes redukálni az Ag^+ iont, addig a fotogenerált lyuk a Br^- -ot Br^0 -má oxidálni, amely képes a metilnarancsot (MO) tovább oxidálni (**3. ábra**). Továbbá, ahogyan azt már korábban említettem, *Wang és munkatársai* [40] szerint a felületre kivált Ag nanorészecskék önstabilizációt végeznek. *Tian és munkatársai* [124] is vizsgálták, hogy a felületre kivált nanorészecskék keletkezése, hogyan hat a minták stabilitására: a szintézis ideje alatt kialakul nanorészecskék stabilabb katalizátor eredményeznek, viszont, ha Ag nanorészecskék a fotokatalitikus aktivitás közben alakulnak ki, akkor először dezaktiváló majd aktiváló hatást mutattak.

Az ezüstvegyületek önstabilizációja mellett, nem meglepő módon elterjedt a más típusú félvezetőkkel történő kompozitba vitel a stabilitásának növekedése érdekében. Sok esetben a félvezető és az Ag-alapú vegyület között kialakuló kompozit épp olyan fontos volt az alkalmazott másik félvezető szempontjából is, mint az Ag-alapú vegyület számára, vagyis egyidejűleg növelték az Ag-alapú vegyület stabilitását. A generált elektronokat el fogja szívni a másik félvezető, így az Ag nanorészecskék kiválása lecsökken [135] és a kísérő félvezető fényelnyelési spektrumát is növelheti. Ezzel azok a félvezetők, melyek csak UV fénnel gerjeszthetők, látható fénnel is gerjeszthetővé váltak (ZnO [152, 153], TiO_2 [154]).

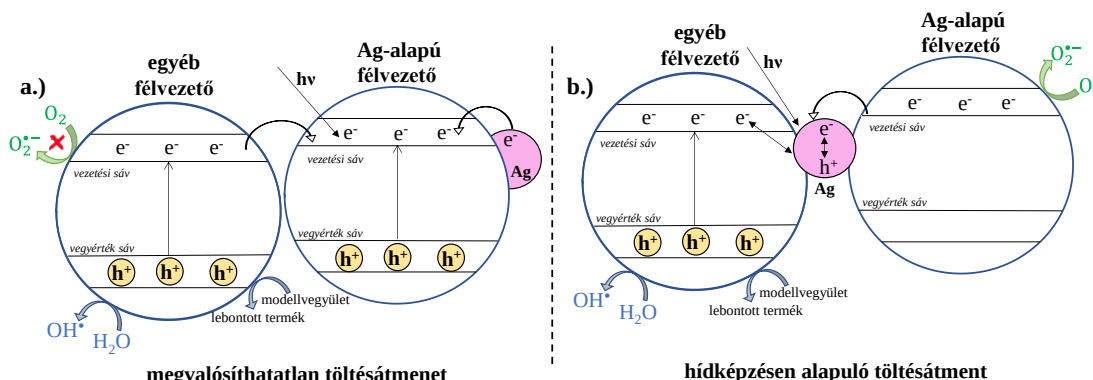
A már említett Z-séma fotokatalizátorok (**5. ábra**) is elterjedtek, amelyeket szintén alkalmazzák az Ag-alapú vegyületek fotokorróziójának megelőzésére [155].

Továbbá, egy p-típusú Ag-alapú vegyületet felhasználva, akár p-n típusú átmenet is képes kialakulni a két félvezető között. Erre az egyik legismertebb példa az Ag_2O - TiO_2 kompozit, amelynél az n-típusú félvezető a TiO_2 (negatívan töltött felület), amíg a p-típusú (pozitívan töltött felület) pedig az Ag_2O [156].

Mindazonáltal előfordulhat, hogy az Ag nanorészecskék magasabb stabilitást mutatnak Ag-mentes félvezető felületén, ennek ellenére sok esetben a kiválás nem kontrollálható. Ezek a nanorészecskék egyaránt elhelyezkedhetnek az Ag-alapú vegyület felületén, de akár a két félvezető között is. A mechanizmusok kialakulására két lehetséges elképzelés létezik (**7. ábra**) [157]:

1. Az Ag nanorészecske az Ag-alapú vegyület felületén helyezkedik el. Ez által képes elektronokat átadni az Ag-alapú vegyületnek, amely tovább „küldheti” azokat az Ag-mentes

félvezető felé, így az átmenet nem teljes (sok esetben ezt megvalósíthatatlan elektronátmenetnek tartják; **7a. ábra**).



7. ábra: Ag nanorészecske leválása az Ag-alapú vegyület és egyéb félvezető kompozitok felületére [157]: a.) megvalósíthatatlan elektron átmenet és b.) hídképzésen alapuló töltésátmenet

2. Az úgynevezett „hídképzés” (**7b. ábra**), amely során az Ag nanorészecske híd szerepet tölt be a félvezetők között. Ebben az esetben az Ag egy úgynevezett plazmon indukált állapotban jelenik meg (vagyis érvényesül az Ag nanorészecskék LSPR hatása, látható fény bevilágítása mellett). Ebben az állapotban az Ag nanorészecske képes $e^- \leftrightarrow h^+$ párokat generálni. Ezáltal a plazmon-indukált elektronok képesek tovább vándorolni az egyik félvezetőre, amely így képes szuperoxid gyököket generálni. Addig az Ag-mentes félvezető a plazmon-indukált lyukak segítségével a vezetési sávban levő elektronokkal rekombinálódik és a vegyértéksávban maradt lyukak (ebben az esetben a félvezető és nem a nemesfémé) képesek reaktív gyököket generálni.

Nem meglepő, hogy az Ag-alapú vegyületek előállítása, módosítása és stabilitás növelése egy intenzíven kutatott terület. Továbbra is megválaszolatlan kérdés maradt a szakirodalomban, hogy:

1. Vajon növeli vagy csökkenti a felületre kivált ezüst nanorészecske a gazda félvezető (azon Ag-alapú vegyület, amelyből kiválik az Ag nanorészecske) fotokatalitikus aktivitását?
2. Milyen hatással van az adott Ag nanorészecske a kialakuló fotokatalitikus mechanizmusra?
3. A fotokorrózióknak áldozatul esett Ag-alapú vegyület többször felhasználható-e?
4. A fotokorrózió során kialakulhat-e egy egyensúlyi állapot, amikor már nem nő tovább a kivált fémezüst mennyisége?

3. Célkitűzés

A doktori munkám során bekapcsolódtam az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken működő témavezetőm által irányított kutatócsoportba, amely félévezető fotokatalizátorok tanulmányozásával foglalkozik.

Ag-alapú vegyületek fotokatalizátorként való alkalmazása, bár rövid múltra tekint vissza mégis nagy ígéretnek örvend, hiszen izgalmas kérdés a felületen *in situ* módon kivált Ag nanorészecskék hatása az Ag-alapú vegyületek morfológiájára, fotokatalitikus aktivitására és stabilitására egyaránt.

Ezért célul tűztem ki egyrészt a különböző Ag-alapú vegyületek előállítását, jellemzését és fotokatalitikus vizsgálatát, másrészt azok felületére lerakodott Ag nanorészecskék vizsgálatát is. Doktori munkám három Ag-tartalmú mintacsoport tanulmányozásával foglalkozik: ezüst-halogenidek, ezüst oxosavakkal alkotott sói és Ag-TiO₂ kompozitok.

Doktori munkám első egyharmadában vizsgálni kívánom különböző alkálifém kationt tartalmazó halogenidforrások (**Cl⁻**: H⁺; Na⁺; K⁺; **Br⁻**: H⁺; Li⁺; Na⁺; K⁺; Rb⁺; Cs⁺; **I⁻**: Na⁺; K⁺) és alakformáló ágensek (polivinilpirrolidon; cetil-trimetil-ammonium-bromid, nátrium-dodecil-szulfát) esetleges szinergikus hatását a keletkező ezüst-halogenid fizika-kémiai – és fotokatalitikus tulajdonságaira egyaránt.

Doktori disszertációm második harmadában céljaink között szerepelt az ezüst oxosavakkal alkotott sói közül az Ag₂CO₃ és az Ag₃PO₄ tanulmányozása. Vizsgálni kívánom az Ag₂CO₃ esetén a prekursor (Na₂CO₃; NaHCO₃) és hőmérséklet hatását (szobahőmérséklet és jégfürdő) illetve a Ag₃PO₄ esetében pedig a prekursor (Na₃PO₄; Na₂HPO₄; NaH₂PO₄) és annak kezdeti koncentrációjának (0,1 M ↔ 0,2 M) hatását a mikrokristályok szerkezeti, optikai és morfológiai tulajdonságaira és fotokatalitikus aktivitásaikra egyaránt.

Továbbá célul tűztem ki, az Ag/TiO₂ kompozitok esetén a titán-dioxid különböző kristálmódosulatai és a Ag-AgO-Ag₂O keletkezése között összefüggés megértését. Majd a kialakult kompozitok fotokatalitikus aktivitásának a vizsgálatát.

Célunk továbbá felderíteni a vizsgált fotokatalizátorokban a fémezüst és egyéb ezüst vegyületek esetleges kialakulását és azok hatását a minták szerkezeti és optikai változására, illetve azok fotokatalitikus aktivitására. Mindezek mellett vizsgálni szeretnénk a leghatékonyabb minták újrafelhasználhatóságát.

4. Kísérleti rész

4.1 Felhasznált anyagok

A kísérletek során felhasznált anyagok analitikai tisztaságúak voltak, ezért használat előtt, azok nem igényeltek semmiféle előzetes kezelést.

A szintézisek során használt ezüst-prekursor: ezüst-nitrát (AgNO_3 ; 99,8 %; Penta).

Az Ag-alapú vegyületek szintéziséhez felhasznált anion források:

- Br^- -forrás: hidrogén-bromid (HBr ; 47-49%; Alfa Aesar); lítium-bromid (LiBr ; >99%; Alfa Aesar); nátrium-bromid (NaBr ; analitikai tisztaságú reagens (a.r.); Reanal); kálium-bromid (KBr ; a.r.; Reanal); rubídium-bromid (RbBr ; 99,8%; Alfa Aesar) és cézium-bromid (CsBr ; 99%; Alfa Aesar);
- Cl^- -forrás: hidrogén-klorid (HCl ; 37%; Alfa Aesar); nátrium-klorid (NaCl ; >99,0%; Spektrum 3D) és kálium-klorid (KCl ; 99,5%; Molar);
- I^- -forrás: nátrium-jodid (NaI ; $\geq 99\%$; Honeywell, Fluka) és kálium-jodid (KI ; a.r.; VWR);
- CO_3^{2-} -forrás: nátrium-hidrogén-karbonát (NaHCO_3 ; a.r.; Reanal) és nátrium-karbonát (Na_2CO_3 ; a.r.; Reanal);
- PO_4^{3-} - nátrium-hidrogén-foszfát (Na_2HPO_4 vízmentes; >99,0%; Sigma-Aldrich); vízmentes nátrium-dihidrogén-foszfát (NaH_2PO_4 ; >99,0%; Spektrum-3D) és nátrium-foszfát-dodekahidrát ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; a.r.; Sigma-Aldrich).

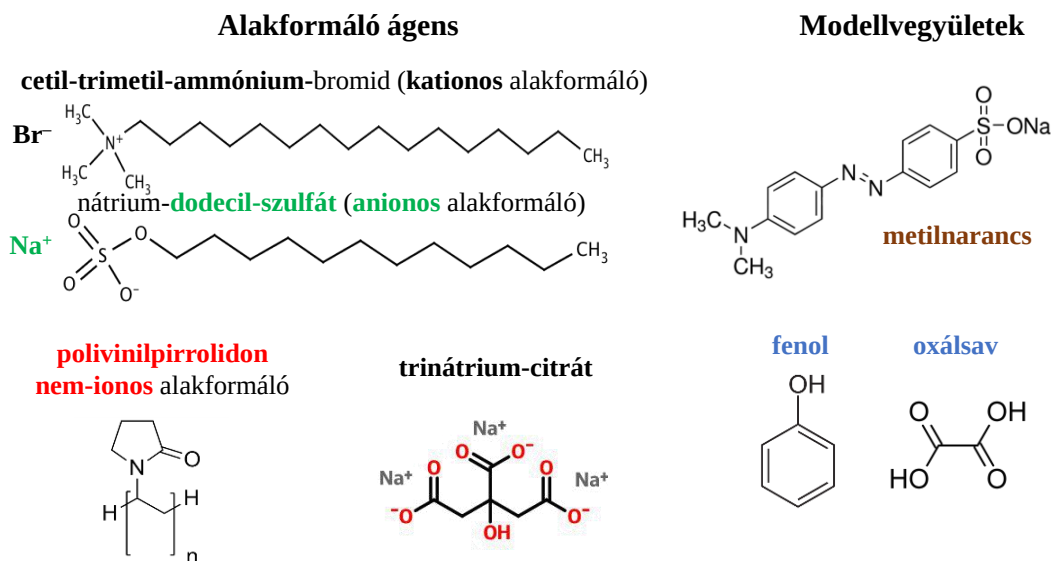
Alakformáló ágensek (8. ábra): polivinilpirrolidon (PVP; $M=40000$; Sigma-Aldrich), cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB; >98%; Sigma-Aldrich), nátrium-dodecil-szulfát (SDS; ReagentPlus; Biolab).

Ag nanorészecskék szintéziséhez felhasznált anyagok: trinátrium-citrát ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 99,0%; Chempur; 8. ábra) és nátrium-borohidrid (NaBH_4 ; 96%; Merck).

Kereskedelmi titán-dioxidok (TiO_2): Aldrich rutil (AR; 99,9%; Sigma-Aldrich) és Aldrich anatáz (AA; 99,8%; Sigma-Aldrich).

A szintézishez és a minták tisztításához használt oldószerek: etilén-glikol (EG; a.r.; Molar), etil-alkohol (EtOH ; abszolút; Molar) és Milli-Q- H_2O .

A fotokatalitikus bontások során használt szubsztrátumok, mint modellszennyezők (8. ábra): metilnarancs (MO; a.r.; Alfa Aesar), oxálsav ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; a.r.; Scharlau) és fenol (Ph; a.r.; VWR) (minden esetben azok MQ- H_2O -es oldatát használtuk).



8. ábra: A szintézisek esetében használt alakformáló/stabilizáló ágensek és modellvegyületek szerkezeti képletei

4.2. Fotokatalizátorok előállítása

A doktori munka során három fontos ezüst tartalmú vegyület csoporttal foglalkoztunk, amelyek szintéziseit ilyen felosztásban is mutatom be: i.) ezüst-halogenidek; ii.) ezüst oxosavakkal alkotott sói és iii.) ezüstöt tartalmazó kompozitok.

4.2.1. Ezüst-halogenidek előállítása

Az ezüst-halogenidek előállítása során a *Tang és munkatársai* [101] által leírt szintézismódszert választottuk, ahol a csapadékképző reakciót és a szolvotermális módszert kombináltuk. A folyamat első lépéseként két külön oldatot készítettünk. Az első oldat esetében 0,570 g AgNO_3 -ot oldottunk fel 20 mL etilén-glikolban, míg a második esetében 100 mL etilén-glikolban $7,7 \cdot 10^{-3}$ mólnyi halogenidforrást (MX) és 0,4 g alakformáló ágenszt. A folyamatok során használt halogenidek a klorid, bromid és jodid voltak. Az AgBr minták esetében bróm forrásként alkalmaztuk az első főcsoport elemeinek (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ és Cs^+) brómmal alkotott vegyületeit, illetve a megfelelő savat, HBr-ot, mint referenciát. Az AgI és AgCl mintasorozatok esetében az előző alfejezetben leírt halogenidforrásokat alkalmaztunk. A szintéziseket különböző alakformáló anyagok hozzáadásával is elvégeztük. A PVP és SDS alakformáló ágensek hatását minden halogenid típusra teszteltük, míg a CTAB-ot csak a bromid mintasorozat esetében használtuk. Minden sorozatban készítettünk egy olyan mintát, amelyhez nem adtunk alakformáló reagenst (NØ).

A csapadékképző reakció során felmelegítettük a halogenidforrást és az alakformáló ágenszt tartalmazó oldatot 60 °C-ra és ezen a hőmérsékleten tartottuk egy órán keresztül. Egy óra elteltével hozzáadagoltuk az Ag^+ -forrást tartalmazó oldatot. Az anyagok rögtön színváltozást szenvedtek. A klorid esetén fehér, illetve rózsaszín csapadék keletkezett, a bróm esetében ez zöld színű volt, a jodid használatkor pedig sárga. A csapadék konzisztenciáját befolyásolta az alkalmazott alakformáló ágens.

Újabb egy óra elteltével, a szuszpenziót áthelyeztük egy 160 mL-es Teflon® bélésű acél autoklávba és 2 órán keresztül 160 °C-on szolvotermálisan kristályosítottuk. A kristályosítás végén a keletkező fotoaktív anyagon centrifugálásos tisztítást végeztünk 3×50 mL MQ-H₂O-zel és 1×25 mL EtOH-lal 4400 fordulat · perc⁻¹ sebességgel, majd 12 órán keresztül 40 °C-on szárítottuk.

A minták elnevezésekor a következő rövidítést használtuk: **AgX_MX_A**, ahol a **X**=Cl⁻, Br⁻, I⁻; **M**= H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺ és **A**=NØ, PVP, CTAB, SDS.

Az AgCl_HCl_PVP és AgBr_LiBr_PVP esetében vizsgáltuk a PVP mennyiségének hatását is a fotokatalizátor morfológiájára. Az AgCl_HCl_PVP sorozat esetén a szintézisben alakformálóként 0,1; 0,2; 0,6; és 1 g PVP-t használtunk, elérve a 0,27; 0,546; 1,63 és 2,72 mólarányú PVP mennyiséget az egységnyi ezüsthöz viszonyítva. Az AgBr_LiBr_PVP minta esetében a fent említett mennyiségek mellett 0,8 és 1,2 g PVP adagolását is vizsgáltuk, elérve 2,18 és 3,27 mólarányú PVP az egységnyi ezüsthöz viszonyítva.

Az így előállított minták rövidítésére pedig az AgX_MX_xPVP jelölést használtuk, ahol az **x** jelöli a PVP mólarányát az egységnyi ezüsthöz viszonyítva.

4.2.2. Az ezüst oxosavakkal alkotott sói

Ag₂CO₃ fotokatalizátorok előállítása

Az Ag₂CO₃ szintézismódszerének kidolgozásakor Dong és munkatársai [88] szintézismódszerét vettük alapul. Egyszerű lecsapásos módszert alkalmaztunk: 50 mL (5 · 10⁻³ M-os) karbonátforrást tartalmazó oldatot adagoltunk (NaHCO₃/Na₂CO₃) 100 mL (0,05 M-os) AgNO₃ oldatba. A reakció elegyet 10 percig kevertettük, amíg elértük a kívánt sárgászöld színt. A lecsapást két különböző hőmérsékleten végeztük el: szobahőmérsékleten (szh.) és jégfürdőben (jf.). A mintákat minden esetben MQ-H₂O-zel és abszolút etanollal mostuk és az ezüst-halogenidekhez hasonlóan szárítottuk. A folyamatok végeztével a fotokatalizátor nevét a következőképpen rövidítettük: **Ag₂CO₃_prekurzor_reakciókörülmény**, ahol a

prekursor jelöli a kiinduló anyagot és a **reakciókörülmény** jelöli az alkalmazott reakcióhőmérsékletét (szobahőmérséklet (szh.) és jégfürdő (jg.)).

Ag₃PO₄ fotokatalizátorok előállítása

Az Ag₃PO₄ szintéziséhez, *Raudoniene és munkatársai* [142] előállítási procedúráját választottuk. Két különböző térfogatban (25 és 50 mL) végeztük el a csapadékképzést, ezáltal befolyásolva a hozzáadott prekursorok koncentrációját (0,2 M és 0,1 M). A folyamatokban az Ag⁺: PO₄³⁻ = 2:3 volt. PO₄³⁻ forrásként a 4.1. alfejezetben leírt anyagokat alkalmaztunk. A reakciót minden esetben szobahőmérsékleten végeztük el. Az Ag⁺-forráshoz 5 perces keverés után hozzáadtuk a foszforforrást, majd 5 perc újabb kevertetés után, centrifugálásos mosás alá vetettük MQ-H₂O-zel (3×10 percig 4400 fordulat · perc⁻¹ sebességgel). A mosott fotokatalizátort 12 órán keresztül 40 °C-on szárítottuk. A mintákat pedig **Ag₃PO₄_prekursor_x** jelöléssel láttuk el, ahol a **prekursor** jelöli a foszfátforrást és az **x** jelöli a reakcióban használt foszfátforrás koncentrációját.

4.2.3. Ag/Ag_xO és TiO₂ kompozitok előállítása

Ag-mentes kompozit előállítása

A kereskedelmi fotokatalizátorok (Aldrich anatáz (AA) és Aldrich rutil (AR)) pontosan meghatározott mennyiségét (AA:AR= 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 és 100:0 m/m%) achát mozsárban 2×5 percig porítottuk.

Ag/AgO-TiO₂ kompozitok előállítása

Az Ag nanorészecskék szintézisekor előző kutatásaink eredményeit felhasználva dolgoztunk [39]. *In situ* módszerrel deponáltuk a nemesfémeket a fotokatalizátor felületére, ahol 130 mL MQ-H₂O-ben szuszpendáltunk 500 mg kereskedelmi TiO₂ fotokatalizátort (AA és/vagy AR), majd 15 perc ultrahangos kezelés következett. Ezt követően hozzáadtunk 18,9 mL (6,3×10⁻⁴ M) nátrium-citrát oldatot. 30 perces keverés után a szuszpenzióhoz adtunk 1,65 mL (22,8×10⁻³ M) AgNO₃ oldatot. A szintézis folyamatos kevertetés mellett, szobahőmérsékleten történt. Minden esetben a kompozitok teljes tömegére nézve 0,8 % ezüst nanorészecskét deponáltunk a felületre. 30 perces kevertetés után az alábbi két reakció utat követtük:

- redukálószer hozzáadása nélkül (ØNaBH₄), ahol 5 g NaCl adagolása után 2×50 mL MQ-H₂O-zel centrifugálásos mosást végeztünk 6000 fordulat · perc⁻¹-es sebességgel. Az így kinyert mintákat pedig 12 órán keresztül 40 °C-on szárítottuk.

- redukálószer hozzáadásával (NaBH_4): 3 mL NaBH_4 (0,15 M) hozzáadását követően; egy órát kevertettük. Majd, 5 g NaCl -ot adagoltunk a rendszerhez, és az előzőekben leírtak alapján tisztítottuk és szárítottuk.

A NaCl mindkét esetben a fotokatalizátor ülepedését segítette elő és minden esetben addig kevertettük a rendszert ameddig az teljesen feloldódott.

A kereskedelmi kompozitok esetén a következő rövidítést alkalmaztuk: $^x\text{AA}_y\text{AR}$, ahol az x és az y a titán-dioxid tömeg%-os mennyiségét jelzi. A módosított minták elnevezésére a $\text{Ag/AgO}_x\text{AA}_y\text{AR}(\text{ONaBH}_4)$ rövidítést alkalmaztuk, ahol a dőlt betűvel jelölt részt csak a redukálószer mentes anyagok esetében használtuk.

4.3. Anyagvizsgálati módszerek

A doktori munka elkészítéséhez az anyagok jellemzésére a következő módszereket használtuk:

- Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A fotokatalizátorok morfológiájának vizsgálatára **Hitachi S-4700 Type II** pásztázó elektronmikroszkópot használtuk, 10 kV gyorsítófeszültségű elektronnyaláb alkalmazásával. Everhart–Thornley detektor segítségével detektáltuk a szekunder és a visszaszórt elektronokat. A por mintákat (≈ 1 mg-ot) egy kétoldalú szénszalagra rögzítettük és aranyréteget permeteztünk rá, annak érdekében, hogy vezetőkké alakítsuk azokat.

- Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A TEM technikát a fotokatalizátorok felületére leválasztott nanorészecskék alakjának és méret eloszlásának vizsgálatára használtuk. A mérésekhez egy **FEI Technai G2 20 X-TWIN** (200 kV) típusú transzmissziós elektronmikroszkópot használtunk. A pormintákat minden esetben etanolban szuszpendáltuk és egy olyan rézrácsra cseppentettük, amely szénfilmmel volt bevonva (Grid típusa: HR-TEM mérésekhez: Holey carbon – Cu, 200 mesh, 50 micron (üreg méret) és TEM mérésekhez: Carbon film on 200 mesh copper grids).

Mind a két esetben *ImageJ* szoftvert használtunk a felvételek kiértékeléséhez.

- Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffrakciós módszert a minták kristályszerkezetének és különböző kristályfázisok arányának meghatározására alkalmaztuk. A Scherrer egyenlet [158] **(8 egyenlet)** felhasználásával pedig kiszámoltuk a minták elsődleges krisztallit méretét.

$$\bar{d} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

$\bar{d}$: elsődleges krisztallit méret (Ångström, Å);

K: a részecske alakjára vonatkozó faktor (állandó, dimenziómentes);

λ : az alkalmazott röntgensugárzás hullámhossza (nm);

β : a legintenzívebb reflexió félértékszélessége (2θ fok);

θ : a Bragg-szög ($^\circ$).

Néhány mintacsoport esetében meghatároztuk egyes különböző Miller-indexű rácssíkokhoz tartozó reflexiók intenzitásarányát is.

A diffraktogramokat egy **Rigaku MiniFlex II** típusú röntgendiffraktométerrel vettük fel, $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}$ = 0,15406 nm, 40 kV, 30 mA és grafit monokromátor kísérleti tényezők mellett. A mintákat egy mélyedéssel rendelkező mintatartóba helyeztük. A pásztázási sebesség és szög intervallum minden minta esetében specifikus volt. A kapott diffraktogramokat pedig a *Qualix* szoftver használatával dolgoztuk fel.

- Infravörös spektroszkópia (IR)

A minták IR spektrumait egy **JASCO 6200** típusú infravörös spektrométer segítségével vettük fel, szobahőmérsékleten, 400-4000 cm^{-1} közötti tartományban, 4 cm^{-1} -es spektrális felbontással. A pasztillák töltőanyaga KBr volt.

- Röntgen fotoelektron spektroszkópia (XPS)

A mintában levő atomok oxidációs állapotának meghatározására **SPECS PHOIBOS 150 MCD fotoelektron** spektroszkópot alkalmaztunk. A mérés során a következő kísérleti paramétereket használtuk: monokromatikus Al K_{α} sugárzás (1486,69 eV); 14 kV; 20 mA, és $<10^{-9}$ mbar nyomáson. A mintákat minden esetben kétoldalú ragasztóval rögzítettük a mintatartóra, majd a spektrumokat 0,05 eV felbontással vettük fel. A kapott spektrumokat a *CasaXPS* szoftver segítségével elemeztük, ahol a csúcsok komponenseinek illesztéséhez Shirley háttérrel és Lorentzian-Gauss jelalakarány-optimalizációt alkalmaztunk, ahol az arányérték 90 volt.

- Diffúz reflexiós spektrofotometria (DRS)

A fotokatalizátorok fényelnyelő képességét egy **JASCO-V650** típusú UV- látható spektrofotométerrel határoztuk meg egy **ILV-724** integratív modul hozzákapcsolásával, 250-800 nm hullámhossz tartományban. A minták vizsgálatához BaSO_4 -ot használtunk, mint referencia anyagot és deutérium lámpát, mint fényforrást. A kapott spektrumokból kiszámoltuk azok indirekt tiltottsáv-szélesség (E_g) értékeit a Kubelka-Munk egyenlet felhasználásával [159], továbbá a felvett spektrumok elsőrendű deriváltjait ($dR/d\lambda$) is meghatároztuk. Az Ag nanorészecskék esetében megfigyeltük az esetleges lokalizált felületi plazmon rezonancia sávok megjelenését és Ag_2O tartalmú minták karakterisztikus elnyelését.

- Fluorimetria

Fluorimetria segítségével jellemeztük a minták fluoreszkáló tulajdonságait, vagyis a minta gerjeszthetőségét egy megadott hullámhosszon. A mérés során egy **JASCO LP-6500** spektrofluorométert (epifluoreszcencia-tartozékkal: **EFA 383** modul) alkalmaztunk, Xenon lámpa és 1 nm spektrális felbontás mellett. A fluoreszcencia spektrumokat 350-600 nm intervallumban vettük fel; 325 nm-es gerjesztési hullámhosszon és 5 nm-es sáv szélességet alkalmazva, mind a gerjesztés, mind az emisszió ideje alatt.

- Peremszög mérése

A fotokatalizátorok szuszpendálhatósága egy fontos paraméter a folyadékfázisú fotokatalízis során. Ezért megmértük az AgBr minták hidrofilicitását egy **Dataphysics OCA 15EC** típusú optikai peremszögmérő segítségével. A kiértékeléshez *Dataphysics Contact Angle System OCA15Pro* szoftvert alkalmaztunk. Az IR mérések során használt hidraulikus prés segítségével ≈ 200 mg katalizátor port pasztilláztunk, majd annak a felületére 10 μL térfogatú vizet cseppentettünk, továbbá mértük a felületen kialakult csepp peremszögét. Három párhuzamos mérést végeztünk minden esetben

4.4. Fotokatalitikus aktivitás vizsgálatának módszerei és eszközei

Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata

A fotokatalitikus vizsgálatok során fenolt ($0,5 \times 10^{-3}$ M), oxálsavat (5×10^{-3} M) és metilnarancsot (125×10^{-6} M) használtunk, mint modellvegyület. A fotokatalitikus tesztek egy dupla falú üveg reaktorban végeztük, ahol a katalizátor reakcióeleggyel alkotott szuszpenziójának töménysége $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ volt. A folyamat teljes időtartalma alatt kevertettük a rendszert. A szuszpenziót levegővel buborékolattuk ($50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$) és termosztáltuk (25°C -on). A kívánt szuszpenzió eléréséhez a fotokatalizátort és modellvegyület vizes oldatát 15 percen keresztül ultrahangos fürdőben kezeltük. A szuszpenziót ezt követően a reaktorba helyeztük, ahol a fotokatalitikus bontás kettő óráig tartott. A folyamatok során $6 \times 6 \text{ W}$ ($\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$) UV és $4 \times 24 \text{ W}$ (DÜVI 25920/R7S, $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) Vis lámpákkal dolgoztunk. UV megvilágítás esetében a reaktort vízzel termosztáltuk, míg a látható fény megvilágításakor pedig 1 M NaNO_2 -es oldatot használtunk (az esetleges megjelenő UV fotonok elnyelése céljából). A fotokatalitikus reakciót megelőzően a szuszpenziót 10 percig sötétben tartottuk, hogy elérjük a kívánt adszorpciós-deszorpciós egyensúlyt, majd a lámpák felkapcsolása után, az első 1 órában 10 percenként, a második órában pedig húsz percenként vettünk 1,5 mL szuszpenziót. A kapott mintákat 3 percen keresztül $13400 \text{ fordulat} \cdot \text{perc}^{-1}$ -en

centrifugáltuk, majd Whatman® Anotop® fecskendő szűrővel szűrtük, és a koncentráció változását vizsgáltuk:

i.) $0,5 \times 10^{-3}$ M fenol és 5×10^{-3} M oxálsav esetén a koncentráció változást **Merck-Hitachi L-7100** nagyhatékonyságú folyadékkromatográf segítségével mértük. A mérésekhez Merck-Hitachi L-4250 UV-Vis detektor és Lichrospher RP-18 oszlopot használtunk, ahol a fenol esetében MeOH:H₂O=50:50 eluenst és $\lambda_{\text{fenol}}=210$ nm detektálási hullámhosszt alkalmaztunk, míg az oxálsav esetében $19,3 \times 10^{-3}$ M H₂SO₄ eluenst használtunk és $\lambda_{\text{oxálsav}}=206$ nm detektálási hullámhosszt.

ii.) a 125×10^{-6} M metilnarancs koncentráció csökkenésének vizsgálatára egy **Agilent 8453** spektrofotométert alkalmaztunk. A méréseket egy 0,2 mm-es optikai küvettával végeztük, 464 nm detektálási hullámhosszon.

Metilnarancs-adszorpciós vizsgálat:

Az AgBr mintasorozaton adszorpciós vizsgálatot is végeztük. A kísérlet során egy 100 mL-es Berzelius poharat alkalmaztunk és 125 μ M metilnarancs oldatot. A szuszpenzió töménysége megegyezett a fotokatalitikus teszt során alkalmazottal. A használt Berzelius poharat alumínium fóliával fedtük le az esetleg fénybeszűrődés kiküszöbölése végett. A kísérletet 2 órán keresztül végeztük, ahol az első 30 percben 5 percenként, a következő 30 percben 10 percenként, majd az utolsó egy órában 20 percként vettük mintát. A mintákat a fent leírtak alapján szűrtük és egy **Analytic Jena Specord 250 plus** típusú spektrofotométer alkalmazásával detektáltuk a metilnarancs koncentráció változását.

4.5. A katalizátor stabilitásának a vizsgálata

A katalizátorok stabilitásának vizsgálatára a fotokatalitikus tesztek után több módszert alkalmaztunk:

Anyagvizsgálati módszerek

Előzetes méréseinket alapul véve néhány kiválasztott fotokatalizátor szerkezeti, morfológiai és optikai tulajdonságát (XRD, DRS, XPS és SEM technikával) újramértük, és összevetettük az eredeti sajátságokkal. A fotokatalitikus tesztek után kapott minták, elnevezése megegyezett a 4.2. bevezetett mintanevekkel, viszont mindegyik esetében egy „_után” jelzéssel láttuk el. Az XRD mérések esetében # jelöltük az eredeti mintában meglévő anyagokat és @ jelöltük bontások során keletkezőket.

Újrahasznosíthatósági tesztek

Az újrahasznosíthatósági tesztek során két módszert alkalmaztunk, egyrészt a *szekvenciális módszert*, ahol az első bontási reakció végeztével a modellvegyület törzsoldatával újra a kiindulási koncentrációra állítottuk a rendszert, másrészt a *regenerált fotokatalizátor módszert*, amikor a fotokatalizátort mostuk és szárítottuk a két fotokatalitikus teszt között. Az ismételt reakcióban is a 4.4. fejezetben leírt procedúrát követtük, kivéve, hogy a mintavételezés 30 percenként történt.

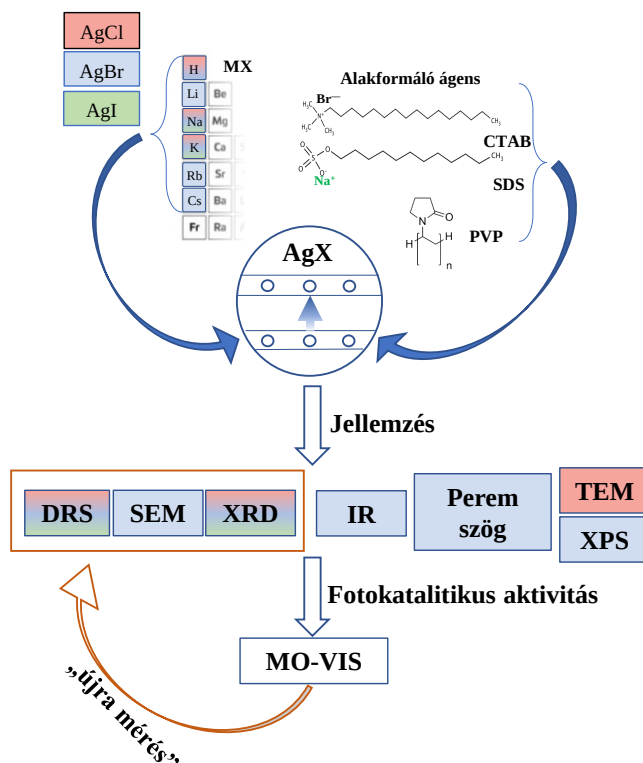
5. Eredmények és kiértékelésük

5.1. Ezüst-halogenidek stabilitásának és fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

Az AgX fényérzékenysége régóta ismeretes, ezért jelen alfejezet célja a különböző anionok hatásának tanulmányozása volt az AgX minták tulajdonságaira, stabilitására és a fotokatalitikus aktivitásra. Továbbá, vizsgáltuk az alkalmazott halogenidforrások alkálifém kationjainak és különböző alakformáló ágenseknek (nem-ionos, kationos és anionos módosító ágensek) a hatását a fent említett három paraméterre. A minták elkészítéséhez szükséges halogenidforrások esetében, bár téves megnevezésként, de a könnyebb érthetőségért a H^+ -t is az alkálifém kationok közé fogjuk sorolni.

Fontos volt vizsgálni azt is, hogy a fotokatalizátorok milyen mértékben őrzik meg szerkezeti stabilitásukat, ezért többségében vizsgáltuk azok fizikai-kémiai tulajdonságaikat a szintézisek végeztével és a bontásokat követően.

A jelen fejezetben bemutatott kutatás menetét az **9. ábrán** összegeztem.



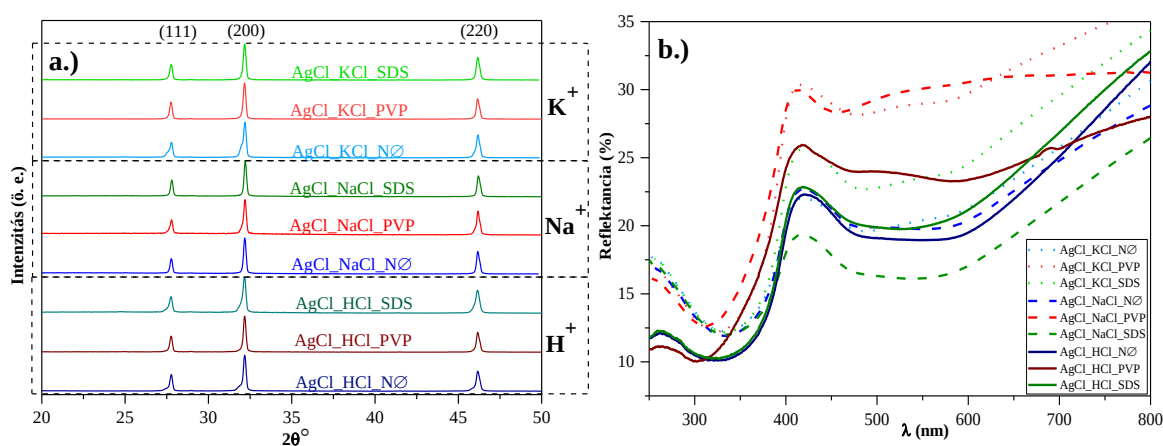
9. ábra: A 5.1. fejezetben szereplő minták kutatásának menete

5.1.1. A kloridforrás és alakformáló ágens hatása az ezüst-klorid tulajdonságaira

Elsőként az AgCl fotokatalizátort vizsgáltuk, amely bár gyenge stabilitást mutat az irodalom szerint [160], mégis előszeretettel alkalmazzák fotokatalizátorként, a felületére könnyen redukálódó Ag nanorészecskék kedvező hatása miatt [124].

Röntgendiffrakciót alkalmaztunk az előállított anyagok szerkezetének meghatározására. A felvett diffraktogramokat összehasonlítottuk a Nemzetközi Diffrakciós Adatközpont adatbázisával, amely segítségével beazonosítottuk a mintában található kristályfázisokat.

Az AgCl minták lapcentrált köbös kristályfázissal (fcc) rendelkeznek. Az AgCl azonosításához a COD-00-031-1238 számú kártyát használtuk, ahol egyezést találtunk a $2\theta \approx 27,7^\circ$; $\approx 32,1^\circ$; and $\approx 46,1^\circ$ reflexiókkal, amelyek az (111), (200), és (220) Miller indexű kristálylapokhoz tartoznak (**10a. ábra**). Tovább vizsgálva a reflexiókat, észrevettük, hogy azok némely esetben egy bal oldali vállal is rendelkeztek (legszenbetűnőbbek: AgCl_KCl_NØ és AgCl_HCl_SDS; **1. függelék**). Feltételezhető, hogy a megjelenő vállak két okból alakulhattak ki: (i) az AgCl kristályosodása nem volt teljes, mivel a vállak szimmetrikusan jelennek meg minden reflexión vagy (ii) az Ag-alapú vegyületek alacsony stabilitását alapul véve, más Ag-alapú vegyületek keletkeztek. Ilyen fajta váll, több szakirodalmi cikkben is megjelent már, de nem különítették el azokat és nem tárgyalták a jelenséget [161-163].



10. ábra: AgCl mintasorozatok: a.) röntgendiffraktogramjai és b.) DR spektrumai

A minták reflexióit Origin szoftvert alkalmazva felbontottuk és azt vettük észre, hogy négy minta esetében jelenik meg a bal oldali váll (AgCl_HCl_NØ; AgCl_HCl_SDS; AgCl_NaCl_PVP; és AgCl_KCl_NØ; **1. függelék**). Továbbá kijelenthető, hogy a vállak

mind a három ezüst-kloridra jellemző reflexiód megjelentek, illetve együttesen nem azonosítható egyéb Ag-alapú vegyület reflexiójaként sem és nagy energiájú besugárzás (pl. röntgen sugárzás) hatására ez a bal oldali váll teljesen eltűnik, ezért valószínűsíthető, hogy azok kristályhibáknak tulajdoníthatók (pl. Frenkel hiba [164]). Az AgCl_NaCl_PVP minta kivételével a bal oldali vállak mellett még kis intenzitású reflexiókat is megfigyeltünk, $2\theta \approx 24,9^\circ$, $\approx 29,0^\circ$ és $\approx 41,4^\circ$, $\approx 38,2^\circ$. Az első reflexió az AgClO₄, a második kettő AgClO₃, a harmadik pedig ezüst jelenlétére utal, viszont ezek alacsony mennyisége miatt nehezen elkülöníthetők a műszer jelzajától (**1 függelék**). Az Ag-re jellemző reflexiókat csak KCl esetén figyeltük meg, míg a NØ minta sorozatok esetében pedig nem figyeltünk meg AgClO₄ specifikus reflexiót. Így kijelenthető, hogy amíg a KCl jelenléte hozzájárul a fém Ag kiválásához, addig az AgClO₄ kialakulásához elengedhetetlen a használt alakformáló reagens egyike.

A következő lépés a minták optikai tulajdonságainak a vizsgálata volt, ahol megfigyeltük az Ag-re jellemző lokalizált felületi plazmon rezonancia sávokat. Észrevettük, hogy 4 minta esetében 2 minimum ponttal rendelkező lokalizált felületi plazmon rezonancia sáv jelent meg, míg a többi mintában egy elnyúlt sávot észleltük (**10b. ábra**):

i.) 4 minta esetében két széles sáv alakult ki. Ezek a minták megegyeznek azokkal a mintákkal, amelyeknek a röntgendiffraktogramjaikban bal oldali vállat figyeltünk meg az AgCl-ra jellemző reflexióján. A megjelenő elnyelési sáv akár az Ag nanorészecskék aggregációjának tudható be vagy akár az Ag₂O [165] és az Ag [45] nanorészecskék együttes jelenlétének. Ezek pontosabb meghatározására további vizsgálatok szükségesek.

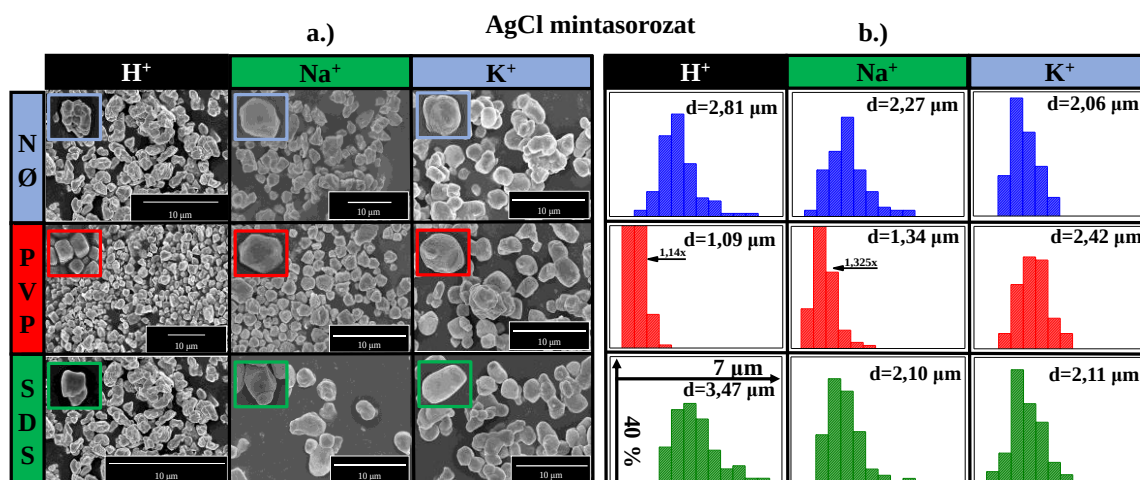
ii.) A többi minta esetében kizárólag egy, az Ag nanorészecskék LSPR elnyelésének tulajdonítható sáv jelenik meg, de azok minden esetben elnyúltak voltak, vélhetőleg az Ag nanorészecskék aggregációja miatt. A röntgendiffraktogramokban ezen ezüst részecskék csak az AgCl_KCl mintasorozat esetében voltak megfigyelhetők (**1. függelék**). Feltételezhetően, olyan kis mennyiségben vannak jelen a mintákban, hogy azok XRD segítségével nem mutathatók ki.

Mivel az AgClO₃ és AgClO₄ anyagok nem rendelkeznek ilyen sávokkal, teljesen kizárható, hogy azok miatt jelenjenek meg lokalizált felületi plazmon rezonancia sávok.

A SEM vizsgálatokkal, a PVP-nal készült minták esetében poliéderez részecskéket figyeltünk meg. Sem az alakformáló ágens mentes, sem a SDS használatával nem észleltünk egységes morfológiát. A SDS használata esetén némely mintában kezdetleges poliéderez szerkezetet figyelhetünk meg. A méretüket tekintve elmondható, hogy amíg az SDS használatával nem értünk el monodiszperz méreteloszlást (**11a. ábra**), addig az alakformáló

ágenst nem tartalmazó mintasorozat (NØ) esetében az átlagos részecskeméret csökkent az alkálifém kation méretének növekedésével (**11b. ábra**), de azok sem mutattak magas monodiszperzitást. A PVP mintasorozat esetében pedig pont a fordítottját észleltük, vagyis azok mérete nő az alkálifém só ionsugarának növekedésével (**11b. ábra**).

A SEM felvételek tanúsága szerint az AgCl minták esetében apró részecskék jelentek meg annak felületén, ezért azokat tovább vizsgáltuk TEM segítségével (**2. függelék**), ahol azt tapasztaltuk, hogy a minták teljes felületén apró részecskék jelentek meg, amelyek feltehetőleg Ag nanorészecskék lehetnek, hiszen a minták minden esetben rózsaszínűek voltak. A felületre rakódott részecskék nem rendelkeztek sajátos alakkal és mérettel, és jól látható, hogy teljesen beborítják a fotokatalizátor felületét. Továbbá figyelembe kell venni, hogy az elektronmikroszkópiás mérés során is redukálódhat az AgCl a nagy energiájú elektronok hatására [97]. Azonban valószínűsíthető, hogy a minták felületén eredetileg is voltak Ag nanorészecskék, erre utalnak a DR spektrumok (**10b. ábra**) sávjai a 400-600 nm tartományban.

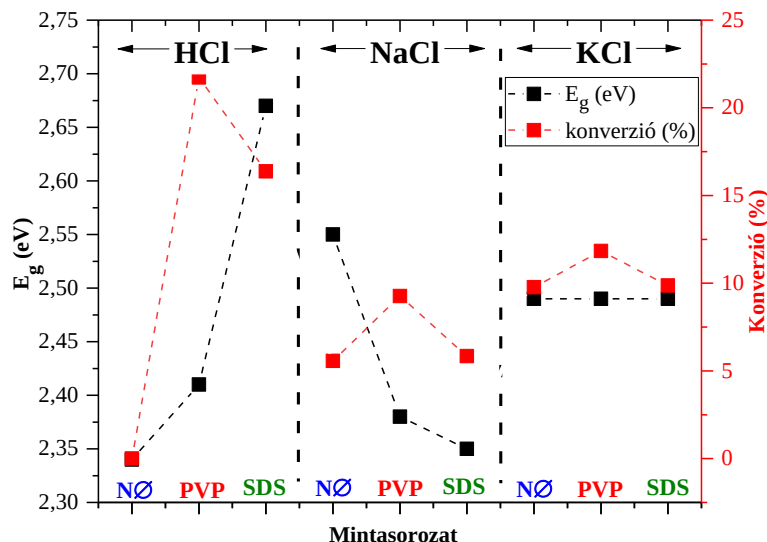


11. ábra: Az AgCl mintasorozat: a.) pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei (NØ; PVP és SDS) és b.) méreteloszlás *ImageJ* szoftver alkalmazásával

Közismert, hogy a fotokatalizátor egyik legfontosabb tulajdonsága annak tiltotsáv-szélessége/ diffúz reflexiós spektrumainak elsőrendű deriváltjainak a helye, amellyel meghatározható, hogy milyen fénnel gerjeszthető az adott minta.

Az AgCl mikrokristályok esetében elmondható, hogy azok tiltotsáv-szélesség értékei 2,34-2,67 eV közé esnek (**12. ábra**; **1. függelék** és **3a. függelék**), azaz látható fénnel gerjeszthetők. Továbbá az értékek vonatkozásában az AgCl_HCl mintasorozatban a következő növekvő tendencia figyelhető meg:

$\text{AgCl_HCl_NØ} < \text{AgCl_HCl_PVP} < \text{AgCl_HCl_SDS}$. Az AgCl_NaCl minták esetében pedig pont a fordítottját figyeltük meg, azaz $\text{AgCl_NaCl_SDS} < \text{AgCl_NaCl_PVP} < \text{AgCl_NaCl_NØ}$. Az AgCl_KCl mintasorozat esetében a számolt tiltotsáv-szélességek (2,49 eV; **1. függelék**) megegyezők voltak.



12. ábra: Az AgCl mintasorozat Kubelka-Munk egyenletéből kiszámolt tiltotsáv-szélességei (**fekete** szaggatott vonal) és metilnarancs konverzió (120 perc eltelté után; **piros** szaggatott vonal) értékei közötti összefüggés²

Az AgCl minták fotokatalitikus aktivitásának a vizsgálatára metilnarancs modellszennyezőt alkalmaztunk és a következő megállapításokat tettük (**12. ábra**; **3b. ábra**):

i.) **Alkáli kation hatás:** Az alkálifém só kation sugara hatással van a fotokatalizátor aktivitására, hiszen amikor nem használtunk semmilyen alakmódosító ágenst (NØ mintasorozat), a katalizátor aktivitása nő az alkalmazott alkálifém só kation sugarának csökkenésével.

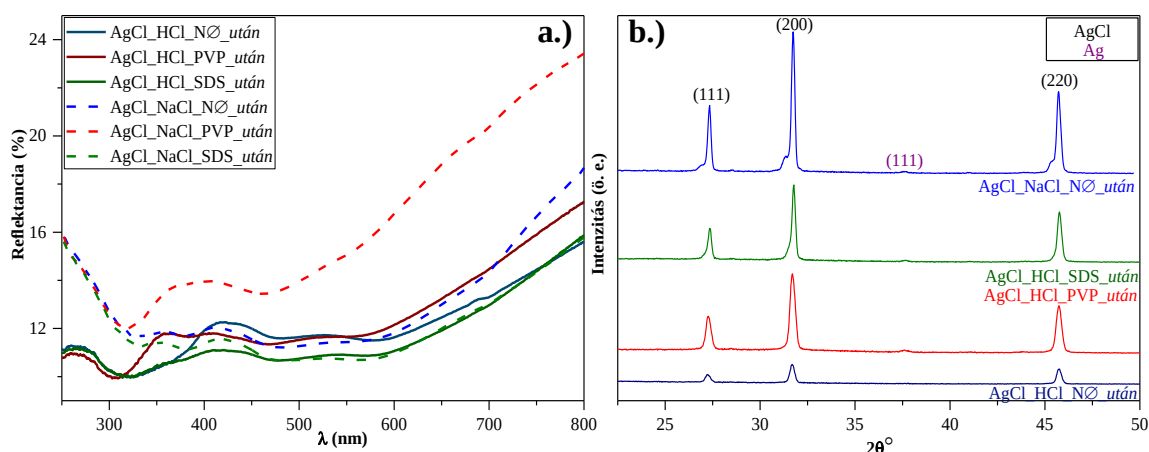
ii.) **AgCl_KCl mintasorozat:** Az AgCl_KCl mintasorozat egyforma ($\approx 10\%$ -os; **1. függelék**) bontási hatásokkal rendelkezik, aminek oka lehet a megegyező tiltotsáv-szélesség érték és a közel azonos átlagos részecskeméret.

iii.) **AgCl_NaCl mintasorozat:** Ebben a mintasorozatban az AgCl_NaCl_PVP minta érte el a legnagyobb (9,2 %) konverziót (**1. függelék**), ami azzal magyarázható, hogy ebben az esetben nem észleltünk hibahelyekre utaló jeleket a röntgendiffraktogramokban.

² A minták tiltotsáv-szélesség - és konverzió értékei az **1. függelékben** található. A folyamatok bomlás görbéi pedig a **3b. függelékben** láthatóak.

iv.) **AgCl_HCl mintasorozat:** Az alakformáló ágens alkalmazásával készült AgCl_HCl minták bizonyultak a leghatékonyabbnak a többi sorozathoz viszonyítva, hiszen az AgCl_HCl_PVP minta 21,7%-os hatásfokkal és az AgCl_HCl_SDS minta pedig 16,3% hatásfokkal bontotta el a metilnarancsot. Ezen két minta néhány mikrométeres részecskéi jellemzően poliéder alakúak (**11a. ábra**), de nem kockák, tehát feltehetően különböző orientációjú kristálylapok határolják őket, így feltehetően atomi szinten is kialakulhattak élek és sarkok. Feltételezett apró részecskékként és a DR spektrumban (**10b. ábra**) észlelt lokalizált felületi plazmon rezonancia sávokkal igazoltuk, hogy töltésszeparátor szerepet tölthetnek be, növelve az elektron-lyuk pár rekombináció idejét.

Az AgCl mintasorozatok stabilitása a szakirodalom szerint is megkérdőjelezhető, viszont mivel azok felületén már akár a szintézis során is kialakulhat Ag nanorészecske, az akár stabilizáló hatással is lehet a fotokatalizátorra [124]. Sőt, azok az Ag nanorészecskéik, amelyek a fotokatalitikus folyamatok során alakulnak ki, nagyobb stabilitást idéznek elő. Így vizsgáltuk a minták szerkezeti és optikai paramétereinek változásait a fotokatalitikus folyamatok után is.



13. ábra: Az AgCl mintasorozatok stabilitásának vizsgálata: a.) DR spektrumok és b.) röntgendiffraktogramok az AgCl_HCl és AgCl_NaCl mintasorozatokon

Az AgCl mintasorozatok esetében az első szembetűnő változás azok optikai tulajdonságaiban (**13. ábra**) volt felfedezhető, hiszen a minták fényabszorpciós küszöb, néhány esetben teljesen (AgCl_HCl_NØ után és AgCl_HCl_SDS után), a többi esetben részlegesen tűnt el.

Tovább vizsgálva az AgCl_HCl_NØ után mintát, Ag-re jellemző reflexiót (**13b. ábra**) a fotokatalitikus folyamatok után sem észleltünk, de a minták kristályossága csökkent a fotokatalitikus bontásokat követően. Ezen állítások arra utalnak, hogy a fotokatalizátor

alacsony stabilitással rendelkezik. Az AgCl_HCl_SDS_után minta röntgendiffraktogramjában ezüstre jellemző reflexiókat figyeltünk meg ($2\theta \approx 37,6^\circ$ és $\approx 44^\circ$ (COD-00-001-1167, **13a. ábra**)), amelyek vélhetőleg a magasabb bontási hatásfokot is elősegítették.

Az AgCl_HCl_PVP_után minta esetében egy új LSPR sáv figyelhető meg ($\lambda_{\max} \approx 390$ nm; **13a. ábra**), továbbá a röntgendiffraktogramokban ($2\theta \approx 38^\circ$ és 44° , **13b. ábra**) ezüstre jellemző reflexiók is detektálhatók voltak. Másrészt a felhasználás előtt felvett röntgendiffraktogramokban (AgCl_HCl_PVP; **10a. ábra**) az AgCl tipikus reflexiója mellett, a bal oldali kiszélesedés, és AgClO₄ megjelenése volt megfigyelhető, amely megvilágítás hatására teljesen eltűnt.

Az AgCl_NaCl_NØ_után minta DR spektrumában nem figyeltünk meg új, az Ag nanorészecskére jellemző LSPR sávot, viszont a röntgendiffraktogramokban jelen vannak az Ag jellemző reflexiói (**13a. ábra**). Meglepő viszont, hogy a minta szintézise után nem volt megfigyelhető a bal oldali kiszélesedés, viszont a fotokatalitikus bontások után megjelent. Ez a megvilágításkor kialakult hibahelyeknek tudható be.

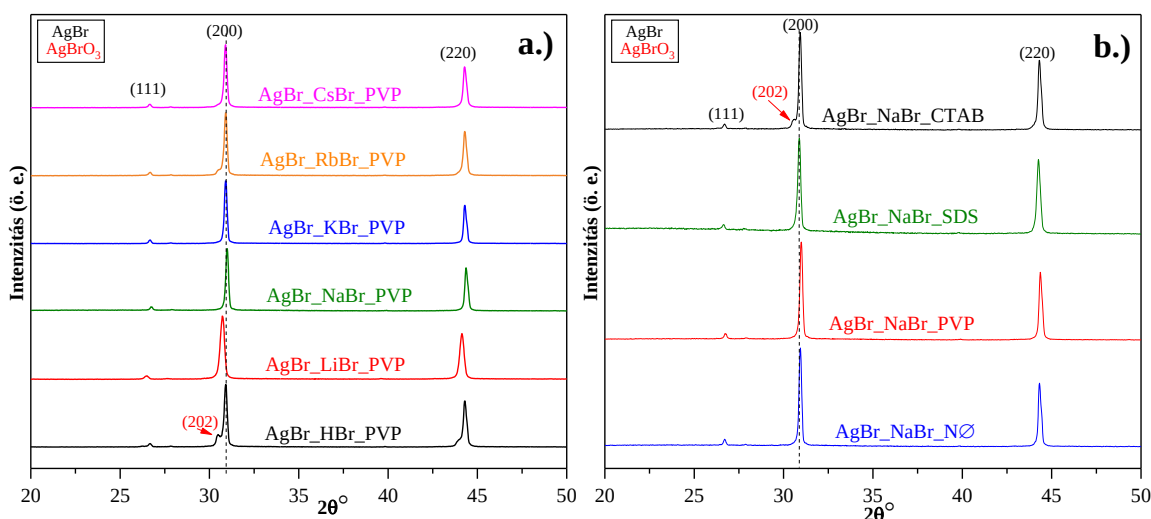
5.1.2. A bromidforrás és alakformáló ágens hatása az ezüst-bromid tulajdonságaira

Az ezüst-klorid mintacsoportok alacsony stabilitást mutattak, ezért az ezüst-halogenidek következő típusának vizsgálatával kezdtünk foglalkozni. Az első főcsoport kationjai (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ és Cs⁺), valamint anionos (SDS), kationos (CTAB) és nem-ionos alakformáló (PVP) ágensok jelenlétének esetleges szinergikus hatását vizsgáltuk az AgBr mikrokristályok tulajdonságaira.

Az AgCl mintasorozatokhoz hasonlóan elsőként röntgendiffrakciót alkalmaztunk a fotokatalizátorok szerkezetének meghatározására; elsődleges krisztallit méretek kiszámítására és azon felül vizsgáltuk a különböző orientációjú kristálysíkok reflexióinak intenzitásarányát. A felvett diffraktogramok alapján elmondható, hogy négy minta kivételével az AgBr minták mindegyikében AgBr kristályfázis volt kimutatható (**14. ábra; 4a. függelék; 5a. függelék és 6a. függelék**), ahol az AgBr reflexiói a következők $\approx 26,6$ (2θ , (111)), $\approx 30,8$ (2θ , (200)), $\approx 44,2$ (2θ , (220)). Összevetve a minták diffraktogramjait a COD-1509151 kártya számú ezüsttel, nem találtunk egyező reflexiókat, vagyis a minták stabilnak bizonyultak a szintézist követően. Tehát kijelenthető, hogy amíg az AgCl felületén már a

szintézis során kialakul $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O}$ nanorészecske kompozit, addig az AgBr felületén nincsenek ilyen spécieszek a szintézis végeztével.

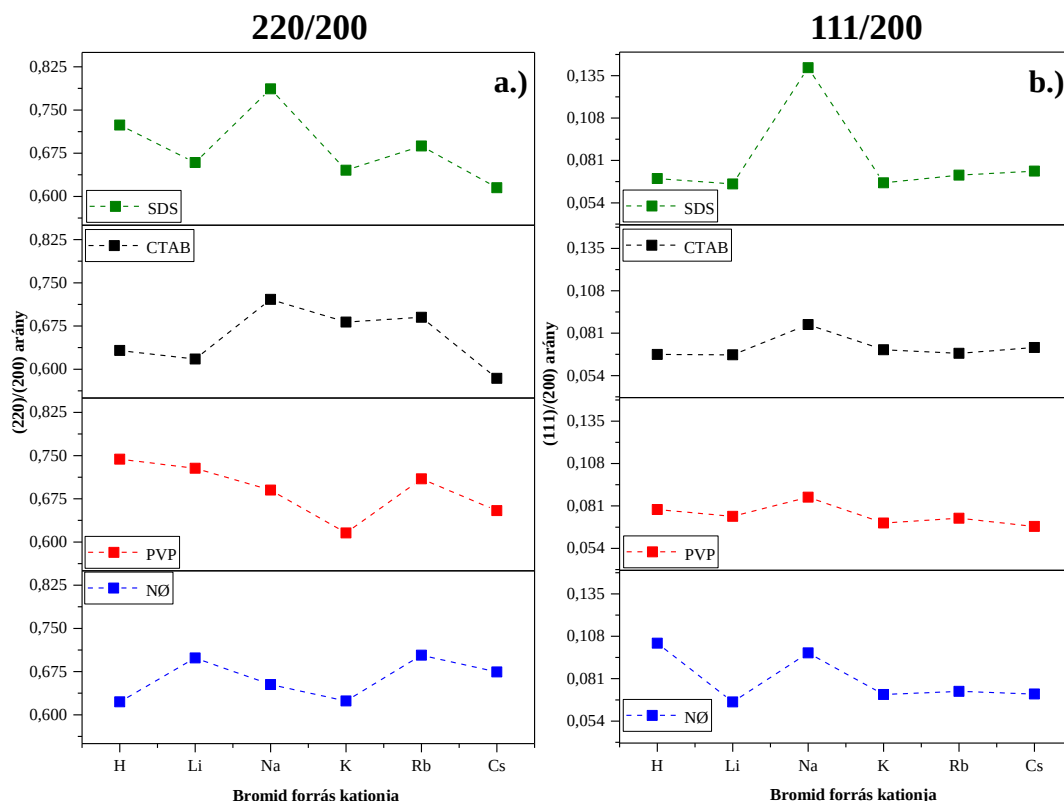
Az AgBr_RbBr_PVP , az AgBr_HBr_PVP (**14a. ábra**) az AgBr_HBr_NØ (**4a. függelék**) és az AgBr_NaBr_CTAB (**5a. függelék**) esetében az AgBr mellett AgBrO_3 -ot is azonosítottunk, amelyek fotokatalitikus aktivitása ismert az irodalomból pl. szerves szennyező bontására [166]. Az AgBrO_3 specifikus reflexiói rátevéődnek az $\text{AgBr} \approx 30,8$ ($2\theta^\circ$, (200)) reflexiójára. Annak ellenére, hogy az $\text{AgBr}/\text{AgBrO}_3$ kompozit hatékonynak bizonyulhat, irodalmi adatok [167] alátámasztják, hogy látható fény hatására átalakulnak Ag/AgBr -dá. A minták Scherrer egyenlet (**8. egyenlet**) alapján számított elsődleges krisztallit méretei a **7. függelékben** találhatóak, de az elenyésző különbségek miatt nem vonhatóak le következtetések.



14. ábra: Az AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) különböző alkálifémek (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) és H^+ hatása PVP használatával; b.) különböző alakformáló ágensek alkalmazása (NØ ; PVP ; SDS és CTAB) NaBr használata mellett

Meghatároztuk az (111) és (200), illetve a (220) és (200) kristálysíkok reflexióinak intenzitásarányait is (**15. ábra**). Megállapítottuk, hogy a (220)/(200) arány (**15a. ábra**) változása a bromidforrások függvényében azonos tendenciát mutat a PVP illetve a SDS hozzáadásával készített mintasorozatokban. A CTAB és NØ sorozatokban ettől eltérő, de egymáshoz szintén hasonló trendet állapítottunk meg. Kiindulva abból, hogy *COD-1509151* kártya számú AgBr minta esetében a (220)/(200) csúcsintenzitás-aránya 0,69; az általunk előállított mintákról elmondható, hogy K^+ és Cs^+ jelenlétében a mintasorozatok értékei alacsonyabbak (**7. függelék**), tehát a (200) kristálylapok arányának növekedése állapítható meg. Ez a jelenség már ismeretes volt [168], hiszen a Br^- ionoknak stabilizáló hatása van a

(200) kristálylap kialakulására, illetve a Br^- koncentrációja befolyásolja az (111) és (200) kristálylapok intenzitásának arányát is.



15. ábra: Különböző alakformáló ágensek és alkálifémek (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+) és H^+ együttes hatása a.) a (220) és b.) az (111) Miller indexű rácssíkokhoz tartozó reflexiók intenzitásarányának változása a (200) Miller indexű rácssíkokhoz viszonyítva³

Az (111)/(200) csúcsintenzitás-arányokat⁴ vizsgálva két szembevetendő következtetés vonható le (**15b. ábra**): (i) hasonló trendet figyelhetünk meg a PVP-t, CTAB-t tartalmazó és alakformáló ágens mentes sorozatok esetében és (ii) az (111) kristálylap megjelenése független az alkalmazott alkálifémtől és H^+ iontól.

Kiugró értékűnek tekinthető az AgBr_NaBr_SDS minta, hiszen a legnagyobb (111)/(200) Miller indexű rácssíkokhoz tartozó reflexiók intenzitásarányával rendelkezik (**7. függelék**), ami összefüggésben lehet az észlelt poliéderez szerkezettel (ld. SEM felvétel; **19. ábra**).

A minták DR spektrumainak felvételével két fontos információhoz jutottunk (**16a. ábra** és **8a-b. függelék**): (1) a felvett spektrumok nem tartalmaztak Ag nanorészecskére

³ A minták röntgendiffrakciós (220)/(200) és (111)/(200) csúcsintenzitás-arányai a **7. függelékben** találhatóak.

⁴ COD-1509151 esetében ez az arányérték: 0,0632

jellemző lokalizált felületi plazmon rezonancia sávokat, ami egy újabb bizonyítéka annak, hogy kizárólagosan AgBr mikrokristályokat állítottunk elő, illetve (2) kiszámoltuk a minták indirekt tiltotsáv-szélesség értékeit (minta ábra: **8c. függelék**) a Kubelka-Munk egyenletet felhasználva⁵ [159] (**17. ábra**).

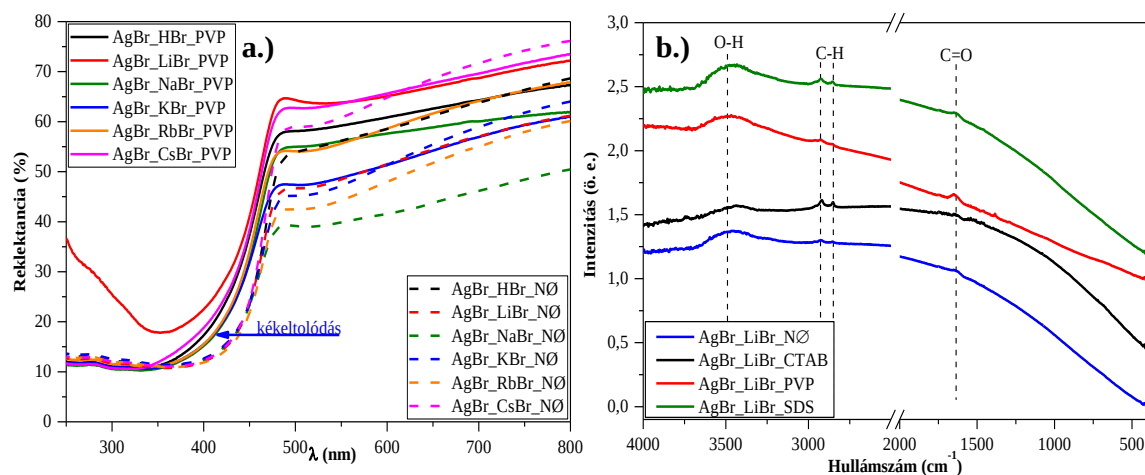
Különböző alkálifémeket alkalmazva, azt figyeltük meg, hogy függetlenül az alkalmazott alakformáló ágenstől, vagy annak hiányától H^+ és a K^+ ionok nincsenek hatással a kiszámolt tiltotsáv-szélesség értékre, hiszen a kapott értékek mind 2,40 eV körüliek voltak (**7. függelék**). Hasonló megfigyelést tettünk az AgCl mikrokristályok esetén is (**12. ábra** és **1. függelék**).

Különböző alakformáló ágenseket alkalmazva a minták két csoportra különíthetők el, kis ionsugarú: H^+ ; Li^+ ; Na^+ vs. nagy ionsugarú: K^+ ; Rb^+ ; Cs^+ fémek (**17. ábra** és **7. függelék**):

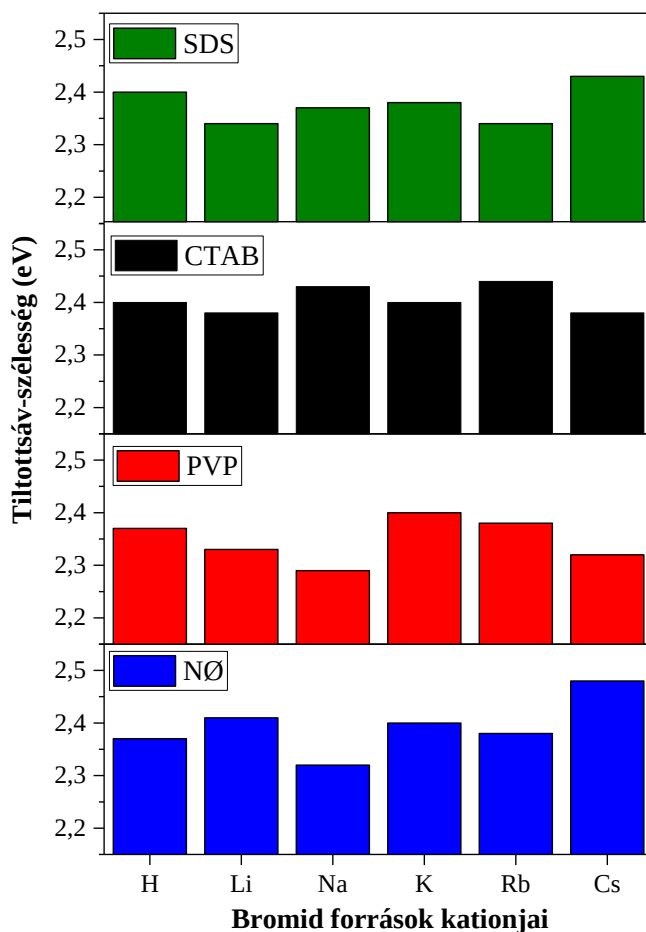
- A CTAB és NØ mintasorozatok esetében ellentétes trend írható fel, vagyis a NØ mintasorozat esetében $Li > H > Na$ és $Cs > K > Rb$ (utóbbi megegyezik a SDS esetén észleltével), amíg $Na > H > Li$ (hasonlót az SDS esetén tapasztaltunk) és $Rb > K > Cs$ függés figyelhető meg a CTAB esetében. Mindazonáltal, ha az összes sorozatot nézzük, akkor a CTAB sorozat esetében kapott trend hasonló a röntgendiffrakció esetén kapott (220)/(200) Miller indexű reflexiók csúcsintenzitás-arány változásához (**15a. ábra**).
- A PVP mintasorozat esetében egy egyedi trendet fedeztünk fel, $H > Li > Na$ és $K > Rb > Cs$, illetve ezek rendelkeztek a legalacsonyabb tiltotsáv-szélességgel is. Tehát elmondható, hogy a PVP használata, mint alakformáló anyag pozitív hatást gyakorol a minták tiltotsáv-szélesség értékeire. A legalacsonyabb tiltotsáv-szélesség értéket az AgBr_NaBr_PVP mutatott (2,29 eV; **7. függelék**).

A PVP-módosított mintasorozat esetében a többihez képest a fényabszorpciós küszöb kék eltolódása (**16a. ábra**) vélhetőleg a felületen maradt PVP maradványoknak tudható be [169], amely további vizsgálata érdekében IR spektrumokat vettünk fel (**16b. ábra**). Az említett kékeltolódás egyaránt megtörténhet a részecskeméret csökkenésével, ezért későbbiekben azok morfológia vizsgálatait is elvégeztünk SEM segítségével (**19. ábra**).

⁵ A meghatározott tiltotsáv-szélesség értékek hibája $\pm 0,05$ eV.



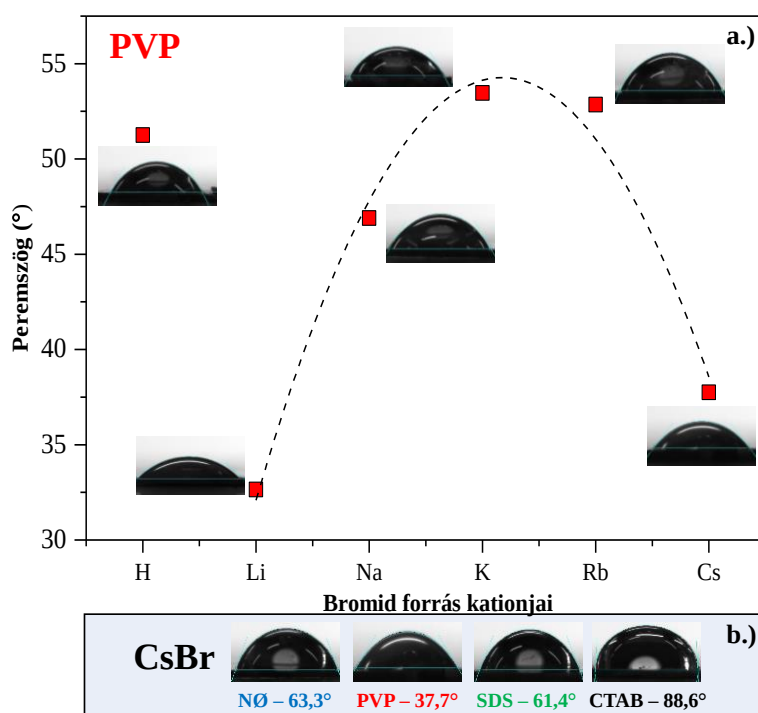
16. ábra: a.) az AgBr_NØ (szaggatott vonal) és AgBr_PVP (folyamatos vonal) minták DR spektrumai és b.) az AgBr_LiBr minta sorozat IR spektrumai (NØ; CTAB; PVP és SDS)



17. ábra: A Kubelka-Munk módszerrel számolt indirekt tiltottsáv-szélesség értékek⁶

⁶ A minták tiltottsáv-szélesség értékei a 7. függelékben találhatók.

Ahogy az a **16b. ábrán** látható, az IR spektrumokon a következő vegyértékrezgéseket figyeltük meg: C=O (1641 cm^{-1}), CH_3 , CH_2 (2974 cm^{-1} , 2848 cm^{-1}), és OH (3500 cm^{-1}). A C=O vegyértékrezgés eltolódása jelzi, hogy az ezüst koordinálódhat a PVP-hoz. Az alakformáló ágenszt nem tartalmazó minták esetében is megfigyelhetők voltak a OH , CH_3 , CH_2 rezgések, ami betudható annak, hogy az EG adszorbeálódott a felületre, viszont a PVP-nal módosított minták esetében ezen rezgések nem különíthetők el a PVP funkciós csoportjainak rezgéseitől.



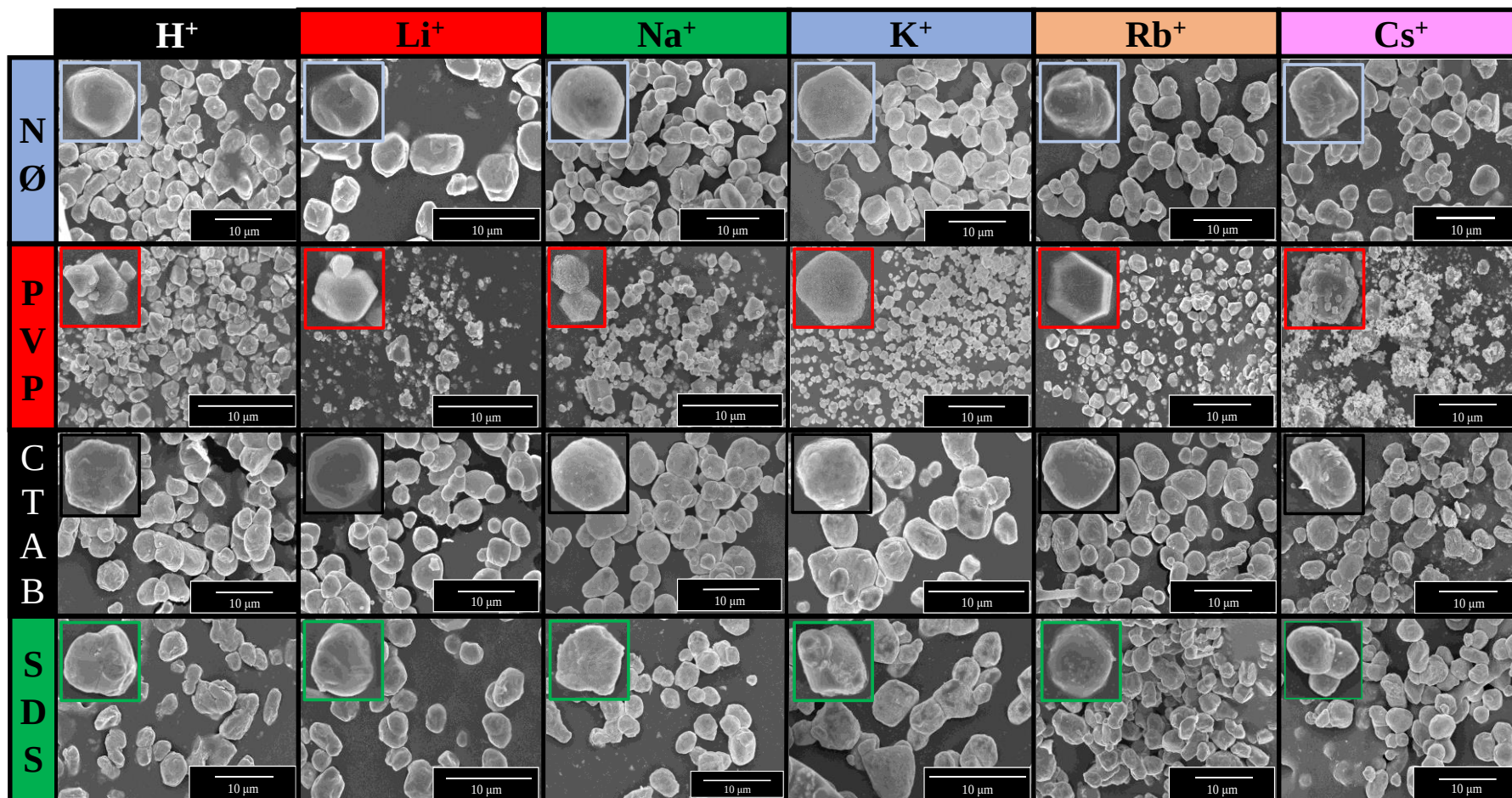
18. ábra: Kiválasztott minták peremszög értékei: a.) a PVP mintasorozat esetén a különböző alkálifémek hatása és b.) a CsBr minta sorozat esetén különböző alakformáló ágensek hatása⁷

Mivel minden bontási folyamatot vizes közegben végeztünk, ezért fontos a fotokatalizátorok vízzel való kapcsolatának (áttételesen a szuszpendálhatóságának) tanulmányozása (**18. ábra**). A felületre adszorbeálódott alakformáló ágens maradványokból kiindulva feltételeztük (IR spektrummal igazolt; **16b. ábra**), hogy azok akár hatással lehetnek az általunk előállított minták peremszög értékeire és ezáltal azok vízzel való kapcsolatára (nedvesíthetőségére). A PVP mintasorozaton határoztuk meg az alkálifém só hatását a peremszög értékekre. A két legkisebb peremszöggel rendelkező minta a

⁷ A minták peremszög értékei a 7. függelékben találhatóak.

AgBr_LiBr_PVP ($32,6^\circ$; **18a. ábra** és **7. függelék**) és AgBr_CsBr_PVP ($37,7^\circ$, **18a. ábra** és **7. függelék**), míg a többi érték $46,9-53,4^\circ$ között helyezkedik el (**18a. ábra** és **7. függelék**). Elmondható ugyanakkor, hogy az AgBr_HBr_PVP minta kiugró értékkel rendelkezik, amelynek oka lehet a szintézis ideje alatt kialakul savas környezet, amely a HBr megjelenése miatt alakulhat ki.

Összehasonlítva a többi alakformáló ágens hatásával, a PVP-nal módosított minták rendelkeznek a legkisebb peremszög értékekkel. Kijelenthető, hogy ezeknek a mintáknak a legnagyobb a hidrofilitásuk. A NØ és SDS minták közel megegyező peremszögeket eredményeztek, amelynek oka az is lehet, hogy a SDS-ot sikerült lemosni a katalizátor teljes felületéről. A legmagasabb peremszög értékkel a CTAB-dal módosított minták rendelkeznek. A SDS és CTAB sok esetben micella képződésen keresztül változtatja a minta szerkezetét, ezért fontos megállapítani, hogy az előállítás során milyen koncentrációval rendelkezik ($C_{\text{SDS}}=11,55 \text{ mM}$ és $C_{\text{CTAB}}=9,14 \text{ mM}$). Továbbá az EG alkalmazása a micella képződést visszaszorítja, ezért, akár az alakformálók micella képződése is hatással lehet a minták peremszög értékeire.



19. ábra: A különböző alkálifém só (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , és Cs^+) és H^+ és különböző alakformáló ágensek (NØ; CTAB; PVP és SDS) alkalmazásával készült AgBr minták pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei.

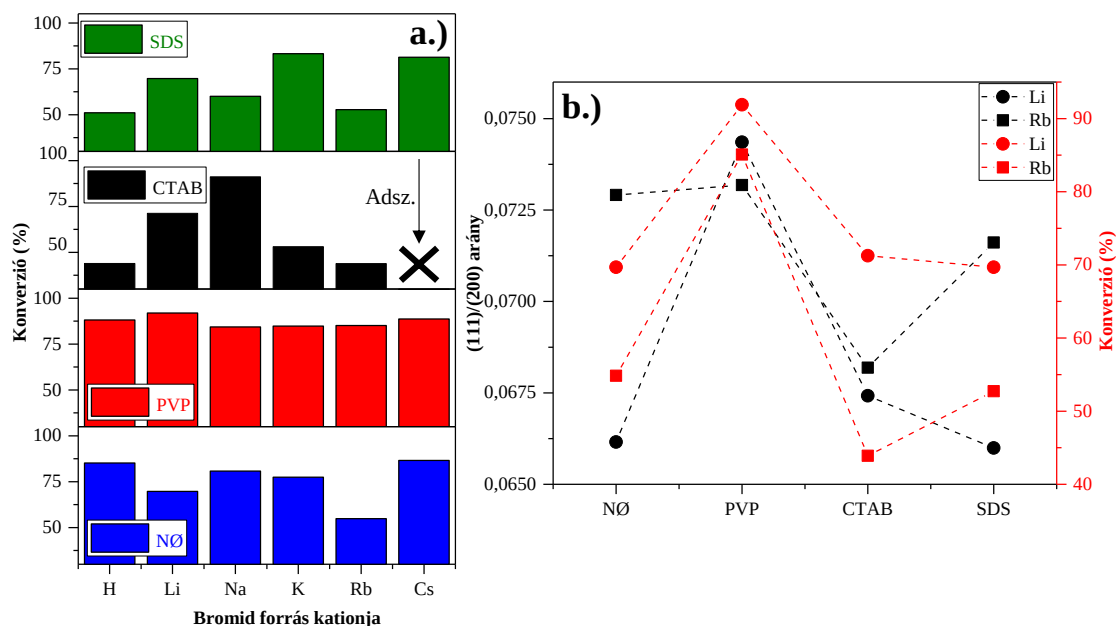
A pásztázó elektronmikroszkópos felvételekkel igazoltuk, hogy a PVP hozzáadásával (**19. ábra**) poliéderez részecskék jöttek létre. Ez alátámasztja a XRD méréseket, ahol (111) kristálysíkok keletkezésére hatással van PVP hozzáadása (**15b. ábra**). Ehhez hasonlóan Wang és munkatársai [110] megfigyelték, hogy a PVP alakformáló ágens felelős az (111) kristálylap megjelenéséért. A PVP poliéderez morfológiát eredményezett, amely pozitív hatással van a bontás hatásfokára [170], viszont a publikáció szerzői nem vizsgálták az esetleges szinergikus hatást a PVP és az alkalmazott alkálifém só között.

A PVP-nal módosított mintasorozatban szűkebb méreteloszlású (monodiszperzebb) mikrokristályokat észleltünk, amelyek átlag szemcsemérete 0,35-1,73 μm közé esett. A legjobb monodiszperzitást a AgBr_LiBr_PVP minta esetében értük el, ahol az átlagos szemcseméret 700 μm -es volt. Az alkálifém só ionsugarának növekedésével a mintasorozat monodiszperzitása csökken (elérve a Cs^+ -hoz a szemcseméret 0,5-3 μm közé esik). Mindazonáltal, a AgBr_RbBr_PVP és AgBr_CsBr_PVP minták esetében kétféle csoportosulásra lettünk figyelmesek: (i) nagy aggregátumokra (Rb^+ : 2 μm és Cs^+ : 4 μm), illetve (ii) 0,4-0,7 μm -es meghatározatlan alakú részecskékre (utóbbit alkalmaztuk az átlagos részecskeméret számításához).

A referenciaként használt NØ mintasorozat semmilyen kitüntetett alak nem volt megfigyelhető (**19. ábra**). Ezzel szemben az anionos és kationos alakformáló ágensek alkalmazása gömbszerű részecskéket eredményezett. Az AgBr_NaBr_SDS minta kivételt képez, hiszen az poliéderebb volt a többinél, ami nem meglepő, abból kiindulva, hogy ez rendelkezik a legmagasabb (111)/(200) Miller indexű reflexiók csúcsintenzitás-aránnyal (XRD), ami a pormintában a krisztallitok némileg rendezett orientációjára utal (**7. függelék**).

A fent vizsgált tulajdonságokat figyelembe véve, a következő lépésben a minták fotokatalitikus hatékonyságát vizsgáltuk. Hasonlóan az AgCl mintacsoportokhoz, metilnarancs modellszennyezőt alkalmaztunk látható fény megvilágítása mellett.

Az irodalomban eddig fellelhető mechanizmusok közül Kuai és munkatársai [94] tárgyalják azt. Az általuk javasolt mechanizmus (**3. ábra**) szerint a fotokatalitikus reakció során *in situ* Ag nanorészecskék alakultak ki az AgBr felületén, amíg a Br^- oxidálódott Br^0 -vá, amely reagált a MO-val. Ezen mechanizmust alapul véve a következőkben rátérnénk a minták hatékonyságának vizsgálatára.



20. ábra: Az AgBr minták által 120 perc alatt bontott MO mennyisége %-ban látható fény megvilágítás mellett⁸: a.) a különböző alkálifém só kationok függvényében és b.) a különböző alakformáló reagensek függvényében

Az AgBr-CsBr-CTAB minta fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatakor azt vettük észre, hogy a katalizátornak a reakciót megelőző, az MO-oldatban történő ultrahangos szuszpendálása alatt a teljes MO mennyiség adszorbeálódott a felületre. Ezért is fontos volt, hogy a többi minta esetében is ellenőrizzük, hogy adszorpcióról vagy valódi bontásról beszélhetünk-e. A mintavételezést követően az ülepitett katalizátort beszárítottuk, majd azok IR spektrumait vettük fel a teljes bontási sorozat minden mintavételezési időpontjában (**9. függelék**). A mérések során a MO-ra jellemző azo-kötés (1384 cm^{-1}) és szulfonát csoportokhoz rendelhető ($1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) sávokat figyeltünk meg. Ezen rezgéssávok intenzitása nem nőtt a bontás előrehaladtával, így kijelenthető, hogy fotokatalitikus folyamatról beszélünk.

Az első főcsoport elemeinek hatása alapján azt vettük észre, hogy a H^+ , K^+ , Rb^+ és Cs^+ mintasorozatokban a fotokatalitikus hatást jellemző MO konverzió közel azonos trend szerint változott az alakformáló ágenstől függően, amiből a következő megállapítások vonhatók le (**20a. ábra**):

⁸ A metilnarancs konverziójának értékei a **7. függelékben** olvasható és azok bomlásgörbéi pedig a **10. függelékben** található.

- A LiBr és RbBr esetén észlelt trendek megegyeznek a (111)/(200) csúcsintenzitás-arányai során leírt trendekkel (**15b. ábra**).

A használt alakformáló ágensek hatásai pedig a következők voltak:

1. A PVP mintasorozat mutatta a legnagyobb fotokatalitikus aktivitást, amelyből a következő megfigyeléseket/következtetéseket vontuk le (**20a. ábra**):

- A PVP mintasorozat poliéderez szerkezettel rendelkezett (**19. ábra**).
- A PVP minták rendelkeztek a legalacsonyabb peremszög értékekkel, amely magasabb hidrofilicitást eredményez (**18a. ábra**).
- Ez a mintasorozat rendelkezik átlagosan a legalacsonyabb tiltottsáv-szélesség értékekkel, a többi alkalmazott alakformáló ágenshez képest (**17. ábra**).
- A PVP-vel módosított minták rendelkeznek a legalacsonyabb átlagos részecskemérettel, kivétel a AgBr_RbBr_PVP és AgBr_CsBr_PVP minták (**7. függelék**).

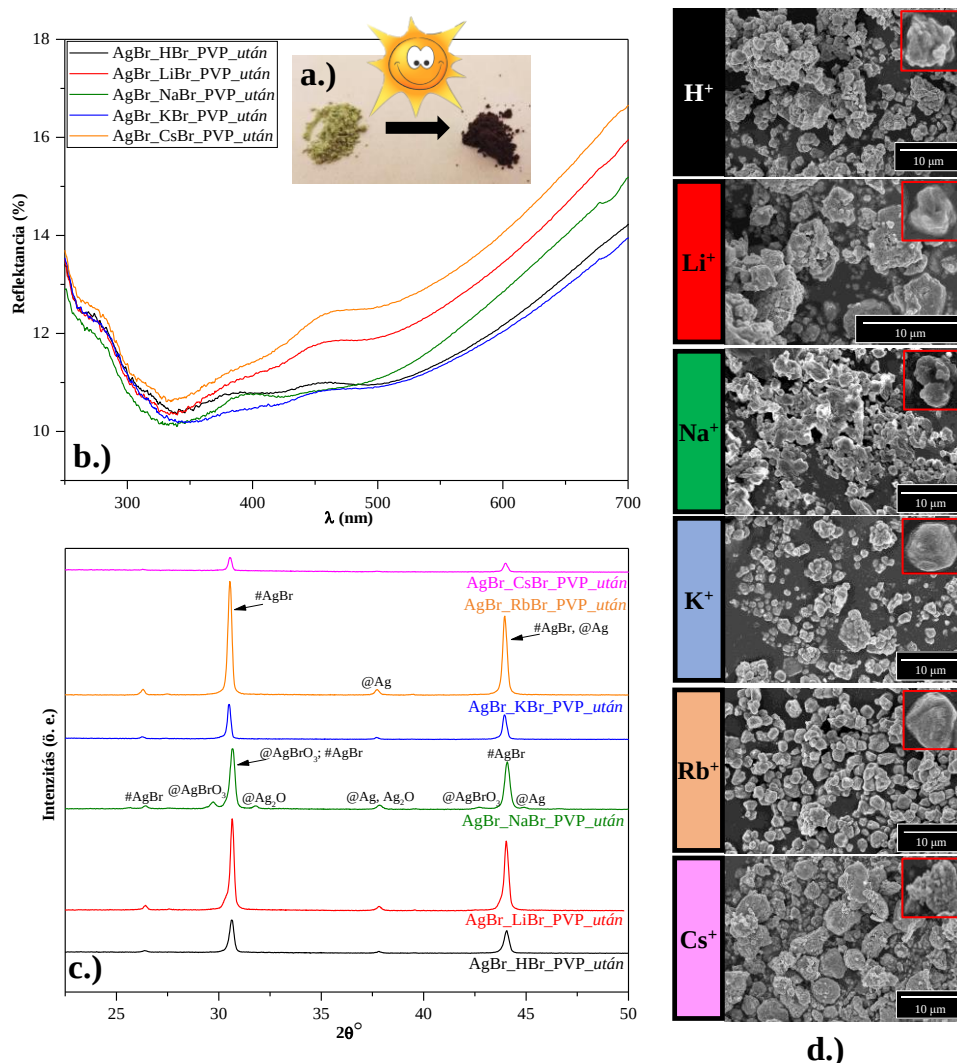
2. A legalacsonyabb hatásfokokat a CTAB-dal módosított mintasorozatban értük el, amelynek oka lehetett a tapasztalt nagy peremszög érték (**18b. ábra**), amiből következik a rossz nedvesíthetőség. A mintacsoport „leghatékonyabb” katalizátora, az AgBr_NaBr_CTAB, amely esetében a CTAB mintasorozatban a legnagyobb az (111)/(200) csúcsintenzitás-arány (**15b. ábra**). Mindazonáltal, ezen mintasorozat esetén az MO konverzió az alkalmazott bromidforrás kationja méretének függvényében vulkán görbét adott, ahol a maximumot a Na⁺ ion esetében értük el.

3. A NØ és SDS mintasorozatokat megfigyelve semmi szembetűnő összefüggés nem írható le azok szerkezeti, optikai és morfológiai tulajdonságai és fotokatalitikus aktivitásaik között.

A fotokatalitikus bontások bizonyítására, a leghatékonyabb minták esetében metilnarancs-adszorpció vizsgálatot is végeztünk. Mivel alakformáló ágens maradványokat fedeztünk fel a minták felületén ezért a mintasorozatok leghatékonyabb katalizátorain végeztük el a kísérleteket (**11. függelék**). CTAB kivételével egyik minta esetében sem észleltünk adszorpciót. Az AgBr_NaBr_CTAB minta a MO közel 15 %-át adszorbeálja, amely 120 perc eltelte után is csak a 20%-ot éri el. Mivel a fotokatalitikus tesztek végeztével a MO-nak közel 91,2%-át elbontotta, ezért az túlnyomó részben bontásnak tekinthető.

A következő lépésben megvizsgáltuk, hogy a fotokatalitikus reakció hogyan módosította a katalizátorok tulajdonságait (**21. ábra**; **4b. függelék**; **5b. függelék**; **6b. függelék** és **12. függelék**).

A fotokatalitikus folyamatok során a MO oldat pH-ja (7→5), illetve a katalizátor színe is megváltozott (**21a. ábra**). Feltételezéseink szerint ezt a színváltozást az Ag^0 kiválása okozhatta, amelynek hatása lehetett a fotokatalitikus folyamatra is.



21. ábra: Az AgBr_PVP mintasorozatok a.) színváltozása, b.) DR spektrumai c.) röntgendiffraktogramjai (#-eredeti minta; @-fotokatalitikus bontást követő keletkező anyagok), és d.) pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei a fotokatalitikus bontás után

A fotokatalitikus bontások után tovább vizsgálva a minták tulajdonságait az alábbi következtetésekre jutottunk:

Kiindulva azokból a mintákból, amelyek a szintézist követően már tartalmaztak AgBrO_3 -at, kijelenthető (AgBr_RbBr_PVP; AgBr_HBr_PVP (**14a. ábra**); AgBr_HBr_NØ (**4a. függelék**) és AgBr_NaBr_CTAB (**14b. ábra** és **6. függelék**), hogy mind a 4 minta (AgBr_RbBr_PVP_után; AgBr_HBr_PVP_után (**21b. ábra**); AgBr_HBr_NØ_után (**4b. függelék**) és AgBr_NaBr_CTAB_után (**6b. függelék**) bontási tesztek után felvett

röntgendiffraktogramjaiban nem figyeltünk meg AgBrO_3 -ra jellemző reflexiót, viszont Ag-re jellemző reflexiókat igen. Az AgBrO_3 tipikus reflexióinak eltűnése eredeztethető abból, hogy az Ag nanorészecskévé vagy AgBr-dá alakultak [167].

Továbbá az AgBrO_3 -t nem tartalmazó minták bontási tesztek után elvégzett anyagszerkezeti vizsgálataik után a következő megállapításokat tettük:

i.) A PVP mintasorozat:

- Ag nanorészecskékre utaló jeleket fedeztünk fel a AgBr_KBr_PVP_után , a $\text{AgBr_LiBr_PVP_után}$ és a $\text{AgBr_CsBr_PVP_után}$ minták DR spektrumaiban és röntgendiffraktogramjaiban (**21b. ábra**). Valószínűsíthető, hogy a kivált Ag nanorészecskék az első 1 órában töltésszeparátor szerepet betöltve feltehetőleg növelik a fotokatalitikus aktivitást, azonban az MO bontás egy idő után leáll, a konverzió nem nő tovább (tehát maximalizálódik a bontható MO mennyisége; **10. függelék**). Ennek oka az lehet, hogy vélhetőleg annyi Ag nanorészecske vált ki a fotokatalizátor felületére, hogy deaktiválta azt.
- Az $\text{AgBr_NaBr_PVP_után}$ minta esetében AgBrO_3 -ra és Ag_2O -ra jellemző reflexiók (**21b. ábra**) is megjelentek. Az Ag_2O megjelenését igazolja a 400-500 nm között megjelent elnyelési sáv a DR spektrumokban. Továbbá ezekben a spektrumokban megjelenik még a fémes Ag^0 -re jellemző lokalizált felületi plazmon rezonancia sáv is 250-330 nm között [171] (**21b. ábra**).
- A SEM felvételeken észrevehető (**21d. ábra**), hogy az $\text{AgBr_LiBr_PVP_után}$ és az $\text{AgBr_NaBr_PVP_után}$ minták szerkezete fellazult, vagyis a fotokatalizátor szerkezeti változást szenvedett.

ii.) CTAB mintasorozat (**6b. függelék** és **12. függelék**):

- Az AgBr_HBr_CTAB minta esetében Ag nanorészecskék kialakulása figyelhető meg, viszont ennek ellenére mégis a második legalacsonyabb (43,9 %, **7. függelék**) fotokatalitikus aktivitást eredményezte.
- Érdekes megfigyelés, hogy a AgBr_RbBr_CTAB minta röntgendiffraktogramjában a bontási folyamatok végeztével az Ag-re jellemző reflexió mellett, AgBrO_3 -ra jellemző reflexiók is megjelentek, mégis hasonló bontási eredményekkel mutattak, mint az AgBr_HBr_CTAB .

iii.) SDS mintasorozat (**5b. függelék** és **12. függelék**):

- Három SDS-tal ($\text{AgBr_NaBr_SDS_után}$, AgBr_KBr_SDS_után , és $\text{AgBr_LiBr_SDS_után}$) módosított minták nem eredményeztek a szintézis végeztével AgBrO_3 -t, Ag-t és Ag_2O -t. A megjelent spécieszek ellenére magas hatékonyságot mutattak.

▪ Mindazonáltal, érdekes, hogy a $\text{AgBr-CsBr-SDS-után}$, majdnem maximális mennyiségben AgBrO_3 -t alakult, viszont mégis nagy hatásokkal bontotta a MO-t.

iv.) Alakformáló ágenst nem tartalmazó szintézisek (NØ, **4b. függelék** és **12. függelék**):

Ø Közel mindegyik alakformáló ágenst nem tartalmazó minta esetében megfigyeltünk Ag vagy Ag_2O -ra jellemző reflexiókat.

Ø Csak az AgBr-LiBr-NØ-után mintában észlelhető AgBrO_3 és Ag együttes jelenléte.

Az összes bontás utáni paraméter-együttes változást figyelembe véve elmondható, hogy a LiBr bromidforrásból induló szintézisek, az alkalmazott alakformáló ágenstől függetlenül minden esetben a fotokatalitikus folyamatok végeztével Ag/AgBr/AgBrO_3 kompozitot eredményeztek.

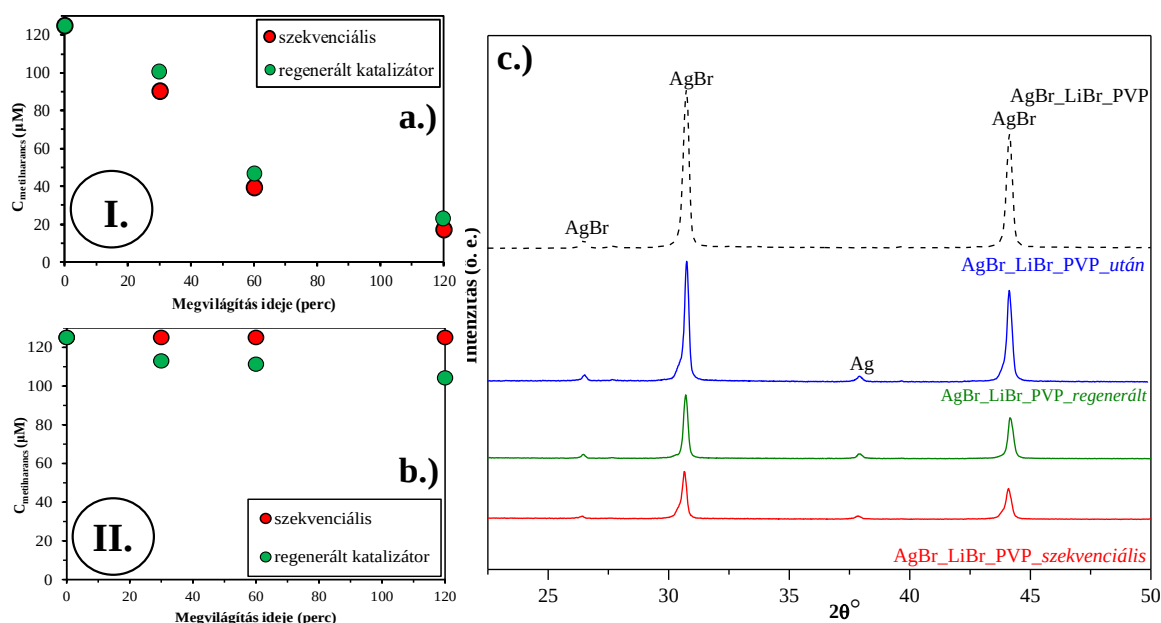
Ahogy az a bomlás görbéken is jól látható a PVP mintasorozat egy idő után már nem bontja tovább a metilnarancsot (**10. függelék**), ezért azok kezdeti reakciósebesség értékeit is meghatároztuk 40 perc eltelté után és azok eredményei azt mutatják, hogy a 40 perc után kapott konverzió értékekkel azok megegyezők (**1. Táblázat**). Mivel a fotokatalízis alapvető célja a teljes mineralizáció lenne, ezért azok 120 perc eltelté utáni konverzió értékein történő összehasonlítása indokoltabb.

1. Táblázat: Az AgBr-PVP mintasorozat számolt konverzió értékek 40 perc eltelté után és azok reakciósebességei

Minta	Konverzió (%) -40 perc-	k ($\mu\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$) -40 perc-	R ² -1 rendű reakció-
AgBr_HBr_PVP	67,2	0,0279	1
AgBr_LiBr_PVP	83,3	0,0447	0,992
AgBr_NaBr_PVP	79,3	0,0408	0,987
AgBr_KBr_PVP	82,9	0,0464	0,988
AgBr_RbBr_PVP	56,9	0,0205	0,990
AgBr-CsBr_PVP	65,1	0,0206	0,999

Az anyagok fotokatalitikus tesztek után észlelt anyagszerkezeti jellemzőinek változásai miatt a legaktívabb AgBr-LiBr-PVP minta esetében vizsgáltuk az újrafelhasználhatóságot. Két megközelítést alkalmaztunk: i.) a szekvenciális – és ii.) a regenerált fotokatalizátor módszerét.

Az elvégzett tesztek során a MO abszorpciós csúcs maximuma vöröseltolódást szenvedett, ami a MO protonálódása miatt alakulhatott ki (ahogyan ezt a fotokatalitikus aktivitás vizsgálat közben is tapasztaltuk), ami igazolhatja, hogy a modellszennyező köztitermékeken keresztül bomlik. Ahogyan ez a **22a-b. ábrán** is észlelhető, a regenerált fotokatalizátor módszerének használatakor a második körben mérhető ugyan aktivitás, de az töredéke annak, ami az első körben megfigyelhető. A csekély aktivitás különbség abból adódhat, hogy a felületére adszorbeált köztitermékek (azaz teljes mineralizációs lépés közben fellépő termékek) a mosás segítségével lekerültek a felületről, amíg a szekvenciális módszernél a fotokatalizátor felületén maradtak.



22. ábra: Az AgBr_LiBr_PVP minta újrahasznosíthatósági tesztek: a.) az első -; b.) a második bontási görbe és c.) a használt minták röntgendiffraktogramjai (*minta megnevezés: eredeti minta név_újrahasznosíthatósági vizsgálat típusa*)

A szerkezeti vizsgálatokból kiderült (**22c. ábra**), hogy a (220)/(200) Miller indexű reflexiók csúcsintenzitás-aránya változik a bontási sorozatok elteltével (ami nem meglepő az Ag/Ag_xO nanorészecskék megjelenése miatt). Az első fotokatalitikus teszt után (AgBr_LiBr_PVP_útan) az említett arány nő (0,72→0,78), amelynek oka az átkristályosodás kezdetében keresendő. A második bontási kör után a (220)/(200) csúcsintenzitás-arány az alkalmazott újrahasznosítási teszt fajtájától függetlenül csökken, vagyis átalakul.

Az eddig végzett mérések alapján alátámasztottuk, hogy a mintákon szerkezeti változás történik, viszont nem egyértelműsíthető, hogy Ag vagy Ag_xO alakul-e ki a minta felületén. Ezért XPS méréseket végeztünk 4 minta esetén (AgBr_LiBr_PVP; AgBr_LiBr_PVP_után; AgBr_LiBr_PVP_regenerált és AgBr_LiBr_PVP_szekvenciális).

Az első megvizsgált elem az Ag volt (**23a. ábra**), hiszen az Ag-tartalmú vegyületek könnyen átalakulnak fémes Ag-é. Esetünkben minden mintában csak Ag^+ ($373,5 \text{ eV}-3d^{5/2}$ és $367,5 \text{ eV}-3d^{3/2}$, [172]) figyeltük meg, ami egyaránt származhat az AgBr-ből vagy Ag_2O -ból. A fémes Ag jelenléte teljesen kizárható, mivel (i) a csúcsok szimmetrikusak voltak, valószínűleg csak egy komponenst tartalmaztak és (ii) fém ezüstre utaló csúcsokat nem találtunk, amelyek $368,4 \text{ eV}$ és $374,0 \text{ eV}$ [173] jelentek volna meg.

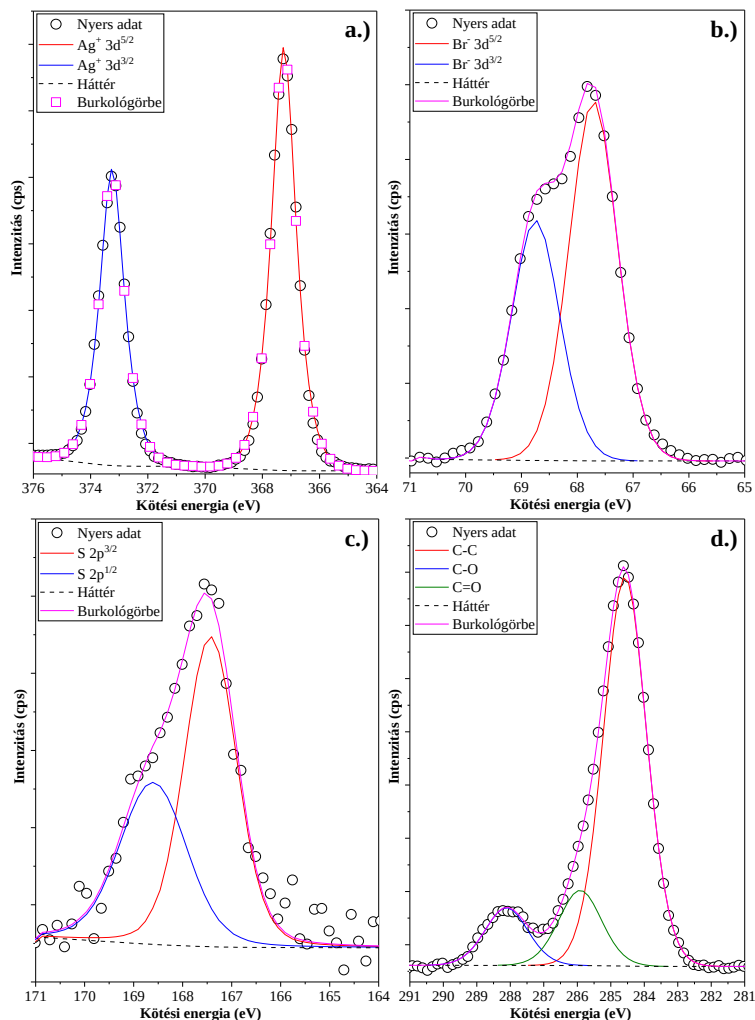
Az Ag_2O jelenléte nem meglepő, hiszen a felületen kialakuló Ag nanoklaszterek könnyen Ag_2O -dá alakulnak. Fontos megemlíteni, hogy a $\text{Ag}3d$ XPS spektrumai a fotokatalitikus folyamatok előtt és után azonosak voltak, ami azt sugallja, hogy a bontási folyamatok után a röntgendiffraktogramokon detektált fémes Ag a tömbi fázisban (tudva, hogy az XPS 10 nm -es felsőréteget képes vizsgálni) található vagy a mérés alatt, azok hatására keletkezett [151].

Ezt követte a Br spécieszek vizsgálata (**23b. ábra**). A mérések során csak Br^- volt megfigyelhető ($66,8 \text{ eV}-3d^{3/2}$ és $68,0 \text{ eV}-3d^{5/2}$). Az AgBr_LiBr_PVP szintézisét követően és annak fotokatalitikus felhasználását követően felvett röntgendiffraktogramjaiban sem tapasztaltunk ezüst-bromátra jellemző reflexiókat. AgBrO_3 megjelenése az XPS spektrumokban sem detektálható, tehát kijelenthető, hogy a minta csak AgBr-ot tartalmazott.

Mivel az alkalmazott modellvegyület metilnarancs volt, ezért megvizsgáltuk a kén jelenlétét a fotokatalitikus tesztek követő minták esetében (**23c. ábra**). A $\text{S}2p$ XPS spektrumok során szulfát csoportra jellemző ként ($168,8 \text{ eV}-2p^{3/2}$; $167,5 \text{ eV}-2p^{1/2}$; **23c. ábra**) figyeltünk meg. Feltételezéseink szerint a S könnyen oxidálható, és nagy affinitást mutat az Ag felé, ezért félő volt esetleg Ag_2S kialakulása, viszont szulfid jelenléte az XPS mérések alapján teljesen kizárható. Fontos megemlíteni, hogy akár Ag_2SO_4 keletkezése is megtörténhetett, hiszen a szulfátra jellemző csúcsot figyeltünk meg, amivel könnyen kötés alakíthat ki, viszont azok röntgendiffraktogramokban egy triplet megjelenését idézték volna elő (*COD 00-810-3403*: $2\theta \approx 28,1^\circ$, $\approx 31,0^\circ$ és $\approx 33,8^\circ$).

A $\text{C}1s$ XPS mérések során kimutattuk a C-C kötés ($284,8 \text{ eV}$), C-O-C kötés ($286,0 \text{ eV}$) és az O-C=O kötés ($288,5 \text{ eV}$) karakterisztikus csúcsait (**23d. ábra**), így elmondható, hogy szénvegyületek vannak jelen a fotokatalizátor felületén. A jelenlevő szén származhat a PVP-ből és a szintézis közegként alkalmazott EG esetleges oxidációjából [174]. Érdekes

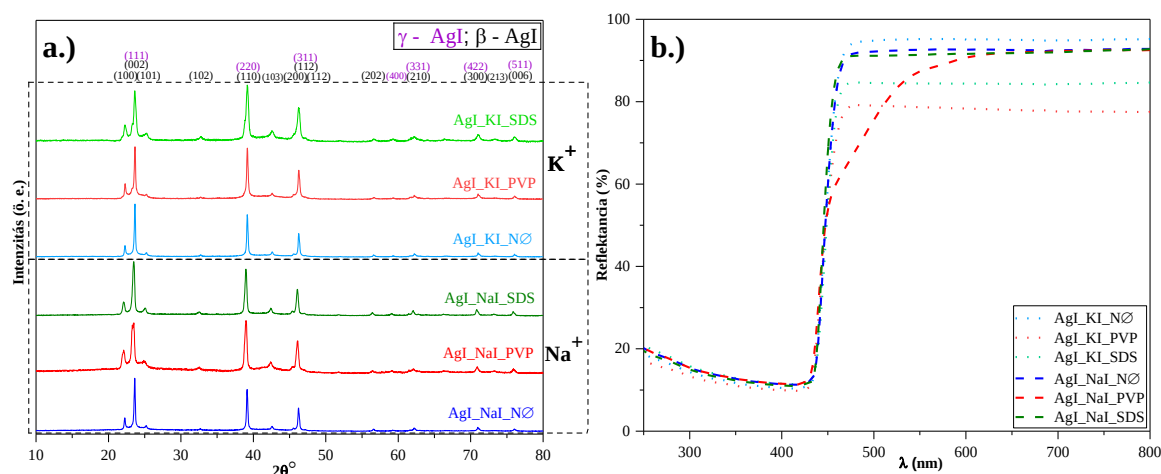
viszont, hogy megjelenik a szintézis követően, mind pedig a fotokatalitikus folyamat végeztével, ami arra enged következtetni, hogy: i.) a PVP és EG nem bomlik el a fotokatalitikus teszt során [175]; és/vagy ii.) a MO vegyület bontástermékei, amelyek tartalmazzák ezeket a funkciós csoportokat.



23. ábra: Az AgBr_LiBr_PVP minta felvett XPS spektrumai: (a) Ag3d; (b) Br3d; (c) S2p; és (d) C1s

5.1.3. A jodidforrás és az alakformáló anyag hatása az ezüst-jodid tulajdonságaira

Az ezüst-halogenidek utolsó előállított vegyülete az ezüst-jodid volt, amelyet a többi ezüst-halogenidhez hasonlóan vizsgáltunk. Az AgI mintacsoport abban tér el a már bemutatott AgCl-től és AgBr-től, hogy három kristályfázissal rendelkezik. A mintákban a két gyakoribb fázis volt észlelhető: β -AgI és γ -AgI. Előbbi wurtzit, utóbbi pedig cinkblende kristályrácsba rendeződik és a következő reflexiók találhatók a diffraktogramokban: (i) β -AgI (COD 00-101-102) $2\theta \approx 22,0^\circ$; $\approx 23,4^\circ$; $\approx 25,0^\circ$; $\approx 32,4^\circ$; $\approx 38,9^\circ$; $\approx 42,4^\circ$; $\approx 45,9^\circ$; $\approx 51,8^\circ$; $\approx 59,1^\circ$; $\approx 61,6^\circ$; $\approx 63,0^\circ$; $\approx 66,0^\circ$; $\approx 70,9^\circ$; $\approx 73,3^\circ$; és $\approx 75,9^\circ$ illetve (ii) γ -AgI (COD 00-901-1693) $2\theta \approx 23,4^\circ$; $\approx 38,9^\circ$; $\approx 45,9^\circ$; $\approx 56,5^\circ$; $\approx 62,6^\circ$; $\approx 70,7^\circ$; és $\approx 75,9^\circ$ (24a. ábra). Hasonlóan az AgBr-hoz nem találtunk sem Ag-re, sem pedig Ag_xO -ra jellemző reflexiókat.



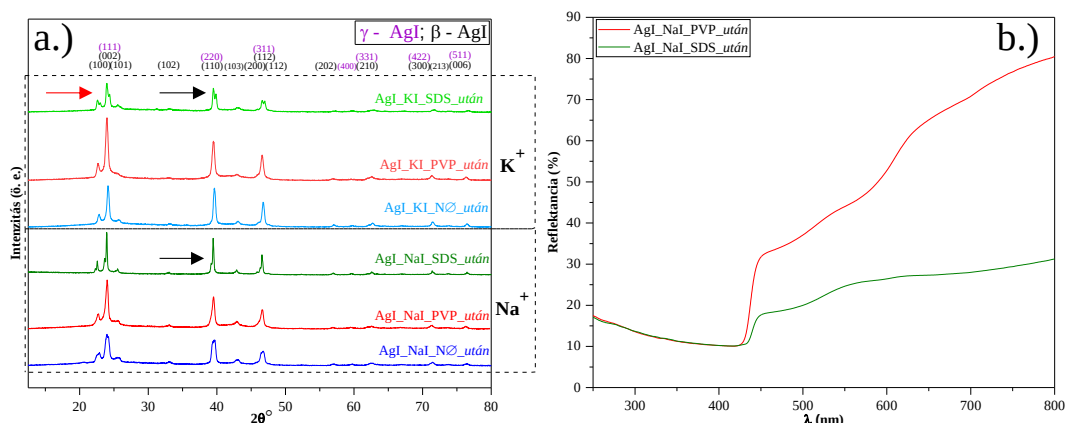
24. ábra: AgI mintasorozatok: a.) röntgendiffraktogramjai és b.) DR spektrumai

A DRS vizsgálatok feltárták, hogy a minták fényelnyelése sokkal nagyobb, mint az ezüst-kloridé vagy az ezüst-bromidé (24b. ábra), hiszen azok abszorpciós küszöbei magasabb reflektancia értékeknél jelentek meg. Továbbá elmondható, hogy ezen mintacsoport esetében sem észleltünk semmilyen Ag-re utaló lokalizált felületi plazmon rezonancia sávot. Tovább jellemezve az AgI mintasorozatot, azok morfológiai vizsgálataiból megfigyeltük, hogy a minták apró lemezek összekristályosodásából tevődnek össze, viszont másodlagos önszerveződésük többnyire nem alakít ki meghatározott alakot (13. függelék). Több minta esetében piramisok keletkezését figyeltük meg, viszont mindegyik minta polidiszperz, továbbá sok esetben csak lemezek alakulnak ki, vagy összekristályosodott lemezek, ezért azok átlagos részecskemérete nem meghatározható. A legkisebb

szemcsemérettel az AgI_PVP mintasorozat rendelkezett függetlenül az alkalmazott alkálifém sótól.

Az AgI minták tiltotsáv-szélesség értékei 2,73-2,75 eV⁹ közé estek, viszont azok semmilyen hatásfokkal nem bontották a metilnarancs modellszennyezőt látható fény megvilágítása mellett.

Ahogy az előző két mintacsoport esetén, az AgI mintasorozatra is szerkezeti és optikai vizsgálatokat végeztünk a fotokatalitikus tesztek követően.



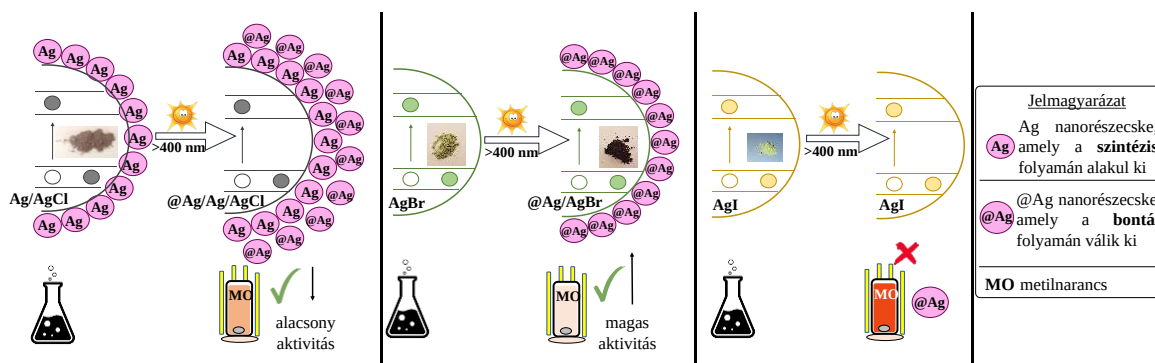
25. ábra: Az AgI mintasorozat a.) röntgendiffraktogramjai és b.) DR spektrumai a fotokatalitikus tesztek követően

Ahogy a **25. ábrán** is észlelhető, a minták néhány esetben szerkezeti és optikai változást szenvedtek. Az XRD elvégzése után megállapítottuk, hogy a minták fény hatására több esetben kristálytani változást szenvedtek, mivel az AgI_NaI_SDS_után és AgI_KI_SDS_után minták esetében a 20-30° (2θ) közötti feltételezett kvartett reflexiók külön válnak, sőt utóbbi esetében egy újabb reflexió is megfigyelhető (**25a. ábra**, piros nyíl). Összevetve a Qualix adatbázissal semmilyen Ag-alapú vegyület reflexiójával nem indexelhető, ezért vélhetően az AgI átalakulása figyelhető meg a két kristályfázisa között. Továbbá a minták DR spektrumaiból (**25b. ábra**) észlelhető, hogy a minták reflektanciája is csökkent. Tehát kijelenthető, hogy a minták besugárzás hatására szerkezeti változást szenvednek. Vizsgáltuk továbbá még az AgI_NaI_PVP minta stabilitását különböző közegekben, amelyekről bővebben lehet olvasni a következő kéziratban [176].

⁹ A kapott értékek a számítási hibán belül esnek, ezért azok összehasonlítása nem lehetséges.

Általános észrevételek az ezüst-halogenidek esetén:

- Az AgX-ek szerkezeti stabilitása és fotokatalitikus aktivitása (26. ábra) erősen függ az anionjaik minőségétől, mivel amíg az AgCl felületén már a szintézis során Ag/Ag₂O válik ki, addig ez a folyamat az AgBr esetén csak a fotokatalitikus bontás után figyelhető meg. Az AgI mikrokristályok szintézisét és azok fotokatalitikus aktivitását követő anyagszerkezeti vizsgálatok során nem észleltünk Ag/Ag₂O kialakulást. Továbbá, amíg az AgCl bontási határfoka 0-22% közötti, addig az AgBr mintáké 44-92% között változik. Az AgI pedig nem bontotta a modellvegyületet az adott körülmények mellett.



26. ábra: Összefoglaló ábra az ezüst-halogenidek stabilitásáról és fotokatalitikus aktivitásáról

- Az eddig vizsgált fotokatalizátorok közül az PVP-nal módosított mikrokristályok tekinthetők a legaktívabbaknak, függetlenül az alkalmazott anion forrástól. Kivételt képez az AgI, amely semmilyen fotokatalitikus aktivitással nem rendelkezik. Szerkezetét tekintve mindegyik PVP-nal módosított minta poliéderez alakot mutat.

- A kálium ion használata, függetlenül az alkalmazott alakformáló ágenstől mintasorozatokon belül közel azonos optikai tulajdonságot eredményezett, hiszen azok tiltotsáv-szélesség értékei közel megegyezők voltak.

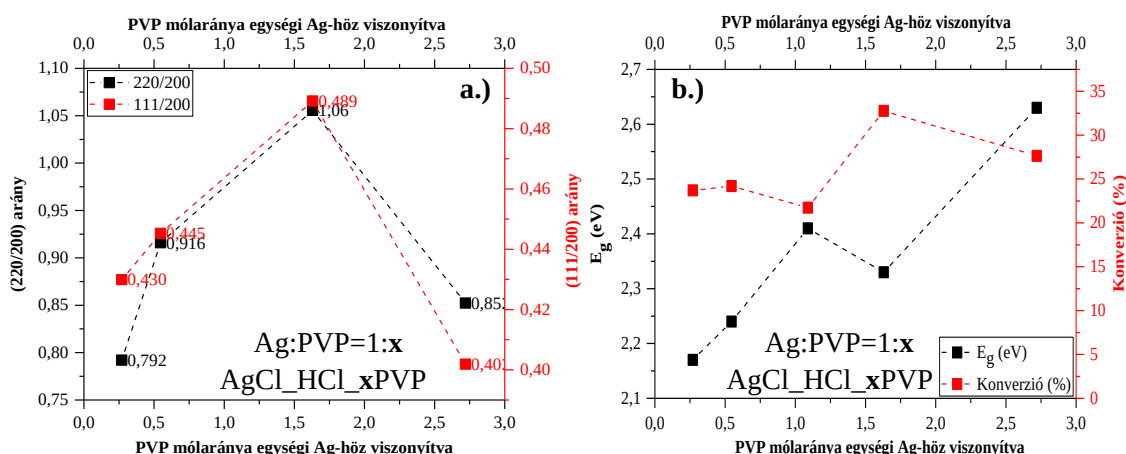
5.1.4. PVP mennyiségének hatása az AgBr és AgCl fotokatalitikus aktivitására

Ahogy az az előző összefoglalóban is megemlítettem, a PVP hozzáadásával szintetizált minták rendelkeznek a legnagyobb hatásfokkal, azon belül mintasorozatonként az abszolút legjobbak a következők: AgBr_LiBr_PVP (91,9 %; 7. függelék) és AgCl_HCl_PVP (21,7 %; 1. függelék). Ezek alapján tűztök ki célul a PVP mennyiségének hatását vizsgálni a minták fotokatalitikus aktivitására. A dolgozat korlátozott terjedelme

miatt a minták széleskörű jellemzésére (**14. függelék** és **15. függelék**) nem szeretnék kitérni, csak a fotokatalitikus aktivitását kívánom részletezni.

AgCl mintasorozat

Az AgCl_HCl_xPVP mintasorozat esetében (**27a. ábra**) egyértelmű összefüggés vonható le a röntgendiffraktogramokban észlelt kristályoldal és az alkalmazott PVP mennyiségek között. Kijelenthető, hogy a PVP mennyisége hatással van a (200) kristálylap kialakulására, hiszen mindkét csúcsintenzitás-arányérték ((111)/(200) és (220)/(200)) nő, ami vélhetőleg abból adódik, hogy a (200) kristálylap növekedése visszaszorított. A legnagyobb arányértékeket mind a két esetben az Ag:PVP=1:1,63 molarány esetében tapasztaltuk. Ez az eredmény összecseng a bontási hatások értékekkel. Továbbá észrevehető, hogy a tiltotsáv-szélesség értékek (**27b. ábra**) és a szintézis során hozzáadott PVP mennyiségek között közel lineáris összefüggés írható fel.

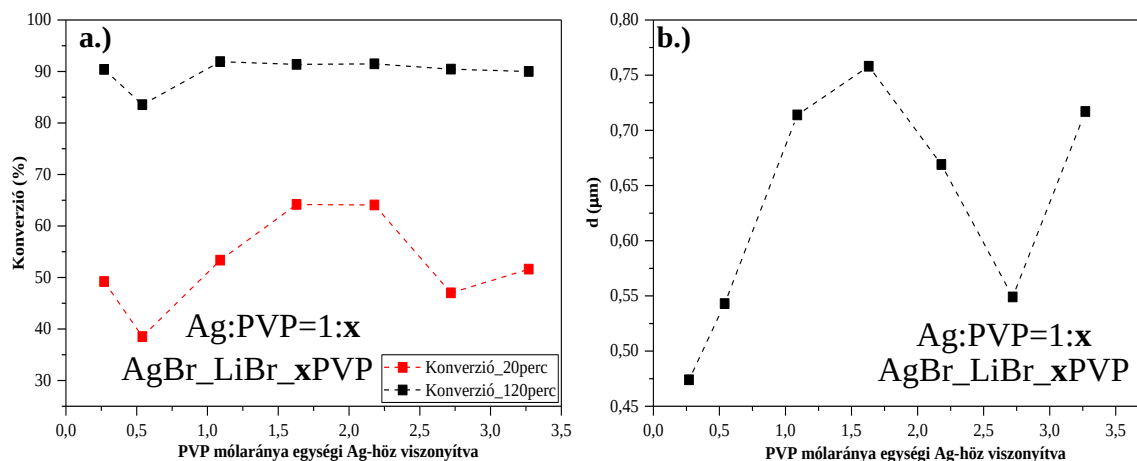


27. ábra: Az AgCl_HCl_xPVP mintasorozat esetén észlelt jellemzői és a szintézis során hozzáadott PVP mennyisége közötti összefüggések: a.) (220)/(200) (**fekete** vonal) és (111)/(200) (**piros** vonal) csúcsintenzitás-arányai; b) tiltotsáv-szélesség értékek (**fekete** vonal) és konverzió értékek (**piros** vonal)

AgBr mintacsoport

Az AgCl mintasorozathoz hasonlóan az AgBr mintasorozat vizsgálatakor is az Ag:PVP=1:1,63 molarány esetében észleltük a legnagyobb aktivitást, amely a 20 perces konverzió adatok esetén volt megfigyelhető (**28a. ábra**). Az Ag:PVP= 1:2,18 molaránnyal elkészített minta is hasonlóan kiemelkedően bontotta a modellszennyezőt. 120 perc elteltével az Ag:PVP = 1:0,546 molaránnyal előállított minta kivételével minden módosított

anyag közel teljes mennyiségében sikerült elbontania a modellvegyületet. Elmondható továbbá, hogy a minták abszolút maximum átlagos részecskeméret értékét (**28b. ábra**) is 1,63 mólarányú PVP hozzáadásánál észleltük. Így kijelenthető, hogy az AgBr_LiBr_xPVP mintasorozat hatékonysága függ a minta morfológiájától.



28. ábra: Az AgBr_LiBr_xPVP mintasorozat esetén észlelt jellemzői és a szintézis során hozzáadott PVP mennyisége közötti összefüggések: a.) konverzió értékek (20 perc eltelte után (**fekete** vonal) és 120 perc eltelte után (**piros** vonal)); b) átlagos részecskeméret a SEM felvételek alapján

2. Táblázat: A számolt reakciósebesség értékek az AgBr_LiBr_xPVP mintasorozat esetében

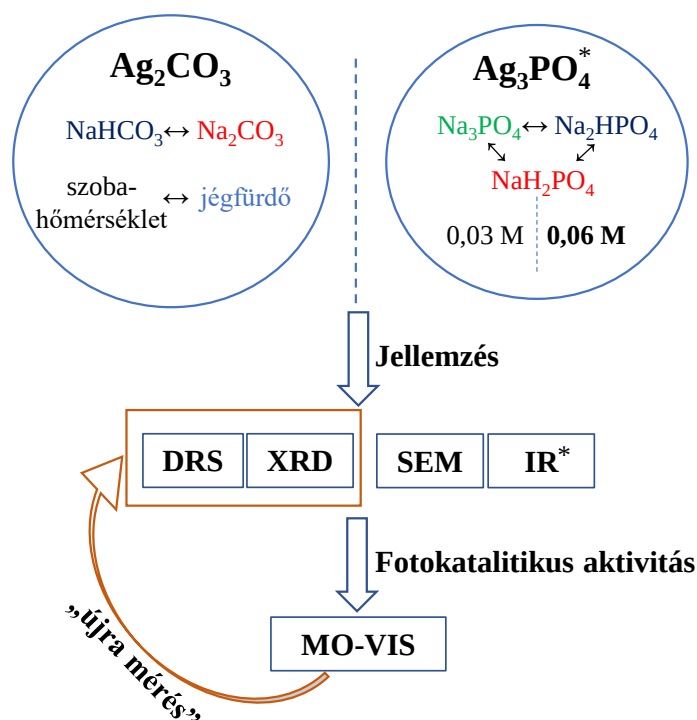
Mintacsoport	k ($\mu\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$) -40 perc-	R^2 -1. rendű-
AgBr_LiBr_0,27PVP	0,0431	0,978
AgBr_LiBr_0,54PVP	0,0190	0,974
AgBr_LiBr_1,09 PVP	0,0447	0,992
AgBr_LiBr_1,63PVP	0,0581	0,985
AgBr_LiBr_2,18PVP	0,0512	0,999
AgBr_LiBr_2,72PVP	0,0326	0,996
AgBr_LiBr_3,27PVP	0,0390	0,996

A minták valós összehasonlításainak céljából kiszámoltuk azok reakciósebességeit is 40 perc eltelte után, amelyeket a **2. táblázatban** foglaltam össze. A számolt reakciósebességek összefüggésbe hozhatók a 20 perc eltelte után mért konverzió értékkel (a

20 perc eltelte után tett összehasonlítás nem releváns, hiszen a katalitikus bontás még nem állt be). A mintasorozat legnagyobb reakciósebességgel rendelkező mintája az AgBr_LiBr_1,63PVP. Tehát végezetül kijelenthető, hogy függetlenül a halogenid anionjától az Ag:PVP= 1:1,63 molarány a leghatékonyabb.

5.2. Oxosavakkal alkotott Ag-tartalmú anyagok vizsgálata és alkalmazása

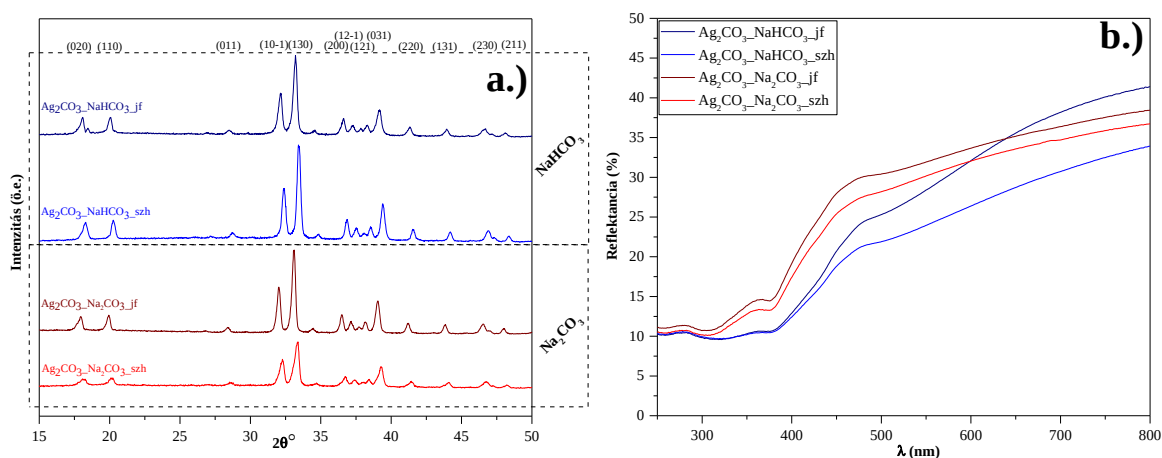
Mivel az ezüst-halogenidek stabilitása alacsony, az ezüstsók nagyobb stabilitású csoportjával foglalkoztunk. Ilyen vegyületek az ezüst oxosavakkal alkotott sói, mint pl. az Ag_2CO_3 és az Ag_3PO_4 . A szintézis során nyomon követtük a karbonát- (NaHCO_3 és Na_2CO_3) és foszfátforrások (Na_2HPO_4 ; NaH_2PO_4 és Na_3PO_4) hatását a kialakuló fotokatalizátorokra. Az ezüst-karbonátok esetében vizsgáltuk a hőmérséklet (szobahőmérséklet és jégfürdő), valamint az ezüst-foszfát esetében pedig a foszfátforrás kezdeti koncentrációjának (0,2 M és 0,1 M) hatását a keletkező fizika-kémiai tulajdonságaira és fotokatalitikus aktivitásaira. A jelen fejezetben tárgyalt minták előállításához, jellemzéséhez és aktivitás vizsgálatához készített kutatás menetét a **29. ábra** összegezi.



29. ábra: Az ezüst oxosavakkal alkotott sói előállításának, jellemzésének és fotokatalitikus aktivitásának a vizsgálati terve

5.2.1. A lecsapási hőmérséklet és a karbonátforrás hatása az ezüst-karbonát tulajdonságaira

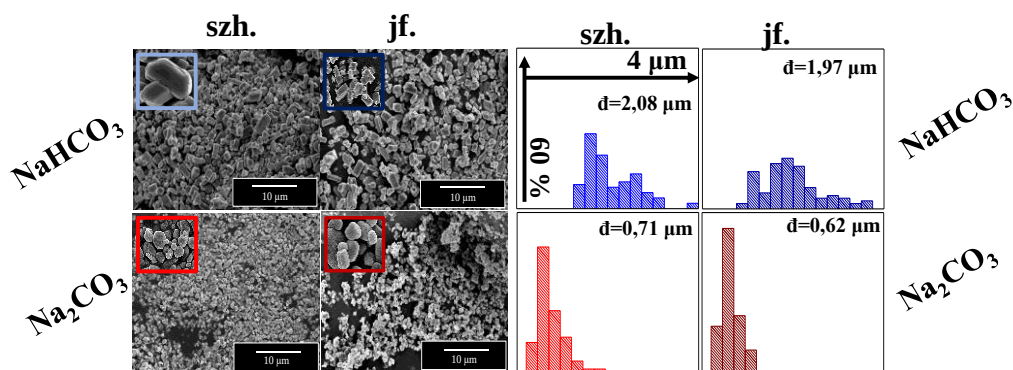
Az Ag_2CO_3 három különböző kristályfázissal rendelkezik, amelyek elkülönítése nehézkes XRD-t alkalmazva. Alapul véve a COD 00-100-7035 diffrakciós adatkártyát (monoklin) és Lakbita és munkatársai [177] tanulmányát elmondhatjuk, hogy a minták hexagonális és monoklin kristályfázist is tartalmaztak (**30a. ábra**), viszont ezekből a monoklin kristályfázis dominál. A Na_2CO_3 -ból kiinduló minták magasabb kristályossági fokkal rendelkeztek, mint a NaHCO_3 -ból kiindult minták, függetlenül az alkalmazott reakció hőmérsékletétől. Sem ezüstre, sem pedig más ezüst vegyületre nem találtunk jellemző reflexiókat (**30a. ábra**). Az eddigi tapasztalatainkat alapul véve félő volt, hogy az Ag és Ag-vegyületei (Ag_xO), bár XRD segítségével nem kimutathatók mégis jelen vannak a mintában. Így tehát a következő lépés a minták optikai tulajdonságainak a vizsgálata volt. A DR spektrumokon is jól látható (**30b. ábra**), hogy a Na_2CO_3 prekuzorral készített minták fényelnyelő képessége intenzívebb, mint a NaHCO_3 -tal készült minták. A számolt tiltotsáv-szélesség értékek 2,00-2,24 eV közé estek (**16. függelék**). Mivel a Kubelka-Munk egyenlet alkalmazásakor észrevettük, hogy két fényabszorpciós sávot különíthetünk el egymástól.



30. ábra: Az Ag_2CO_3 mintasorozatok: a.) röntgendiffraktogramja és b.) DR spektrumai¹⁰

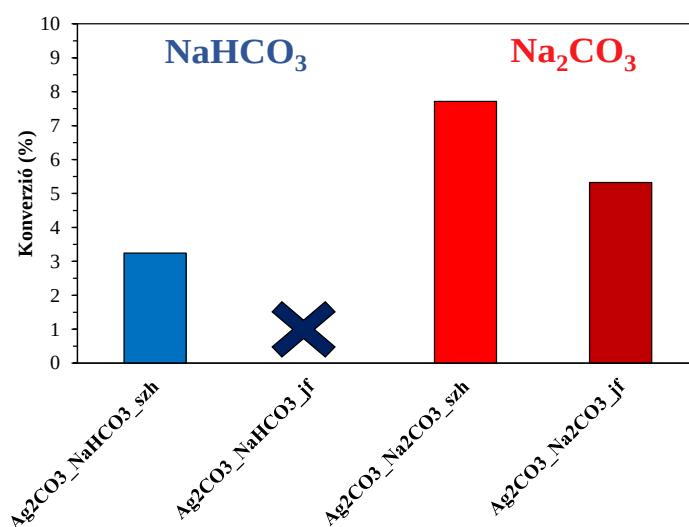
Tovább vizsgálva a mintákat a pásztázó elektronmikroszkópiás felvételeken elnyúltabb részecskéket figyeltünk meg, amelyek később rúddá alakulhatnak (**31. ábra**). A részecskék mérete függ az alkalmazott kiindulási anyagtól, viszont nem függ a szintézisek során alkalmazott hőmérséklettől.

¹⁰ A minták tiltotsáv-szélesség értékei a **16. függelékben** olvashatók.



31. ábra: Az Ag_2CO_3 mintasorozatok pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei és a hozzájuk tartozó részecskeméret eloszlás¹¹

A fotokatalizátorok aktivitásának vizsgálatára ebben az esetben is MO-ot használtunk, mint modellvegyületet és látható fényt, mint fényforrást. Ahogyan ez a **32. ábrán** is látható, a minták fotokatalitikus aktivitása csekély, viszont apró különbségeket fedeztük fel a használt karbonátforrás és az alkalmazott hőmérséklet függvényében. Ezek a különbségek a mérési hiba határán belül esnek.



32. ábra: Az Ag_2CO_3 mintasorozatok fotokatalitikus aktivitásának a vizsgálata MO bontásával 120 perc eltelte után¹²

A minták fotokatalitikus aktivitásainak vizsgálata után azok szerkezeti és optikai változásait követtük nyomon (**17. függelék**). A bontási tesztek végeztével a DR spektrumokban és röntgendiffraktogramokban egyaránt Ag-re utaló jeleket figyeltünk meg (előbbiben lokalizált felületi plazmon rezonancia sávok ($\lambda_{\text{max}} \approx 370 \text{ nm}$), utóbbiban pedig Ag-

¹¹ A minták átlagos részecskeméretei a **16. függelékben** olvashatók.

¹² A modellszennyezőként használt metilnarancs konverzió értékei a **16. függelékben** olvashatók.

re jellemző reflexiót fedeztünk fel ($2\theta \approx 38,1^\circ$). Továbbá, a DR spektrumok alapján elmondható, hogy a bontások végeztével az AgCl és AgBr mintacsoporthoz hasonlóan ezeknek a mintáknak is megváltozott a fényelnyelése (**17b. függelék**). A fenti vizsgálatok kimutatták, hogy az Ag_2CO_3 alacsony bontási hatásokkal és stabilitással rendelkezik így ezen anyag vizsgálatát nem folytattuk.

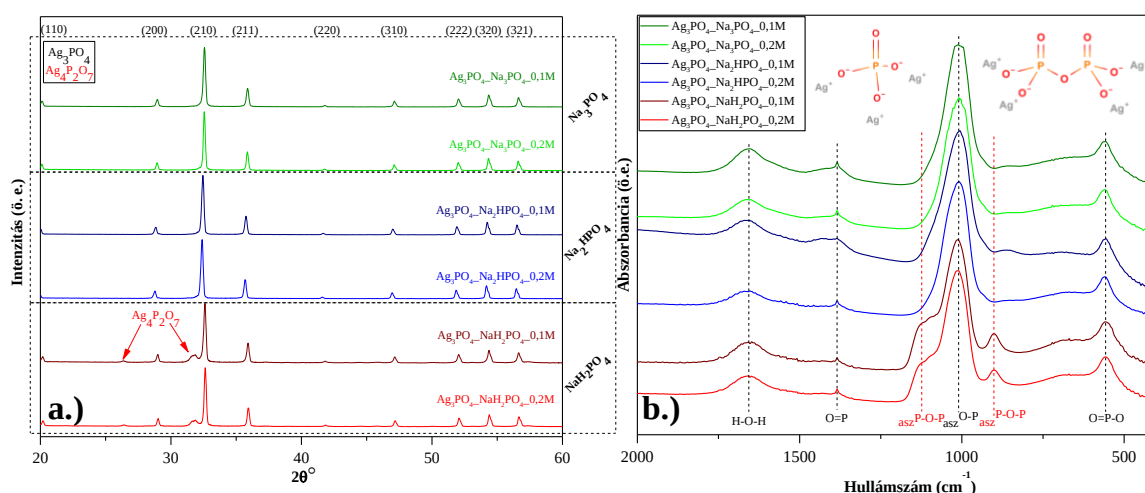
5.2.2. A foszfátforrásnak és koncentrációjának a hatása az Ag_3PO_4 tulajdonságaira

Az Ag_3PO_4 fotokatalizátorok előállításakor két paraméter együttes hatását vizsgáltuk: a különböző foszfátforrások és azok szintéziskor használt koncentrációjának remélt szinergikus hatását a minta fotokatalitikus aktivitására és stabilitására egyaránt.

A többi Ag-alapú vegyülethez hasonlóan vizsgáltuk a minták szerkezeti tulajdonságait (**33a. ábra**), ahol felhasználva a COD 00-151-0026 számú kártyát meghatároztuk az Ag_3PO_4 specifikus reflexióit ($2\theta \approx 20,1^\circ$; $\approx 28,8^\circ$; $\approx 32,5^\circ$; $\approx 35,8^\circ$; $\approx 41,7^\circ$; $\approx 47,1^\circ$; $\approx 52,0^\circ$; $\approx 54,3^\circ$; $\approx 56,6^\circ$), amelyek a következő Miller indexű kristálylapokhoz tartoznak: (110); (200); (210); (211) (220); (310); (220); (320) és (321). Egyik mintacsoportban sem észleltünk sem Ag-re, se egyéb Ag-alapú vegyületre jellemző reflexiókat (**33a. ábra**). Továbbá, felhasználva a Scherrer egyenletet (**8. egyenlet**) kiszámoltuk a minták primer krisztallit méreteit is, melyek 40-47 nm közé estek.

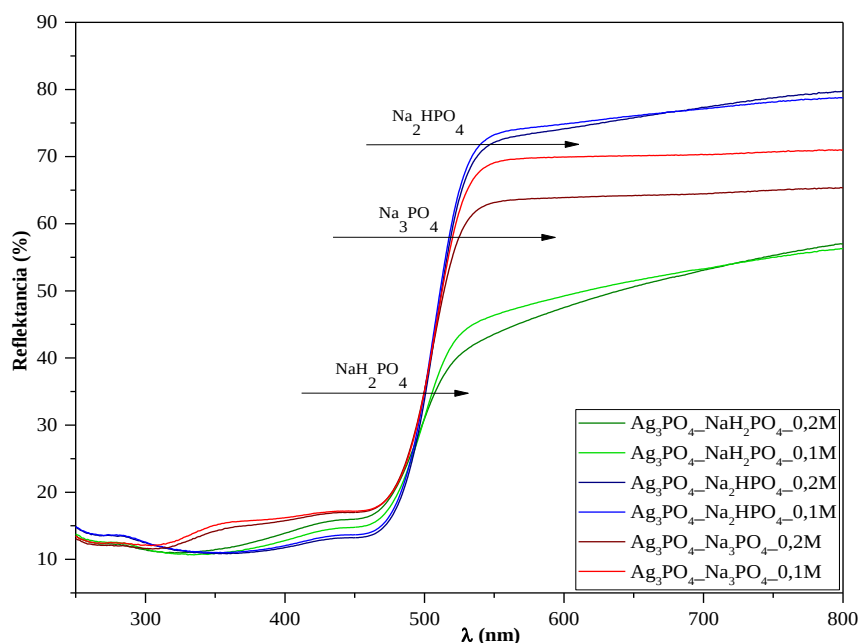
Ahogy az a röntgendiffraktogramokban is látható a NaH_2PO_4 foszfátforrásból előállított minták kis mennyiségben ugyan, de $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ot is tartalmaztak [178], aminek önmagában is lehet fotokatalitikus aktivitása, hasonlóan az AgBrO_3 -hoz. Az $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ jelenlétét IR mérésekkel is igazoltuk (**33b. ábra**). Az $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ abban különbözik az Ag_3PO_4 -tól, hogy előbbiben egy P-O-P kötés is található. Ezeket a P-O-P rezgéseket $\approx 902\text{ cm}^{-1}$ -nél és $\approx 1116\text{ cm}^{-1}$ -nél detektáltuk. Továbbá, a tipikus O-H rezonancia sáv mellett, foszfát csoportokra jellemző sávokat is találtunk: O=P-O ($\approx 554\text{ cm}^{-1}$); aszimmetrikus O-P ($\approx 1007\text{ cm}^{-1}$) és O=P ($\approx 1389\text{ cm}^{-1}$) (**33b. ábra**).

A **34 ábrán** látható DR spektrumokban Ag-re jellemző lokalizált felületi plazmon rezonancia sávot nem fedeztünk fel. A különböző foszfátforrással készített minták eltérő mértékű reflektanciája a következő sorrendben csökken $\text{Na}_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_3\text{PO}_4 > \text{NaH}_2\text{PO}_4$ és ez független az alkalmazott prekursor koncentrációjától. Továbbá, meghatároztuk a minták tiltotsáv-szélesség értékeit és a DR spektrumok elsőrendű deriváltjainak a maximumait (**18. függelék**).



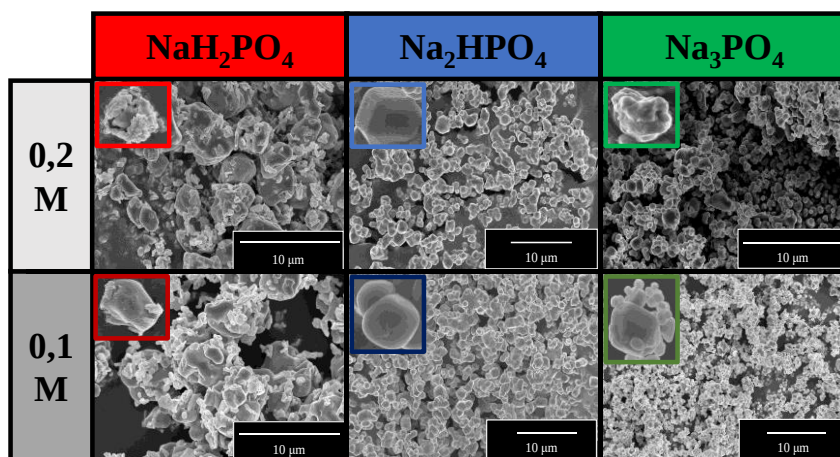
33. ábra: Az ezüst-foszfát mintasorozat: a.) röntgendiffraktogramjai és b.) IR spektrumai

Mint ahogyan a DR spektrumok esetében észleltük, a minták közel megegyező abszorpciós küszöbvel rendelkeznek, ezért nem meglepő, hogy a tiltotsáv-szélességeik is közeliak (2,22-2,34 eV; **18. függelék**). Ezért kiszámoltuk azok elsőrendű deriváltjainak értékeit. Az abszorpciós maximumok helye ebben az esetben is közel megegyező volt (≈ 498 -507 nm; **18. függelék**), és minden esetben csak egy csúcsot tartalmaztak, vagyis a vártakkal ellentétben nincs elnyelése az $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -nak.



34. ábra: Az Ag_3PO_4 mintasorozat DR spektrumai különböző foszfátforrást (Na_3PO_4 ; Na_2HPO_4 és NaH_2PO_4) és koncentrációt alkalmazva (0,2 M és 0,1 M)

Ahogy az a SEM felvételekről meghatározható (**35. ábra**), a minták nem tartalmaztak egységes alakú részecskéket. Az $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ mintákban megfigyelhetők nagy aggregátumok és kis részecskék is. A Na_2HPO_4 és a Na_3PO_4 foszfátforrással készített mintákban a részecskeméret-eloszlás szűkebb volt, továbbá az átlagos részecskeméret függött az alkalmazott foszfátforrástól (**19. függelék**) hiszen a Na_3PO_4 kisebb részecskéket eredményezett, mint a Na_2HPO_4 .



35. ábra: Az Ag_3PO_4 mintasorozat pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei¹³

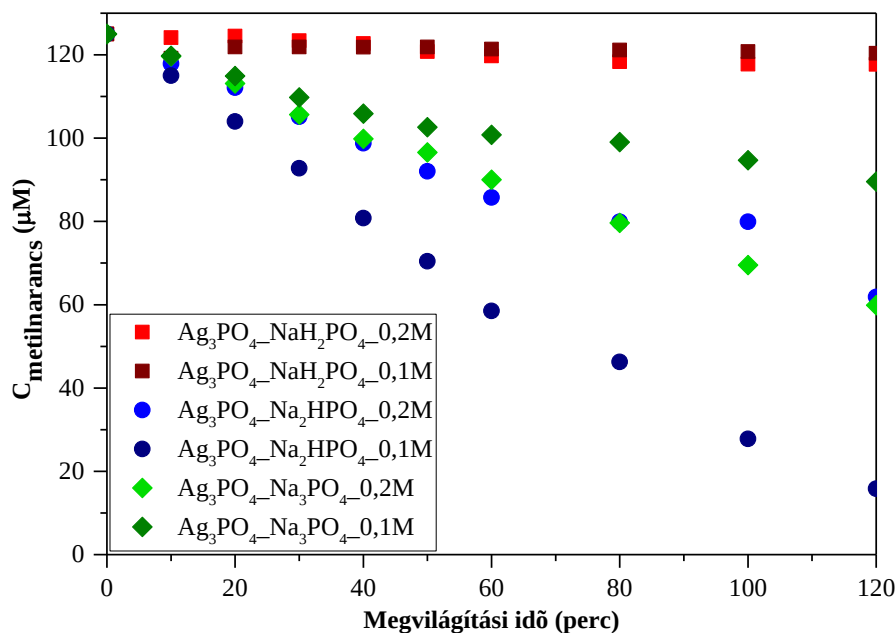
A minták fotokatalitikus teljesítményét megvizsgálva azt vettük észre, hogy az $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -ot tartalmazó minták alacsony aktivitást mutattak (**36. ábra**), ami ellentétes az irodalmi adatokkal [178], hiszen az $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ anyagot sikerrel alkalmazták már fotokatalizátorként.

Az $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ mintasorozat magas bontási hatásfokkal rendelkezett, ami betudható a minták poliéderez szerkezetének (**35. ábra**).

Mivel az ezüst-halogenidek esetében tapasztaltuk, hogy a poliéderez szerkezet magas hatásfokot eredményez, kijelenthető, hogy ez az észrevétel több ezüst tartalmú anyagra is érvényes.

Az $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4$ megegyező vagy alacsonyabb hatásfokot eredményezett, mint az $\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ mintasorozat, hiszen ezek a részecskék rendelkeztek a legalacsonyabb átlagos részecskemérettel (**18. függelék**), ugyanakkor ezek a részecskék nem voltak poliéderezek (**35. ábra**).

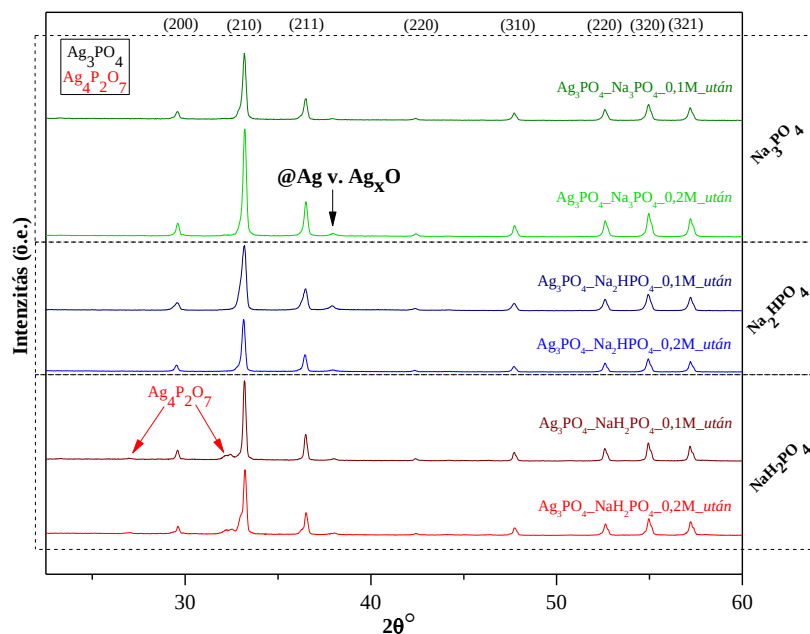
¹³ A minták átlagos részecskeméreteinek értékei a **18. függelékben** és azok hisztogramjai pedig a **19. függelékben** találhatók.



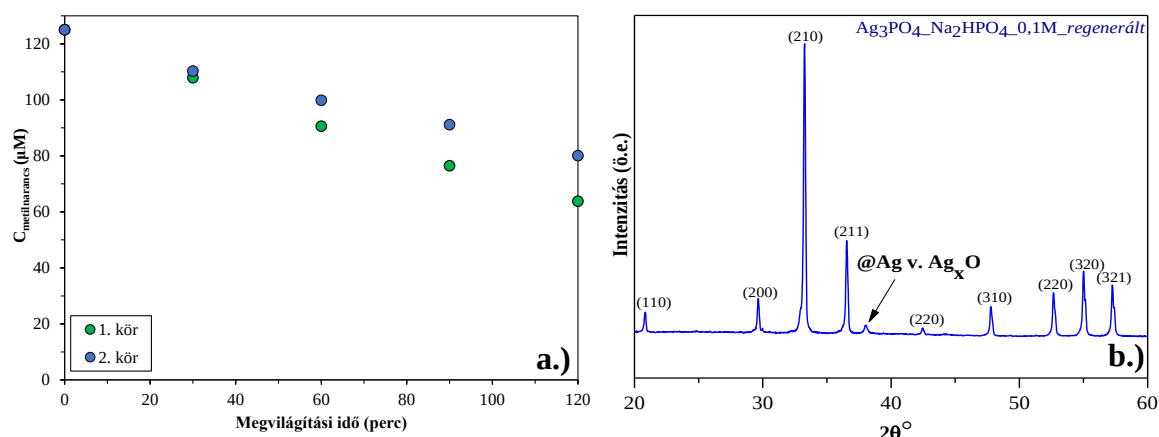
36. ábra: Az Ag₃PO₄ fotokatalizátor aktivitásának vizsgálata metilnarancs bontása során látható fény megvilágítás mellett 120 perc eltelte után

Az eddig vizsgált mintasorozatok esetében tapasztalt gyenge stabilitást alapul véve, feltételezhető volt az Ag vagy Ag₂O nanorészecskék megjelenése a fotokatalizátorok felületén. Jelenlétüket röntgendiffraktogramok felvételével sikerült igazolni (**37. ábra**). Mivel Ag vagy Ag₂O nanorészecskék jelentek meg a mintasorozatok felületén, ezért félő volt, hogy a dolgozatban tárgyalt többi Ag-alapú vegyülethez hasonlóan, ezeknek a mintáknak is megváltozott az optikai tulajdonsága, ezáltal csökkentve stabilitásukat és újrafelhasználhatóságukat. Az AgBr esetén használt regenerált fotokatalizátor módszert (**22a-b. ábra**) alkalmaztuk az Ag₃PO₄-Na₂HPO₄_0,1M minta esetében is, hogy megvizsgáljuk a fotokatalizátor élettartamát.

A tesztek elvégzése után azt tapasztaltuk, hogy az Ag₃PO₄-Na₂HPO₄_0,1M minta mindemellett (**38a. ábra**), hogy mutatott aktivitás csökkenést, az még kisebb mértékű az AgBr esetében tapasztaltaknál. Továbbá a felületére kivált Ag/Ag_xO réteg (**38b. ábra**) csekélyebb deaktiváló hatást mutatott.



37. ábra: Az Ag_3PO_4 röntgendiffraktogramjai a fotokatalitikus bontások után



38. ábra: Az $\text{Ag}_3\text{PO}_4_{\text{Na}_2\text{HPO}_4_{0,1\text{M}}}$ minta újrafelhasználhatósága: a.) fotokatalitikus tesztek (I. – zöld, II. -kék szimbólumok) és b.) a minta röntgendiffraktogramja a második lépést követően

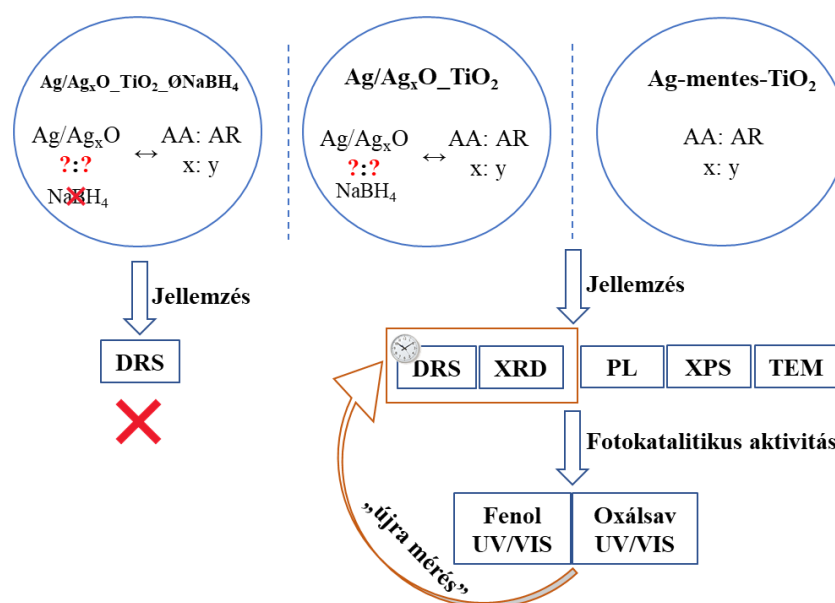
Általános észrevételek az ezüst oxosavakkal alkotott sóival kapcsolatban:

Az Ag_3PO_4 ígéretesebb fotokatalizátor, mint az Ag_2CO_3 , hiszen az utóbbi, mindamellett, hogy alacsony hatásfokkal rendelkezik, megkérdőjelezhető a stabilitása. Ezzel szemben az Ag_3PO_4 magas hatásfokkal bontja a modellszennyezőt, és jelentősen stabilabb az Ag_2CO_3 -nál. Továbbá, az Ag_3PO_4 a felületére kivált $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O}$ nanorészecske megjelenése ellenére is újrafelhasználható.

5.3. Ag/Ag_xO kialakulása a TiO₂ kristályfázisának függvényében

Eddigi tapasztalataink alapján megállapítható, hogy az Ag₃PO₄ fotokatalizátoron kívül a vizsgált Ag-alapú vegyületek stabilitása nem ideális azok önálló alkalmazására. Az Ag-alapú vegyület kompozitba vitele TiO₂ akár megnövelheti annak stabilitását.

Bár Ag_xO-ok önmagukban is fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkeznek, azok stabilitására hatással lehet a TiO₂ jelenléte. Előzetes kutatásaink [39] alapján bebizonyosodott, hogy a TiO₂ kristályfázisa hatással van az Ag/Ag_xO keletkezésére: az anatázt tartalmazó minták AgO nanorészecskék keletkezését segítették, ugyanakkor a rutil kristályfázis jelenléte Ag nanorészecskék kiválását eredményezte. Az Evonik Aeroxide® P25, amely 11% rutilt és 89% anatázt tartalmaz, mind AgO, mind Ag nanorészecskéket eredményezett a leválasztás során. Ezért célunk volt, hogy meghatározott kristályfázis összetételű TiO₂ kompozitot alakítsunk ki, ezáltal szabályozva az Ag/Ag_xO arányát. Jelen alfejezetben bemutatott kutatás menetét a **39. ábrán** összegeztem.



39. ábra: Az Ag-TiO₂ és Ag-mentes kompozitok kutatásának menete

Már az előállítás során azt tapasztaltuk, hogy az AgNO₃ oldat hozzáadására a kompozit szuszpenziója fehérből szürkévé változott, erősödő színárnyalattal a növekvő rutil tartalommal párhuzamosan, vagyis feltételezhetően a TiO₂ felületén spontán módon alakul ki ezüst tartalmú vegyület. Ezért két mintasorozatot állítottunk elő (**40a-b. ábra**):

a.) redukálószer nem tartalmazó sorozat (ØNaBH₄)

Az így kialakult részecskék lokalizált felületi plazmon rezonancia sávjai a 469-494 nm hullámhossz tartományban (**40c. ábra**) helyezkednek el, és kijelenthető, hogy a TiO₂ kristályfázisa nincs hatással az Ag LSPR sávjainak lokalizált helyére. Az Ag/AgO-

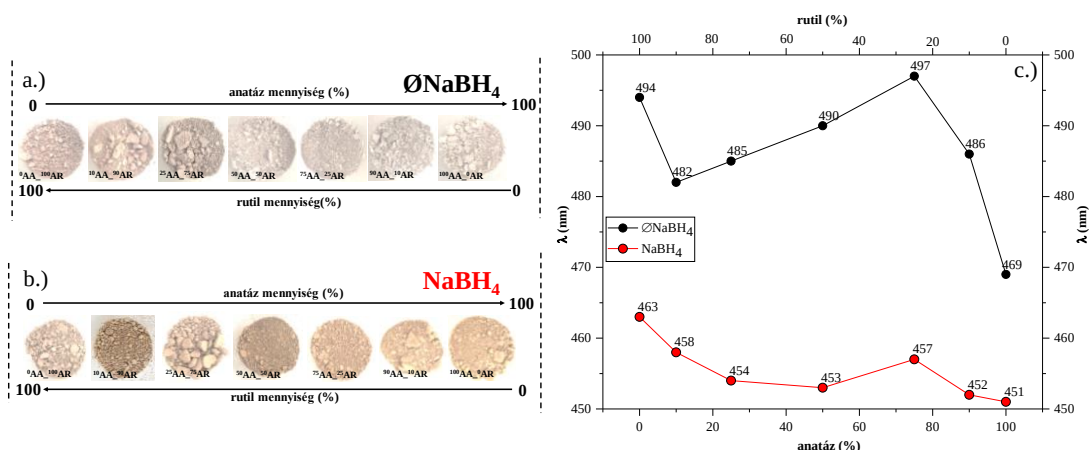
$^{75}\text{AA}_{-}^{25}\text{AR}_{-}\text{ØNaBH}_4$ minta, amely a legnagyobb hullámhosszúságú lokalizált felületi plazmon rezonancia sávval rendelkezett. A fotokatalizátor színe pedig a NaCl hozzáadásával változott krémes sárgára (**40a. ábra**).

b.) redukálószer alkalmazásával készült sorozat (NaBH_4)

A redukálószer hozzáadásával a szuszpenzió színe sötét krémszínűvé vált (**40b. ábra**), amely tónusa enyhült a NaCl hozzáadásával. A szín tónus változás az Ag nanorészecskék esetleges aggregációjának visszaszorításával hozható kapcsolatba. Ezen mintacsoportban a LSPR sávok alacsonyabb hullámhossz tartománynál helyezkednek el (451-463 nm; **40c. ábra**).

Az általunk mért LSPR sávok magasabb hullámhosszon jelennek meg, mint amit az Ag nanorészecskéktől várnánk. Az eltolódás oka a TiO_2 magas törésmutatójában rejlik [179].

Mindkét mintasorozatban (**40a-b. ábra**) szemmel láthatólag a rutil tartalom növekedésével erősödött a minta színének tónusa. Tehát kijelenthetjük, hogy az ezüst és/vagy ezüst-oxid kialakulása függ a TiO_2 kristályfázisától.



40. ábra: A kompozitok színskálája: a.) redukálószer hozzáadása nélkül (ØNaBH_4) és b.) redukálószer hozzáadásával (NaBH_4); c.) lokalizált felületi plazmon rezonancia minimumának változása az alkalmazott TiO_2 kompozitok függvényében¹⁴

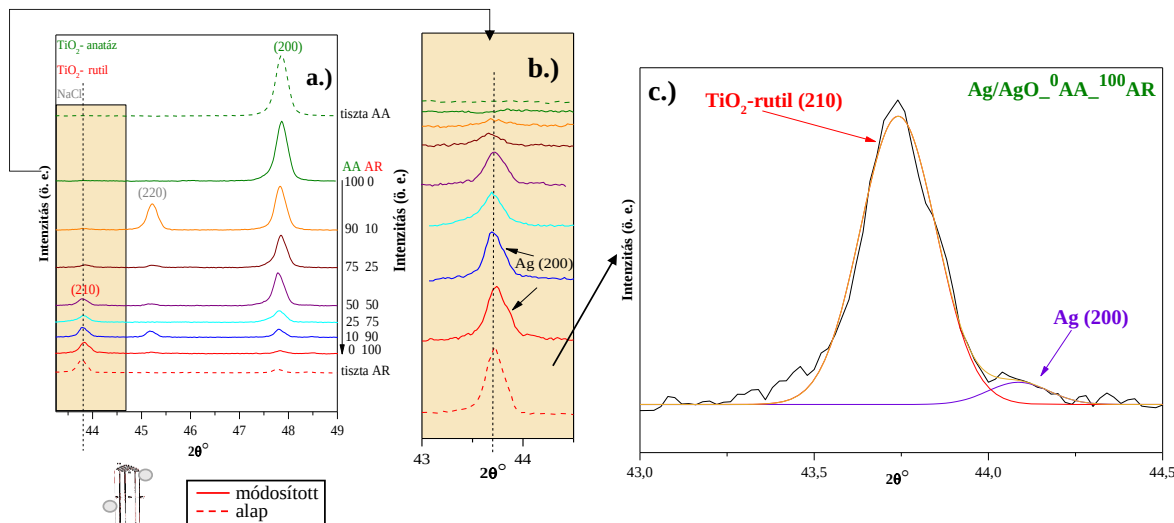
A felületen keletkezett nanorészecskék minőségének meghatározására és a kereskedelmi TiO_2 kompozitok kristályfázis átalakulásának kizárása céljából porröntgen diffrakciót alkalmaztunk. Az anatáz és rutil kristályfázisok azonosítására a JCPDS 21-1272 és JCPDS 21-1276 diffrakciós kártyákat használtuk (**20. függelék**), amíg az ezüst alapú

¹⁴ A minták LSPR sávjainak minimum pontjait a **21. függelékben** összegeztem.

nanorészecskék esetében: AgO (JCPDS 84-1108), Ag₂O (JCPDS-75-1532) és Ag (JCPDS 04-0783) kártyákat alkalmaztuk.

A kereskedelmi katalizátor kompozitok nem szenvedtek semmilyen kristályfázis változást, sem a mechanikai keverés (20. függelék), sem pedig az Ag leválasztás során. Annak ellenére, hogy a szintézisekor színváltozást tapasztaltunk (Ag/AgO-AA_AR) a felvett röntgendiffraktogramokban nem találtunk sem AgO-ra, sem pedig Ag₂O-ra jellemző reflexiókat (41a. ábra), amelynek oka lehet az alacsony (0,8 m/m%-os) nemesfém tartalom, amely a műszer kimutathatósági határa alá esik.

Ezzel szemben az Ag/AgO-⁰⁰AA-¹⁰⁰AR minta esetében az Ag nanorészecskére jellemző (200)-as kristálylapokhoz tartozó reflexió a TiO₂ (210)-es kristálylapokhoz tartozó rutil reflexióján (41b. ábra) egy vállként jelenik meg (TiO₂: 43,73°(2θ) és Ag: 44,08° (2θ)). Mivel a két anyag reflexiója egymásra tevődik, ezért a kapott diffraktogramot felbontottuk (41c. ábra). A mintasorozatban azt vettük észre, hogy a rutil mennyiségének csökkenésével csökken az Ag nanorészecskére jellemző reflexió intenzitása, amely elérve az Ag/AgO-¹⁰⁰AA-⁰AR mintát teljesen eltűnik. Vagyis valószínűsíthetjük, hogy a rutil kristályfázis felelős az Ag nanorészecskék kialakulásáért, ahogyan azt Quesada-Cabrera és munkatársai [180] is megfigyelték.

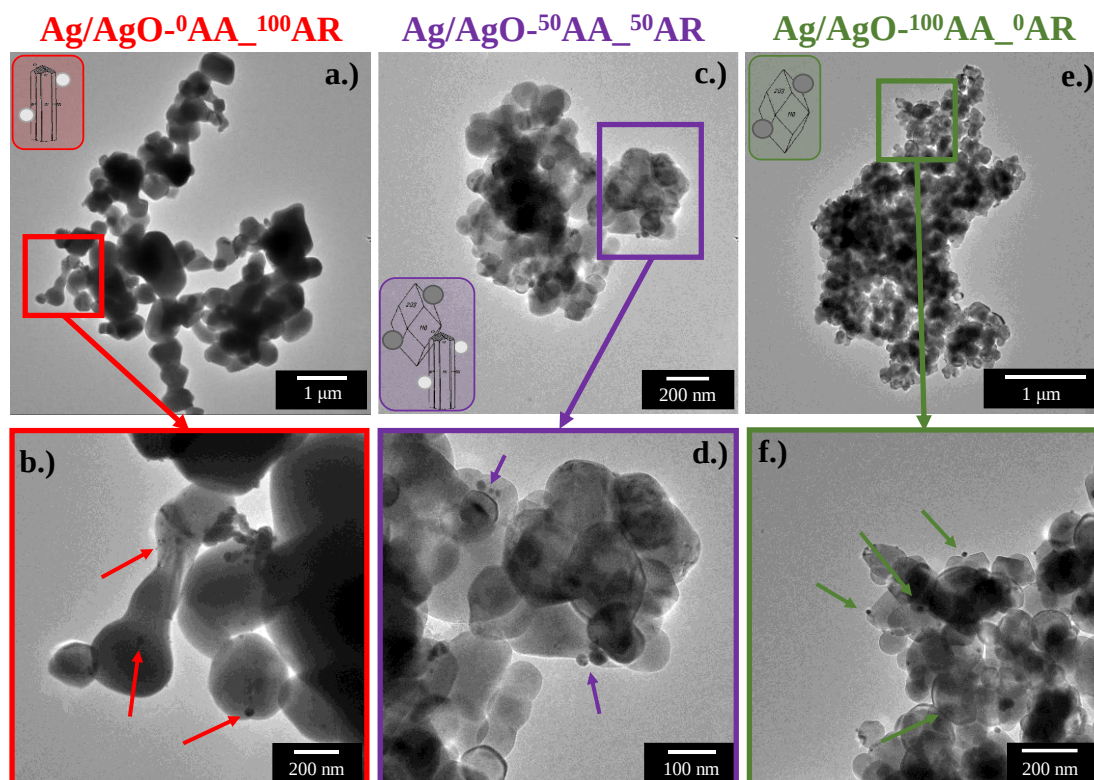


41. ábra: Az Ag/AgO-AA-AR minták szerkezeti vizsgálatai: a) teljes röntgendiffraktogramok; b.) átlapoló rutil (210) és Ag (200) reflexiók és c.) ennek felbontott röntgendiffraktogramja az Ag/AgO-⁰AA-¹⁰⁰AR minta esetében

Feltételezéseink szerint, mivel az Ag nanorészecskék lokalizált felületi plazmon rezonancia sávjai vörös eltolódást szenvednek (kivéve az Ag/AgO-⁷⁵AA-²⁵AR minta) a rutil tartalom növekedésével, a keletkező Ag nanorészecskék átalakulnak Ag_xO (AgO, Ag₂O)

nanorészecskévé vagy aggregálódnak. Mivel ilyen részecskék jelenlétére semmiféle bizonyítékot nem találtunk a röntgendiffraktogramokban, ezért úgy véljük, hogy azok amorf fázisban vannak jelen a mintában.

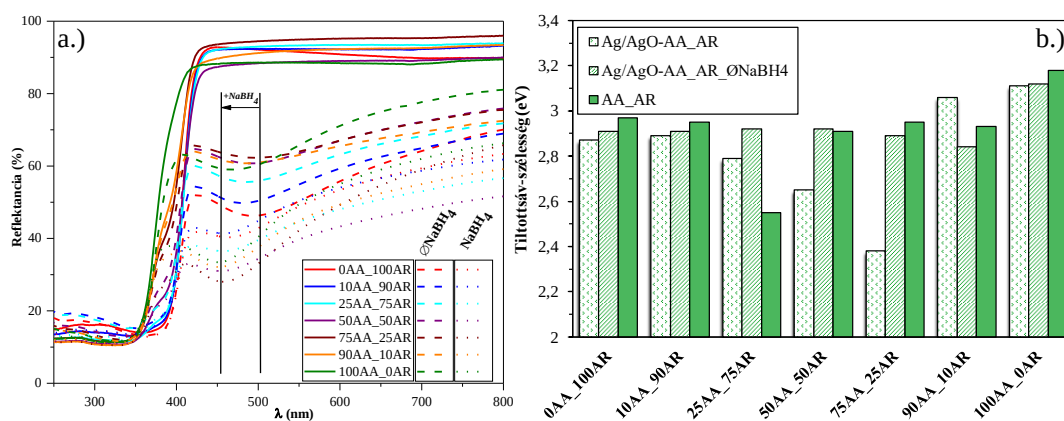
TEM segítségével (**42. ábra**) tovább vizsgáltuk az Ag-tartalmú nanorészecskék természetét és a TiO₂ kereskedelmi katalizátorok morfológiáját: az AA részecskék 80-100 nm-esek, míg az AR részecskéi 100-150 nm-esek voltak. Az Ag/AgO-⁰AA-¹⁰⁰AR minta esetében 5-10 nm részecskék (**42a-b. ábra**) jelentek meg, és a XRD eredményekre alapozva (**41b-c. ábra**) valószínűsíthetjük, hogy ezek a részecskék Ag nanorészecskék. Az Ag/AgO-⁵⁰AA-⁵⁰AR minta (**42c-d. ábra**) esetében az említett 5-10 nm-es részecskék mellett 15-20 nm-es részecskék is megfigyelhetők, amelyek gömb alakúak voltak, és nincs összenőtt szerkezetük, tehát azok vélhetőleg nem az 5-10 nm részecskékből aggregálódtak. Hasonlóképpen 15-20 nm-es részecskék (**42e-f. ábra**) jelentek meg a TiO₂ felületén az Ag/AgO-¹⁰⁰AA-⁰AR minta esetében is. Mivel ezek külön álló részecskék, feltételezésünk szerint ezek átkristályosodott Ag_xO nanorészecskék [39, 181].



42. ábra: TEM felvételek: a-b.) Ag/AgO-⁰AA-¹⁰⁰AR; c-d.) Ag/AgO-⁵⁰AA-⁵⁰AR és e-f.) Ag/AgO-¹⁰⁰AA-⁰AR minták esetében

Ahogy az a **43. ábrán** is megfigyelhető, a fém-alapú részecskék hatással vannak a TiO₂ fényabszorpciós tulajdonságaira. Az Ag-mentes kompozitok (^xAA-^yAR) tiltottsáv-

szélesség értékei 2,91-3,18 eV között helyezkednek el. Az $\text{Ag}/\text{AgO-}^x\text{AA}_y\text{AR}_z\text{NaBH}_4$ minták majdnem minden esetben közel megegyező tiltotsáv-szélesség értékekkel rendelkeztek (2,84-3,12 eV; **43b. ábra**, **21. függelék**), mint az Ag-mentes párjuk. Egy kivétel mutatkozott csak, a $^{25}\text{AA}_{75}\text{AR}$ minta (2,55 eV, **43b. ábra**; **21. függelék**), amelynek alacsonyabb a tiltotsáv-szélessége, mint az Ag-öt tartalmazó párjainak. A NaBH_4 -del redukált minták alacsonyabb tiltotsáv-szélességgel rendelkeznek (2,65-3,11 eV; **43b. ábra**; **21. függelék**; kivétel: $\text{Ag}/\text{AgO-}^{25}\text{AA}_{75}\text{AR}$ és $\text{Ag}/\text{AgO-}^{90}\text{AA}_{10}\text{AR}$), mint a kereskedelmi kompozitok, hasonlóan azokhoz a szintézisekhez, amelyekhez nem használtuk redukálószer. Tehát az Ag nanorészecskék leválasztása módosítja a TiO_2 fényelnyelését. A módosítás olyannyira sikeresnek mondható, hogy az $\text{Ag}/\text{AgO-}^{75}\text{AA}_{25}\text{AR}$ (2,38 eV, **43b. ábra**; **21. függelék**) közel 0,5 eV-tal keskenyebb tiltotsáv-szélesség értékkel rendelkezik, mint az Ag-mentes kompozit ($^{75}\text{AA}_{25}\text{AR}$; 2,95 eV, **43b. ábra**; **21. függelék**). Ahogyan az AA/AR arány növekszik, két különálló abszorpciós elnyelési sávot detektálhatunk, ezért a meghatározott indirekt tiltotsáv-szélesség értékek a két kristályfázis súlyozott átlagát eredményeznék, viszont sok esetben ezen érték alatt találhatóak (**22. függelék**). Az elért keskenyebb tiltotsáv-szélesség értékek az egymás közötti elektron átvitelnek tulajdoníthatók. Ezért a továbbiakban a DR spektrumok elsőrendű deriváltjaiból (**21. függelék** és **22d-f. függelék**) kapott rutil és anatáz sávokkal foglalkoztunk (**44. ábra**).

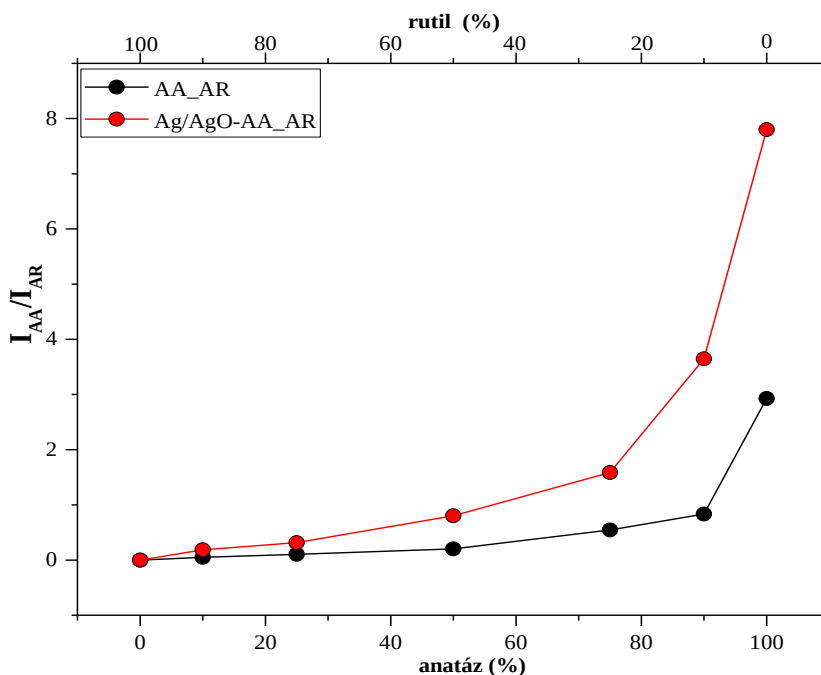


43. ábra: Az $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O-AA}_y\text{AR}_z$; $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O-AA}_y\text{AR}_z\text{NaBH}_4$ és AA_yAR_z mintasorozatok: a.) DR spektrumok és b.) indirekt tiltotsáv-szélesség értékek az alap és a módosított TiO_2 katalizátorok esetén¹⁵

Meghatároztuk a két sáv intenzitás arányát ($I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$). Az anatáz mennyiségének növekedésével, a kapott $I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$ arány növekszik tiszta kereskedelmi katalizátor kompozitok

¹⁵ A minták indirekt tiltotsáv-szélesség értékeit a **21. függelékben** összegeztem.

($^x\text{AA}_y\text{AR}$) esetében kisebb mértékben, mint a módosítottak esetében ($\text{Ag}/\text{AgO}-^x\text{AA}_y\text{AR}$). Az $I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$ arány növekedése abból adódhat, hogy az anatóz sokkal több töltést képes generálni. Ideális esetben a $^{100}\text{AA}_0\text{AR}$ minta $I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$ aránya végtelen kellene legyen, de köztudott, hogy bár minimálisan, de az *Aldrich anatóz* tartalmaz kis mennyiségű rutil kristályfázist is (**22f. függelék**). Mindazonáltal fontos megemlíteni, hogyha a két kristályfázis között az elektron átvitel tökéletes lenne, akkor az intenzitás arányok megegyeznének a kompozitban jelen levő AA és AR tömegarányával.



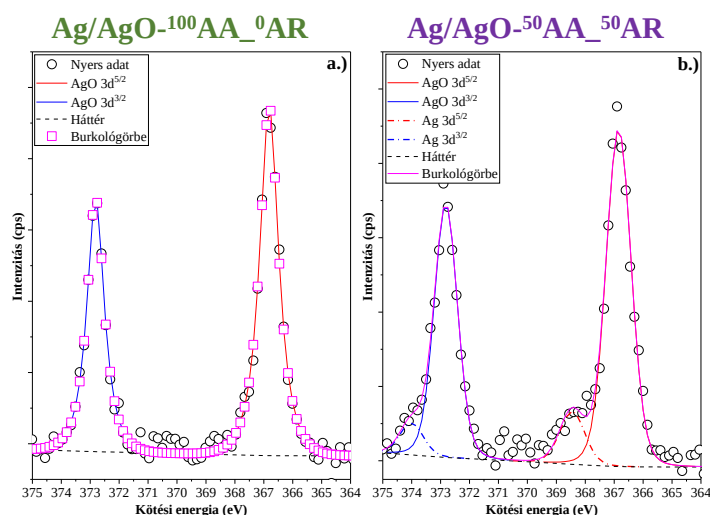
44. ábra: Az $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O}$ kialakulásának hatása az anatóz/rutil elektronsáv szerkezeten belüli elektronátmenet arányára a minták DR spektrumának elsőrendű deriváltjait figyelembe véve¹⁶

A módosított minták ($\text{Ag}/\text{AgO}-^x\text{AA}_y\text{AR}$) elsőrendű deriváltjainak maximumának relatív intenzitása magasabb értéket vesz fel, mint az Ag-mentes kompozitok esetében (amely akár elérheti a 80 %-os intenzitás arány növekedést is ($\text{Ag}/\text{AgO}-^{100}\text{AA}_0\text{AR}$)). A magasabb rutil tartalmú minták esetében a vizsgált intenzitás arányok kicsik voltak, amelyekből következtethető, hogy az Ag nanorészecske a rutil vezetési sávjától elektronokat kaphat. Tehát az Ag nanorészecskének a rutil felületén kell elhelyezkednie, másképp ez az elektronátmenet nem történhetne meg. Abban az esetben, ha ez az Ag nanorészecske nem alakulna át Ag_xO -dá, akkor az $I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$ arány lineáris tendenciát mutatna.

¹⁶ Az $I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$ értékeit a **21. függelékben** összegeztem.

Ugyanakkor elérve az $\text{Ag}/\text{AgO}^{-75}\text{AA}_{-25}\text{AR}$ mintát, az intenzitás arány értéke hirtelen megnő. Mivel semmilyen más anyag keletkezését nem figyeltük meg a röntgendiffraktogramokban (**41. ábra**), ezért az újonnan kialakult anyagok amorf állapotban lehetnek. Továbbá, az Ag könnyen átalakul Ag_xO -dá, ezért feltételezésünk szerint ebben az esetben is ez történik. Ezért valószínűsíthető az $I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$ arányok alapján, hogy a rutil és anatáz kristályfázisok hatással vannak az $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O}$ kialakulására.

Az eddig megszerzett eredmények alapján egyértelmű volt, hogy az anyagok felületén különböző oxidációs állapotban lehet jelen Ag. Illetve azt is megállapítottuk, hogy az anatáz-rutil arányának módosulásával a keletkező Ag spécieszek is változnak. Ezért, hogy meghatározzuk az Ag különböző oxidációs állapotait, XPS méréseket végeztünk (**45. ábra**). Az Ag3d XPS spektrumait vettük fel 4 kiválasztott minta esetében ($\text{Ag}/\text{AgO}^{-100}\text{AA}_0\text{AR}$, $\text{Ag}/\text{AgO}^{-75}\text{AA}_{-25}\text{AR}$, $\text{Ag}/\text{AgO}^{-50}\text{AA}_{-50}\text{AR}$ és $\text{Ag}/\text{AgO}^{-0}\text{AA}_{-100}\text{AR}$; amelyekből csak kettő kerül bemutatásra a **45. ábrán**). Az $\text{Ag}/\text{AgO}^{-100}\text{AA}_0\text{AR}$ minta esetén (**45a. ábra**) a $d^{5/2}$ és $d^{3/2}$ spektrum alatt csak egyetlen csúcs volt megfigyelhető – 366,8 eV-nál ($3d^{5/2}$) és 372,8 eV-nál ($3d^{3/2}$) – ami egyértelműen az AgO jelenlétére utal [182]. Tehát kijelenthető, hogy az eddig feltételezett ezüst spéciesz az AgO. A következő vizsgált minta az $\text{Ag}/\text{AgO}^{-50}\text{AA}_{-50}\text{AR}$ (**45b. ábra**) volt. Ebben az esetben egyértelműen látható az Ag-re jellemző csúcs (368,4 eV és 374,0 eV [173]).



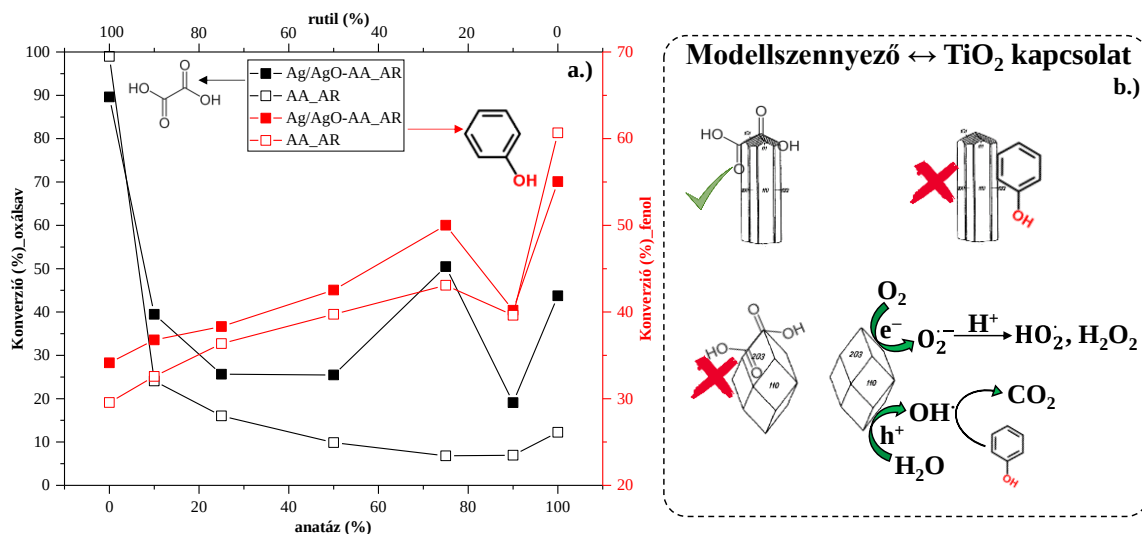
45. ábra: Ag3d XPS spektrumok: a.) $\text{Ag}/\text{AgO}^{-100}\text{AA}_0\text{AR}$ és b.) $\text{Ag}/\text{AgO}^{-50}\text{AA}_{-50}\text{AR}$, az Ag és AgO jelenlétének meghatározására

Meghatároztuk, hogy a minta 12,7% Ag-öt tartalmazott, a többi pedig az előbb említett AgO volt. A rutil tartalom növekedésével, az Ag tartalom is párhuzamosan nőtt (0% - $\text{Ag}/\text{AgO}^{-100}\text{AA}_0\text{AR}$, 7,2% - $\text{Ag}/\text{AgO}^{-75}\text{AA}_{-25}\text{AR}$, 12,7% - $\text{Ag}/\text{AgO}^{-50}\text{AA}_{-50}\text{AR}$ és 15,1%

- Ag/AgO-⁰AA-¹⁰⁰AR). Mivel az Ag könnyen oxidálódik, ezért kísérleti meghatározása nehézkes. Mindemellett azt vettük észre, hogy a rutilt tartalmazó minták esetében Ag₂O-ra jellemző csúcsokat fedeztünk fel (367,7 eV és 373,8 eV [183]), ami nem meglepő a magas Ag tartalom miatt, mivel az könnyen átalakul Ag₂O-dá.

A TiO₂ fotokatalitikus tulajdonságának a vizsgálatára oxálsavat (5 mM) és fenolt (0,5 mM) alkalmaztunk, mint modellvegyület. Eltérően a többi Ag-alapú vegyülettől, ebben az esetben UV fénnel világítottuk meg a rendszert, mivel a TiO₂ könnyebben gerjeszthető ilyen körülmények között.

A ⁰AA-¹⁰⁰AR minta bontotta el a legnagyobb hatékonysággal az oxálsavat, amíg az ¹⁰⁰AA-⁰AR minta a fenolt (**46a. ábra**). Az előzőekben említett két Ag-mentes minta bár aktívabbnak bizonyult, azok keverékei nem bizonyultak hatékonyabbnak, mint a módosított párjaik. Modellvegyülettől függetlenül az Ag/AgO-⁷⁵AA-²⁵AR minta kiemelkedő hatékonyságú volt, ami nem meglepő, hiszen a 457 nm-es lokalizált felületi plazmon rezonancia sáv minimuma is kiemelkedőnek mutatkozott (amely kiugró értéknek számított a LSPR sáv minimumok között is; **40. ábra**), illetve ez a minta rendelkezik a legkeskenyebb tiltotsáv-szélesség értékkel (2,38 eV, **43b. ábra**).



46. ábra: Fotokatalitikus vizsgálatok az Ag/AgO-TiO₂ kompozitokon: a.) az oxálsav (fekete) és fenol (piros) konverzió értékei az Ag-mentes (üres kocka) és Ag/AgO (teli kocka) nanorészecskékkel módosított minták esetében; b.) modellszennyező és TiO₂ kapcsolata¹⁷

¹⁷ Az oxálsav és fenol konverzió értékei a **21. függelékben** összegeztem.

Mivel az anatáz fotoaktívabb, mint a rutil, általánosságban az anatáz-rutil kompozitok fotokatalitikus bontási hatékonyságának növekedése várható az anatáz tartalom növekedésével. A fenolbontás esetén ezt is tapasztaltuk, azonban az oxálsavbontásban ellenkező trendet mértünk. A látszólagos ellentmondás feloldása (**46b. ábra**) az lehet, hogy a TiO_2 felületére könnyebben adszorbeálódik az oxálsav, mint a fenol. A két TiO_2 kristályfázisa közül a rutil nagyobb hatékonysággal adszorbeálja az oxálsavat, mint az anatáz [11]. A kompozit rutil tartalmának növekedésével csökken a fenolbontási aktivitás, és az $^{100}\text{AA}_{-100}\text{AR}$ rendelkezik a legkisebb hatékonysággal, aminek a rutil kisebb fotoaktivitása mellett az is oka lehet (**46b. ábra**), hogy (i) a fenol gyengébben adszorbeálódik a rutil felületén, mint az anatáz felületén és (ii) a rutil könnyebben adszorbeálja a fenol esetén keletkező köztiterméket és azok bontása lesz a kedvezményezett (és a fenol bontása visszaszorul – 29,5 %; **21. függelék**). Ezzel szemben az anatáz tartalmú minták esetében a fenol bontása a kedvezményezett, mert a köztitermékek kevésbé adszorbeálódnak a felületre/a felületen, tehát könnyebben végbe mehet a gyökképződés [39]. Ezért a következőkben szeretném bemutatni azokat az elektron átmeneti mechanizmusokat, amelyeket jelen mintasorozat során feltételeztünk (**47. ábra**).

(i) biner (*ezüst és rutil*) kompozit (**47a. ábra**): $\text{Ag}/\text{AgO}-^{100}\text{AA}_{-100}\text{AR}$ minta esetén az elektronátmenet a rutil és az Ag nanorészecske között játszódik le [184]. Fontos megjegyezni, hogy az XPS mérések során Ag_2O megjelenését figyeltük, meg, amely akár a mérés során is kialakulhatott.

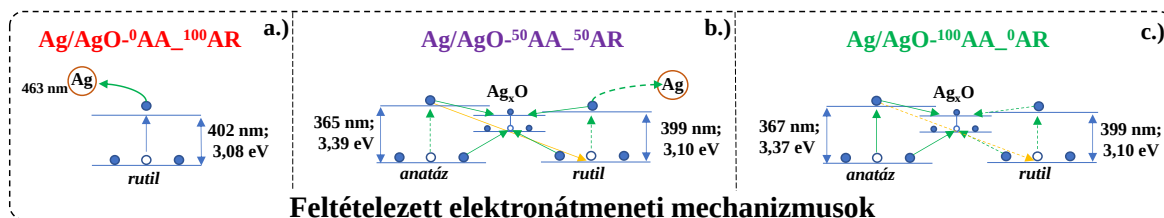
(ii) tercier (*ezüst-oxid, anatáz, rutil*) kompozit (**47b. ábra**): $\text{Ag}/\text{AgO}-^{100}\text{AA}_{-0}\text{AR}$ minta esetén az anatáz és AgO között végbemenő elektronátmenet a kedvezményezett az anatáz-rutil közöttivel szemben, mivel a rutil mennyisége ebben az esetben még igen csekély.

(iii) kvaterner (*ezüst, ezüst-oxid, anatáz, rutil*) kompozit (**47c. ábra**): $\text{Ag}/\text{AgO}-^{50}\text{AA}_{-50}\text{AR}$ minta esetén egyaránt végbe mehet elektronátmenet az AgO-AA (mint az ii. pontban) vs. Ag-AR (mint az i. pontban) között, viszont ezek mellett kialakulhat egy elektron átmenet a rutil és anatáz között is. Sőt, mivel az AgO tartalom minimális a rutiléhoz viszonyítva, a rutil és anatáz közötti átmenet lehet a favorizált. Ugyanakkor a rutil felületén levő Ag nanorészecskék elvonják az elektronokat a rutiltól, viszont könnyen újra töltődnek egy olyan elektronnal, amely az anatáz vezetési sávjából érkezik. Ezek az elektronátmenetek könnyen rövidre zárják egymást, így nem meglepőek az alacsony hatásfok értékek sem.

A (iii).-ban leírt mechanizmus könnyen alkalmazható a többi kompozit esetében, ahol ugyanúgy az anatáz-rutil elektronátmenet megjelenik. Az anatáz tartalom

növekedésével nő az elektronok száma a vezetési sávban, amelyek később neutralizálni tudják a rutil vegyértéksávján levő lyukakat, így eredményeznek egy alacsonyabb hatásfokú oxálsav bontást.

(iv) Ag-mentes kompozitok (*anatáz és rutil*), ahol a már említett anatáz-rutil átmenet mehet végbe (ezen adatok nincsenek bemutatva az **47. ábrán**).



47. ábra: Lehetséges elektronátmeneti mechanizmusok: a.) $\text{Ag/AgO}^0\text{AA}_{100}\text{AR}$; b.) $\text{Ag/AgO}^{50}\text{AA}_{50}\text{AR}$; c.) $\text{Ag/AgO}^{100}\text{AA}_0\text{AR}$ kompozitokon

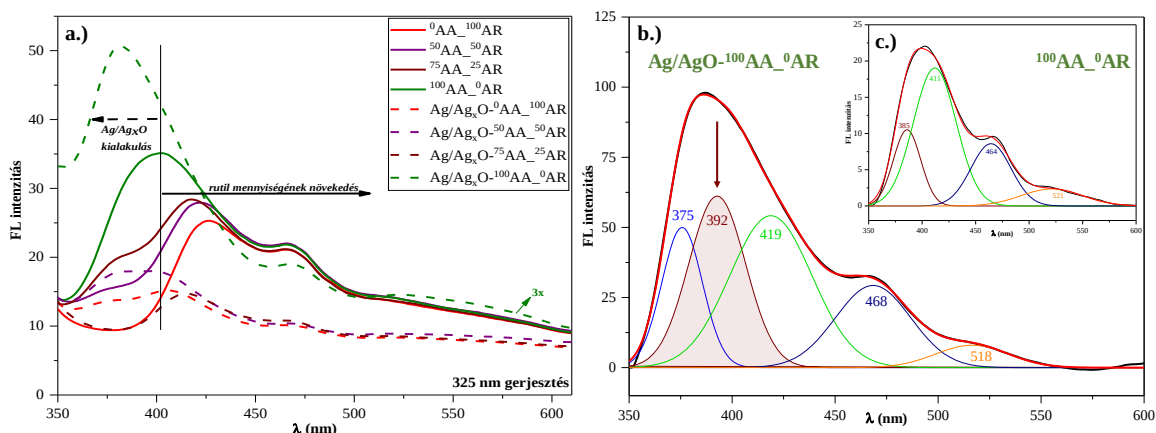
A feltételezett mechanizmusok összhangban vannak a kapott bontási eredményekkel, hiszen az oxálsav bontásához elengedhetetlen a lyuk keletkezése, amely a rutil tartalmú minták esetében alakul ki a legnagyobb mennyiségben, hiszen az elektronokat elvonja a felületen levő Ag nanorészecske. A fenol magas konverzió értékei pedig az anatáz tartalommal hozhatók összefüggésbe. Így elmondható, hogy az Ag nanorészecske, növeli az elektronátmenet valószínűségét, ha azok tercier kompozitban vannak jelen.

Megjegyzendő, hogy a bontási folyamatokat a leghatékonyabb minták esetében látható fény megvilágítás mellett is elvégeztük, azonban azok alig érték el a 8%-os hatásfokot.

Fotolumineszcenciás méréseket végeztünk (**48. ábra**) az elért fotokatalitikus aktivitás értékek további értelmezése céljából. Az első szembetűnő észrevétel az volt, hogy a TiO_2 emissziós sávja egy vörös eltolódást ($376 \text{ nm} \rightarrow 385 \text{ nm}$; **48a. ábra**) szenved a rutil tartalom növekedésével, illetve a karakterisztikus csúcs kettéválk. Az Ag nanorészecskék ráhelyezésével pedig azt figyeltük meg, hogy a 400 nm körüli csúcs kék eltolódást szenved (**48a. ábra**) (kivétel a $\text{Ag/AgO}^{75}\text{AA}_{25}\text{AR}$, amely a fent említett mérések során is kivételként jelent meg).

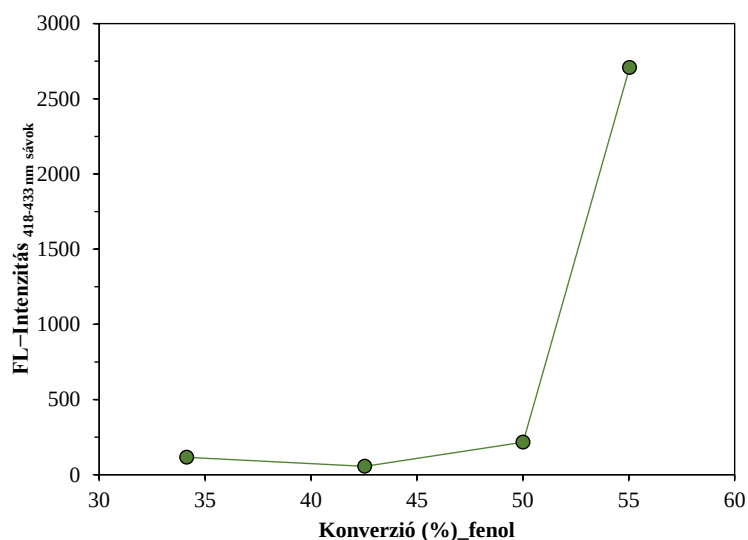
A további következtetések levonása érdekében a fotolumineszcenciás (FL) spektrumokat felbontottuk (**48b. ábra**), ahol az Ag-mentes katalizátorok esetében 4 karakterisztikus csúcsot fedeztünk fel ($376\text{-}385 \text{ nm}$; $411\text{-}423 \text{ nm}$; $461\text{-}467 \text{ nm}$; $513\text{-}521 \text{ nm}$), amíg a módosított minták esetében pedig 5 különböző csúcsot találtunk (375 nm ; $392\text{-}411 \text{ nm}$; $418\text{-}433 \text{ nm}$; $467\text{-}470 \text{ nm}$; $513\text{-}528 \text{ nm}$). Így elmondható, hogy az első szembetűnő különbség a két mintacsoport között az a második pozícióban elhelyezkedő $392\text{-}411 \text{ nm}$ csúcs, amely az Ag és AgO jelenlétének tudható be. A 375 nm (Ag-tartalmú minták) és 376-

385 nm (Ag-mentes minták) csúcsok az anatóz jelenlétének tulajdoníthatók (amely az elektron-lyuk párok rekombinációjára utal [185]), ennek megfelelően ez a csúcs sem az $\text{Ag}/\text{AgO}^0\text{AA}_{100}\text{AR}$, sem pedig $^0\text{AA}_{100}\text{AR}$ mintákban nem volt felfedezhető. A másik három említett jel: 411-433 nm-nél és 461-470 nm-nél az oxigén hibahelyeknek, 513-521 nm-nél található az elektron csapdáknak tudható be [186, 187].



48. ábra: Fotolumineszcencia emissziós spektrumok: a.) 350 – 600 nm között; b.) az $\text{Ag}/\text{AgO}^{100}\text{AA}_0\text{AR}$ és c.) $^{100}\text{AA}_0\text{AR}$ minták esetében a felbontott spektrumok

A FL spektrumok és fenol bontásának konverzió értékei összefüggenek (**49. ábra**), azaz, ha az elbontott fenol mennyisége csökken, akkor a FL spektrum 411-433 nm csúcsának intenzitása nő. Elmondható tehát, hogy a töltéscsapdák jelenlétében az elektron-lyuk párok csapdázódhatnak kialakítva a szükséges reaktív gyököket – mint pl. $\cdot\text{OH}$ és O_2^- gyökök –.



49. ábra: A fenol bontások konverzió értéke és a fotolumineszcencia spektrum 418-433 nm közötti csúcs maximum intenzitása közötti összefüggés

Az ezüst alapú vegyületek sajnos eddig egész alacsony/néhol semmilyen fotostabilitást nem mutattak, ezért fontosnak találtuk tovább vizsgálni a mintákat. Az első fontos lépés az volt, hogy 6 hónap eltelte után újramértük a DR spektrumokat az ún. „előregedés” meghatározásának érdekében, továbbá vizsgáltuk az újrahasznált minták UV-fény hatására történő esetleges változásait is az ismételt (2. körös) bontási folyamatok végeztével (**3. Táblázat**). Az újrafelhasználhatósági tesztek során ebben az esetben a regenerált fotokatalizátor módszerét alkalmaztuk (**4.5. fejezetben** leírt módszer).

A vizsgálatokból azt vettük észre, hogy az Ag nanorészecskék idővel Ag_2O -dá alakultak (amelyeket már észleltünk az XPS mérések esetében is, **45. ábra**), hiszen a lokalizált felületi plazmon rezonancia sáv minimumok 463 nm-ről 475 nm-re tolódtak el. Ezzel szemben a másik két minta ($\text{Ag}/\text{AgO}^{-50}\text{AA}_{-50}\text{AR}$ és $\text{Ag}/\text{AgO}^{-100}\text{AA}_{-0}\text{AR}$) lokalizált felületi plazmon rezonancia sáv minimum értékei nem mutattak semmilyen szignifikáns változást 6 hónap elteltével sem. Tehát kijelenthető, hogy amíg az Ag nanorészecske változást szenved, addig az AgO nanorészecske nem alakul át az idő elteltével.

3. Táblázat: A lokalizált felületi plazmon rezonancia sávok elhelyezkedése különböző körülmények mellett

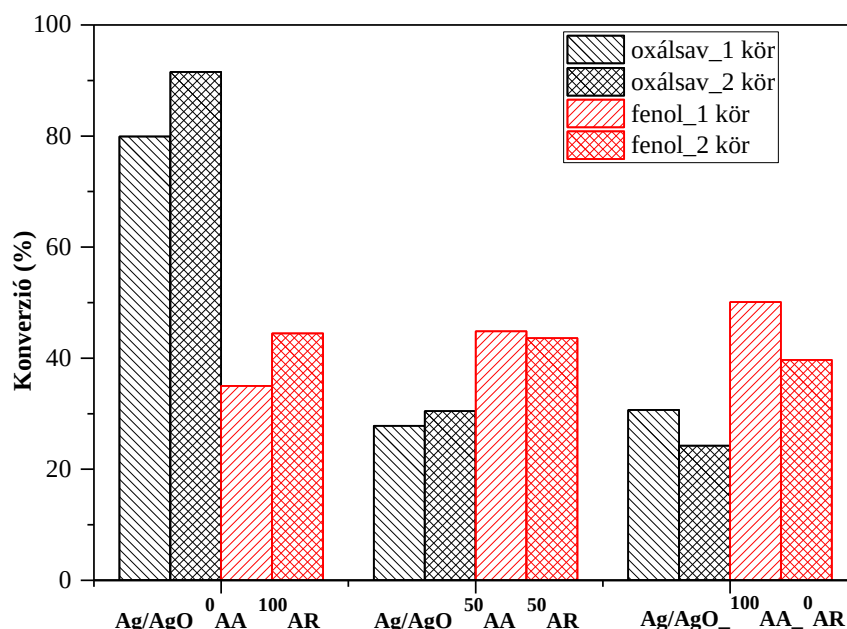
	Eredeti (nm)	Újramért -6 hónap után- (nm)	2. körös bontási folyamat után	
			oxálsav (nm)	fenol (nm)
$\text{Ag}/\text{AgO}^{-0}\text{AA}_{-100}\text{AR}$	463	474	444	453
$\text{Ag}/\text{AgO}^{-50}\text{AA}_{-50}\text{AR}$	453	457	471	478
$\text{Ag}/\text{AgO}^{-100}\text{AA}_{-0}\text{AR}$	451	455	465	481

A katalizátorok felhasználhatósága során a következő megállapításokat tettük:

i.) Az $\text{Ag}/\text{AgO}^{-0}\text{AA}_{-100}\text{AR}$ minta esetében a második körben 11%-os bontási hatások növekedést tapasztaltunk, ami a kialakult Ag_2O -nak tudható be. Észrevettük viszont, hogy a folyamatok végeztével a LSPR sáv minimumok (oxálsav bontások után – 444 nm és fenol bontások után – 453 nm; **3. Táblázat**) kék eltolódást szenvedtek, vagyis az oxid visszaalakult Ag nanorészecskévé. A folyamat könnyen megtörténhet a fotogenerált elektronok segítségével.

ii.) A másik két minta esetében egy minimális aktivitásvesztés figyelhető meg (5-10%; **50. ábra**), illetve a LSPR sáv minimumok is vörös eltolódást szenvedtek, ami a nanorészecskék aggregációjára enged következtetni.

Kimondható, hogy az AgO megőrzi stabilitását a TiO₂ felületén, viszont az Ag elveszti azt megvilágítás hatására, viszont könnyen visszaalakul eredeti állapotába.



50. ábra: Újrafelhasználhatósági tesztek a Ag/AgO-⁰AA-¹⁰⁰AR; Ag/AgO-⁵⁰AA-⁵⁰AR; Ag/AgO-¹⁰⁰AA-⁰AR minták esetében (**fekete** - oxálsav; **piros** - fenol)

Általános észrevételek az Ag/AgO-TiO₂ mintacsoport esetében:

- Az Ag/AgO arány befolyásolható az alkalmazott TiO₂ kristályfázis összetételével.
- Az AgO megőrzi stabilitását az idővel és fénnel történő gerjesztés hatására is. A felületen levő ezüst nanorészecskék veszítenek stabilitásukból az idő múlásával, viszont visszaredukálódnak eredeti állapotukba fénnel történő gerjesztés hatására.

6. Összefoglalás

Doktori munkám során sikeresen állítottam elő különböző típusú Ag-alapú vegyületeket. A dolgozat fő célja a félvezető felületen kivált Ag tartalmú anyagok kialakulásának és stabilitásának a vizsgálata.

Sikeresen állítottam elő ezüst-halogenideket (AgX) különböző halogenid prekursorokból csapadékképző és szolvotermális módszert kombinálva. Vizsgáltam a halogenidforrás első-csoportbeli kationjainak (H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ és Cs^+) illetve a szintézishez adott nem-ionos, anionos és kationos alakformáló ágensek (PVP, SDS, CTAB) hatását a minták morfológiai, szerkezeti, optikai tulajdonságaira és fotokatalitikus aktivitására metilnarancs bontásában.

AgCl mikrokristályok:

Az ezüst-klorid minták előállítási módszerei nem eredményeztek tiszta anyagot, hanem az AgCl mellett Ag és egyéb Ag-alapú vegyületek (Ag_xO , AgClO_4 és AgClO_3) megjelenését figyeltük meg. Továbbá, megfigyeltük, hogy az alkalmazott szintézismódszer hibahelyek megjelenését is eredményezheti, ahogy ez a porröntgen diffraktogramokban található AgCl reflexiók vállasodása is mutatta. A KCl felhasználásával készült minták hatékonysága az alakformáló ágenstől függetlenül hasonló volt (MO konverzió: $\approx 10\%$), amelynek oka a hasonló optikai tulajdonságokban és közel megegyező átlagos részecskeméretben keresendő ($\approx 2 \mu\text{m}$). A vizsgált anyagok közül HCl és alakformálók segítségével előállított félvezetők, bizonyultak a leghatékonyabb fotokatalizátoroknak. Ezek között is kiemelkedő fotokatalitikus aktivitású volt a PVP felhasználásával készült AgCl_HCl_PVP jelölésű minta, amely a poliédes szerkezetének tudható be. Az AgCl alapú minták felületére Ag/ Ag_xO nanorészecskék váltak ki, amelyek hatással voltak a minták fotokatalitikus aktivitására és stabilitására egyaránt.

AgBr mikrokristályok:

Négy minta esetében (AgBr_RbBr_PVP, AgBr_HBr_PVP, AgBr_HBr_NØ és AgBr_NaBr_CTAB) az alkalmazott előállítási módszer $\text{AgBrO}_3/\text{AgBr}$ kompozitokat eredményezett, a többi esetben pedig tiszta AgBr mikrokristályokat sikerült szintetizálni. IR spektroszkópia és peremszög mérésekkel igazoltuk, hogy az alakformáló ágensek a felületen maradnak, így kifejtve hatásukat a szintézis során. A PVP felhasználásával poliédes részecskéket kaptunk, CTAB alkalmazása esetén pedig kvázi-gömb alakú részecskéket állítottunk elő. A SDS alkalmazása nem mutatott jelentős alakformáló hatást, azaz polidiszperz és polimorf mintákat eredményezett (csekély minta esetében észleltünk

poliéderez szerkezetet), akárcsak az alakformáló mentes szintézismódszer esetén. A CTAB-dal készült minták a modellvegyületnek akár 20%-át is képesek voltak adszorbeálni, ami korlátozta a fotokatalitikus konverzió pontos mérését. A AgBr_NaBr_PVP esetében igazoltuk, hogy fotokatalitikus bontás végbemegy, hiszen kimutattuk IR spektroszkópiával az egyes bontási időben vett por minták felületén lévő metilnarancs jelenlétét. A KBr használata ebben az esetben is, függetlenül az alkalmazott alakformálótól, közel megegyező optikai tulajdonságot eredményezett ($\approx 2,40$ eV).

A leghatékonyabb minta (AgBr_LiBr_PVP) esetében vizsgáltuk annak újrafelhasználhatóságát két különböző módszert alkalmazva, ahol azt tapasztaltuk, hogy a regenerálás nélkül inaktív volt a használt minta, és az adszorbeált termékek mosással történő (részleges) eltávolítását követően is az eredeti aktivitásnak csak a töredékét sikerült visszanyerni. Az AgBr fotokatalitikus folyamatokban való alkalmazása után Ag, AgBrO₃ és Ag_xO kiválást figyeltünk meg, amelyek a bontás első felében segítettek, később pedig gátolták annak működését.

AgI mikrokristályok:

Az AgI mikrokristályok előállítása két kristályfázis keverékét eredményezte, azaz β -AgI és γ -AgI tartalmú kompozitokat kaptunk, amelyek elkülönítése nehézkes és keletkezésük független volt az alkalmazott alkálifém sótól és az alakformáló ágenstől. A DR spektrumok, illetve a meghatározott tiltottsáv-szélességek alapján AgI mikrokristályok közel megegyező optikai tulajdonsággal rendelkeznek. Ez részlegesen magyarázhatja, hogy nem bontották a vizsgált modellvegyületet. A fotokatalitikus felhasználást követően azok két kristályfázisának tipikus reflexiói elkülönülnek egymástól a röntgendiffraktogramokban.

PVP mennyiségének hatása:

Az AgCl és AgBr leghatékonyabb mikrokristályainak szintézisekor (ahol az előbbiben a HCl-et, utóbbiban pedig a LiBr-et használtunk, mint halogenidforrás) változtattuk az alkalmazott Ag:PVP arányt (PVP értékei; 0,27; 0,546; 1,63; 2,18; 2,72 és 3,27 az egységnyi ezüsthöz viszonyítva). Meghatároztuk azt a PVP mennyiséget, amellyel a leghatékonyabb katalizátor érhető el. Függetlenül az ezüst-halogenid anionjától Ag:PVP=1:1,63 mólarány bizonyult a leghatékonyabbnak, amely semmi egyértelmű fizika és kémiai tulajdonsággal nem összeegyeztethető.

Ag₂CO₃ mikrokristályok:

Vizsgálva a szintézisben alkalmazott karbonátforrás és reakció hőmérséklet szinergikus hatását észrevettük, hogy függetlenül az alkalmazott paraméterektől, a szintézisek végeztével monoklin és hexagonális kristályfázis keverékű Ag₂CO₃-ot kaptunk.

Továbbá függetlenül az alkalmazott hőmérséklettől, a Na_2CO_3 alkalmazása eredményezett hatékonyabb fotokatalizátorokat, viszont a modellvegyület kevesebb, mint $\approx 10\%$ -át bontották el. $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O}$ kialakulást tapasztaltunk metilnarancs fotokatalitikus bontása közben.

Ag_3PO_4 mikrokristályok:

Az Ag_3PO_4 mintacsoport esetében vizsgáltuk a foszfátforrásának jelentőségét és annak koncentrációjának hatását a kialakult minták fizikai-kémiai tulajdonságaira és a fotokatalitikus aktivitására. Kimutattuk, hogy a kiindulási anyag pH-ja hatással van az Ag_3PO_4 keletkezésére, mivel a NaH_2PO_4 alkalmazása kis mennyiségben $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -t eredményezett (amely jelenlétét IR és XRD segítségével is igazoltuk). A 0,1 M-os Na_2HPO_4 -ből kiindult szintézis bizonyult a leghatékonyabbnak. Ennek a mintának az újrafelhasználásakor, ellentétben az eddig tárgyalt anyagokkal, csak 25%-kal csökkent az aktivitása, annak ellenére, hogy a felületén $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O}$ nanorészecskék jelentek meg. Az alkalmazott anyagok közül a legstabilabb Ag-alapú vegyület az Ag_3PO_4 , amely felületére kivált Ag spécieszek töltésszeparátor szerepet tölthetnek be.

$\text{Ag}/\text{AgO}-\text{TiO}_2$ kompozitok:

Anatáz és rutil TiO_2 kristályfázisok különböző arányú kompozitba vitelével (AA:AR= 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 és 100:0 m/m%) meghatározott arányú $\text{Ag}/\text{Ag}_x\text{O}$ alakul ki a kompozit felületén, amelyek hatással vannak a félvezető fotokatalitikus aktivitására. Megállapítottuk, hogy a rutil felületén jelenik meg az Ag nanorészecske, az AgO pedig az anatáz felületén. Éppen ezért 3 lehetséges elektronátmeneti mechanizmust vázoltunk fel, amelyek függenek az alkalmazott TiO_2 anatáz-rutil tartalomtól és azok felületére redukálódott Ag-tartalmú anyagtól. Kijelenthető, hogy az alkalmazott modellvegyülettől függően a 100%-ban azonos kristályfázist tartalmazó minták (fenol bontásban anatázt, oxálsav bontásban rutilt tartalmazók) bizonyultak a leghatékonyabbnak a fotokatalizátorok között. Az ezüsttel történő módosítás a $^{75}\text{AA}_{-25}\text{AR}$ összetétel esetén eredményezett jelentős aktivitásnövekedést, különösen az oxálsavbontásban. A rutil felületén kialakult Ag nanorészecskék az idő múlásával elvesztik stabilitásukat, oxidálódnak, viszont azok a fotokatalitikus bontások idején visszaalakulnak Ag nanorészecskévé. Az anatáz felületén levő AgO stabilabbnak bizonyult mind az idő múlásával, mind pedig a fotokatalitikus felhasználást követően és annak aktivitása is csak minimálisan csökkent.

Összességében elmondható, hogy a doktori disszertáció kulcseleme a különböző Ag-alapú félvezetők felületén kialakult Ag-tartalmú vegyületek azonosítása és hatásuk

vizsgálata volt. A különböző Ag-vegyületek vizsgálata során a szintézis paraméterek változtatásával a fotokatalitikus aktivitás viszonylag széles skálán változott. Ezzel együtt az ezüst-halogenidek között egyértelmű aktivitássorrend állapítható meg: $\text{AgBr} > \text{AgCl} > \text{AgI} \approx 0$. A keletkezett ezüst-halogenidek stabilitása megkérdőjelezhető, hiszen a keletkező fotokatalizátorok a bontás előrehaladtával sérülnek. Az ezüst oxosavakkal alkotott sói közül pedig az Ag_3PO_4 mikrokristály mutatta a legkiemelkedőbb fotokatalitikus aktivitást.

Végezetül elmondható, hogy az ezüst alacsony stabilitása abban is megnyilvánult, hogy az különböző spícieszként vált le a TiO_2 felületére, de azok keletkezése kontrolálható volt a különböző kristályfázisú TiO_2 alkalmazásával. Ezek a lerakódott Ag-tartalmú vegyületek növelték a TiO_2 aktivitását és annak felhasználhatóságát is egyaránt.

7. Conclusions

During my Ph.D. work, different types of Ag-based materials were obtained. The main aim of the thesis was to investigate the formation and stability of the silver and silver-containing materials on the surface of the semiconductor.

Different AgX photoactive materials were successfully obtained, by combining precipitation and solvothermal synthesis methods. The synergic effect of various shape-tailoring agents (non-ionic, anionic, and cationic) and halide sources (i.e., first group cations: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , and Cs^+) was investigated on the morpho-structural and optical properties of the obtained materials and on their photocatalytic activity using methyl orange (MO) as model pollutant.

AgCl microcrystals:

After carrying out the synthesis of AgCl it was ascertained that not only AgCl was formed, as in the XRD patterns a small amount of $AgClO_3$, $AgClO_4$ and Ag_xO were also found. Based on the XRD patterns an asymmetric signal widening of the AgCl diffraction peaks occurred indicating that crystal defects were also formed during the synthesis. A low MO degradation efficiency ($\approx 10\%$) was obtained for all the samples that were synthesized by using KCl as a chloride source, which could be due to the nearly identical optical parameters and particle sizes ($\approx 2 \mu m$).

The highest photocatalytic activities were observed when SDS or PVP was used as the shape-tailoring agent, and HCl as the chloride source. The most efficient combination was achieved by using PVP, which could have resulted from the polyhedral particles. Ag/Ag_xO nanoparticles were formed on the surface of AgCl during the degradation step that influenced the photocatalytic activity and stability of the material.

AgBr microcrystals:

The synthesis procedure predominantly resulted in pure AgBr microcrystals; however, in the case of four samples AgBr/AgBrO₃ composites were obtained (AgBr_RbBr_PVP, AgBr_HBr_PVP, AgBr_HBr_NØ and AgBr_NaBr_CTAB). Based on IR spectroscopy and contact angle measurements it was found that the additives remained on the surface of the semiconductors during the synthesis, thus modifying the surface characteristics. The shape-tailoring agents also influenced the morphology of the particles: using PVP resulted in polyhedral particles, while quasi-spherical morphology was observed via CTAB. Polymorphous and polydisperse particles were obtained by leaving out the additive from the synthesis procedure. Interestingly, random particle shapes and sizes were obtained in some

cases when SDS was used. It should be mentioned that by using CTAB the resulting semiconductor adsorbed 20% of MO. The presence of MO on the surface of the AgBr_NaBr_PVP was proven by IR spectroscopy for each sample taken during the photocatalytic reaction, confirming the photocatalytic process.

Similar optical parameters (≈ 2.40 eV) were observed by using KBr, as a bromide source for all samples regardless of the used shape-tailoring agents.

Recycling tests were carried out on the most efficient photocatalyst (AgBr_LiBr_PVP), using two different methods. We found that the sample was inactive if it was not regenerated. Moreover, by removing the intermediates from the surface by cleaning, only a fraction of the initial photocatalytic activity could be regained.

The formation of Ag, AgBrO₃, and Ag_xO was observed on the AgBr samples after MO degradation, which may inhibit their efficiency in subsequent processes.

AgI microcrystals:

The synthesis of AgI resulted in a mixture of β -AgI and γ -AgI, which were difficult to distinguish in the XRD patterns. Their formation was independent from the used alkali metal salt cations and shape-tailoring agents. The optical properties of the AgI microcrystals (and their band gap as well) were similar, and they were inactive. This may partly explain the fact that the microcrystals were not degraded the model pollutant. After the photocatalytic degradation, the typical reflections of the two crystal phases were separated in X-ray diffractograms.

Effect of the PVP amount:

The addition of PVP to the synthesis procedure resulted in the most efficient samples. The molar ratio of Ag:PVP was varied (the following PVP ratios were used: 0.27, 0.546, 1.63, 2.18, 2.72, and 3.27 relative to silver), and the sample that was obtained at Ag:PVP = 1:1.63 ratio had the highest photocatalytic activity. The most efficient AgCl and AgBr samples were obtained when HCl and LiBr were used, respectively. Although this finding is true for both silver halides, no clear correlation were established between the different halides.

Ag₂CO₃ microcrystals:

During the investigation of the synergic effect between the reaction temperature and carbonate source we observed that the synthesis resulted in mixed Ag₂CO₃ samples with monoclinic and hexagonal crystals phases, independently from the used parameters. Furthermore, we observed that regardless of the temperature, the use of Na₂CO₃ resulted in most efficient photocatalysts; however, only $\approx 10\%$ of the model pollutant was degraded.

Ag/Ag_xO was formed on the surface of Ag₂CO₃ in this case as well during the degradation of MO.

Ag₃PO₄ microcrystals:

The effect of phosphate source and its concentration was investigated on the morphological, structural, and photocatalytic properties of Ag₃PO₄ microcrystals. It was found that the pH of the precursor affected the formation mechanism of Ag₃PO₄. Ag₄P₂O₇ was also formed (confirmed by XRD and IR measurements) in low percentages by using NaH₂PO₄.

The most efficient catalyst was obtained by using 0.1 M Na₂HPO₄. During the reusability experiments it was found that the photocatalytic activity of this sample only decreased by 25% in contrast with the samples discussed earlier, despite the fact that Ag/Ag_xO nanoparticles were formed on the surface. In conclusion, it was ascertained that the most stable Ag-based material was Ag₃PO₄. The Ag species in their surface may act as charge separators.

Ag/AgO-TiO₂ composites:

By using different ratios of anatase and rutile (AA:AR = 0:100, 10:90, 25:75, 50:50, 75:25, 90:10 and 100:0 w/w%) a defined ratio of Ag/Ag_xO can be obtained on the surface of titania, which affected the photocatalytic performance.

It was found that Ag nanoparticles appeared on the surface of rutile, while AgO formed on the surface of anatase. Thus, 3 types of electron transition mechanisms were proposed, depending on the used crystal phase of TiO₂ and the type of Ag species on the surface of titania. Those photocatalysts were proven to be the most efficient ones, which contained only one crystal phase of TiO₂. The modification with Ag resulted in a considerable increase in photocatalytic activity for the ⁷⁵AA-²⁵AR sample especially for the degradation of oxalic acid. Moreover, the Ag nanoparticles deposited on the surface of rutile transformed over time. However, during the reuse of these composites, the silver nanoparticles can be re-obtained. The AgO nanoparticles on the surface of the anatase were stable.

Overall, the key element of the doctoral thesis was the deposition of Ag nanoparticles on different silver-based semiconductors. Changing the synthesis parameters resulted in major changes in the photocatalytic activity. The order of photocatalytic efficiency was evident: AgBr>AgCl>AgI≈0. Comparing the results shown above, it can be stated that the stability of the formed silver halides was questionable since the resulting photocatalysts underwent photocorrosion. Ag₃PO₄ microcrystals were the most efficient from the salts that silver forms with oxoacids. Finally, it can be concluded that the low stability of Ag particles

could be observed in Ag-TiO₂ composites as well, but their transformation could be controlled by using the different crystal phases of TiO₂. The deposited Ag-containing materials increased the photocatalytic activity and applicability of TiO₂.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetem fejezem ki, Dr. Kónya Zoltán, egyetemi tanárnak, az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy lehetővé tette számomra, hogy a tanszéken végezhessem kutatómunkámat. Köszönettel tartozom, Dr. Tóth Ágota, egyetemi tanárnak, hogy az általa vezetett Kémiai Doktori Iskolában tanulhattam és méréseimet elvégezhettem. Köszönöm a tanácsait és, azt hogy mindig nyugodt szívvel fordulhattam hozzá.

Köszönettel tartozom témavezetőimnek Dr. Hernádi Klára egyetemi tanárnak és Dr. Pap Zsolt tudományos munkatársnak, akik tanácsára, segítségére minden pillanatban számíthattam, nélkülük nem sikerülhetett volna a doktori kutatómunka elvégzése és megírása. Tanácsaik és szakmai tudásuk nélkül nem juthattam volna ide.

Köszönetem fejezem ki a szegedi *Környezetkémiai kutatócsoport* minden tagjának, akik megteremtették számomra azt a légkört, amiben nyugodt szívvel végezhettem kutatómunkámat. Továbbá külön köszönetemet fejezem ki testvér kutatócsoportunknak, a kolozsvári *Materials For Environmental Applications* kutatócsoport összes tagjának. Külön köszönetet illeti Dr. Magyar Klárát és Dr. Kovács Gábort, hogy támogattak és sosem hagyták, hogy feladjam.

Köszönetemet fejezem ki továbbá, Dr. Gyulavári Tamásnak és Nánai Lillának a felvett SEM felvételekért, Dr. Monica Focsannak az elvégzett fotolumineszcenciás mérésekért, Dr. Milica Todeanak az elvégzett XPS mérésekért, Bárdos Enikőnek az elvégzett TEM mérésekért, Dr. Veréb Gábornak pedig a peremszög mérésekért. Köszönetemet fejezem ki továbbá az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék összes dolgozójának a doktori munkám során nyújtott segítségükért. Köszönettel tartozom korábbi és jelenlegi hallgatóimnak, akik nélkül doktori disszertációm nem jöhetett volna létre: Péter Szabó Márk, Kiss János, Saurav Kumar Maity és Debreczeni Diána.

A legnagyobb köszönetem fejezem ki szüleimnek, akik mindig támogattak az utamon. Továbbá köszönöm középiskolai kémia tanáromnak, Átyim Erzsébetnek, aki kisiskolás koromban megszerettette velem a kémiát. Továbbá hálás vagyok szeretteimnek, barátaimnak és cserkész barátaimnak, akik mindig támogattak, biztattak az utamon.

Köszönettel tartozom továbbá a Külgazdasági és Külügyminisztérium által hirdetett Márton Áron Kutatói Program támogatásának. A doktori disszertáció nem készülhetett volna el, ha a következő projektek nem nyújtottak volna számunkra anyagi támogatást: GINOP-2.3.2-15-2016-00013; PN-III-P1.1-TE-2016-1588; PN-III-P1-1.1-TE-2016-1324; TÉT_15_IN-1-2016-0013 és INT/HUN/P-06/2016

8. Irodalomjegyzék

- [1] Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, *Current Pollution Reports* 1(3) (2015) 167-176.
- [2] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42(3) (2012) 251-325.
- [3] A. Ibadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts* 3(1) (2013) 189-218.
- [4] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature* 238(5358) (1972) 37-38.
- [5] B.M. da Costa Filho, A.L.P. Araujo, S.P. Padrao, R.A.R. Boaventura, M.M. Dias, J.C.B. Lopes, V.J.P. Vilar, Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a mili-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase, *Chemical Engineering Journal* 366 (2019) 560-568.
- [6] R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen, Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis, in: M.M. Khan, D. Pradhan, Y. Sohn (Eds.), *Nanocomposites for Visible Light-Induced Photocatalysis*, Springer International Publishing (2017), pp. 19-40.
- [7] S. Koch, K.I. Sztrókay, G. Grasselly, Ásványtan I-II. kötet, Tankönyvkiadó Vállalat (1967), pp. 107-592.
- [8] H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures, *Water Research* 79 (2015) 128-146.
- [9] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, Why is anatase a better photocatalyst than rutile?--Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Scientific Reports* 4 (2014), 4043.
- [10] Z.H. Cui, F. Wu, H. Jiang, First-principles study of relative stability of rutile and anatase TiO₂ using the random phase approximation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(43) (2016) 29914-29922.
- [11] M. Batzill, Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts, *Energy & Environmental Science* 4(9) (2011) 3275-3286.
- [12] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216(2-3) (2010) 179-182.
- [13] S.A. Ansari, M.M. Khan, M.O. Ansari, M.H. Cho, Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis, *New Journal of Chemistry* 40(4) (2016) 3000-3009.
- [14] J.O. Olowoyo, M. Kumar, S.L. Jain, S. Shen, Z. Zhou, S.S. Mao, A.V. Vorontsov, U. Kumar, Reinforced photocatalytic reduction of CO₂ to fuel by efficient S-TiO₂: Significance of sulfur doping, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(37) (2018) 17682-17695.
- [15] N.O. Gopal, M.H. Basha, TiO₂ nano-flakes with high activity obtained from phosphorus doped TiO₂ nanoparticles by hydrothermal method, *Ceramics International* 44(18) (2018) 22129-22134.
- [16] C. Suwanchawalit, S. Wongnawa, P. Sriprang, P. Meanha, Enhancement of the photocatalytic performance of Ag-modified TiO₂ photocatalyst under visible light, *Ceramics International* 38(6) (2012) 5201-5207.
- [17] A. Ayati, A. Ahmadpour, F.F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Mänttari, M. Sillanpää, A review on catalytic applications of Au/TiO₂ nanoparticles in the removal of water pollutant, *Chemosphere* 107 (2014) 163-174.

- [18] J. Wang, J. Wang, X. Wu, G. Zhang, Pt-TiO₂ microspheres with exposed {001} facets for degradation of formaldehyde in air: Formation mechanism and enhanced visible light photocatalytic activity, *Materials Research Bulletin* 96 (2017) 262-269.
- [19] M.Y. Abdelaal, R.M. Mohamed, Novel Pd/TiO₂ nanocomposite prepared by modified sol–gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation, *Journal Alloys and Compounds* 576 (2013) 201-207.
- [20] S.A.K. Leghari, S. Sajjad, F. Chen, J. Zhang, WO₃/TiO₂ composite with morphology change via hydrothermal template-free route as an efficient visible light photocatalyst, *Chemical Engineering Journal* 166(3) (2011) 906-915.
- [21] M. Muscetta, R. Andreozzi, L. Clarizia, I. Di Somma, R. Marotta, Hydrogen production through photoreforming processes over Cu₂O/TiO₂ composite materials: A mini-review, *International Journal of Hydrogen Energy* 45(53) (2020) 28531-28552.
- [22] J. Singh, S. Kumar, Rishikesh, A.K. Manna, R.K. Soni, Fabrication of ZnO–TiO₂ nanohybrids for rapid sunlight driven photodegradation of textile dyes and antibiotic residue molecules, *Optical Materials* 107 (2020) 110138.
- [23] R. Liu, F. Ren, J. Yang, W. Su, Z. Sun, L. Zhang, C.-a. Wang, One-step synthesis of hierarchically porous hybrid TiO₂ hollow spheres with high photocatalytic activity, *Frontiers of Materials Science* 10(1) (2015) 15-22.
- [24] Y. Zhang, Z. Hong, Synthesis of lanthanide-doped NaYF₄@TiO₂ core-shell composites with highly crystalline and tunable TiO₂ shells under mild conditions and their upconversion-based photocatalysis, *Nanoscale* 5(19) (2013) 8930-8933.
- [25] I. Barba-Nieto, U. Caudillo-Flores, M. Fernandez-Garcia, A. Kubacka, Sunlight-Operated TiO₂-Based Photocatalysts, *Molecules* 25(17) (2020) 4008.
- [26] J. Prakash, S. Sun, H.C. Swart, R.K. Gupta, Noble metals-TiO₂ nanocomposites: From fundamental mechanisms to photocatalysis, surface enhanced Raman scattering and antibacterial applications, *Applied Materials Today* 11 (2018) 82-135.
- [27] X. Zhang, Y.L. Chen, R.S. Liu, D.P. Tsai, Plasmonic photocatalysis, *Reports on Progress in Physics* 76(4) (2013) 046401.
- [28] M. Wang, M. Ye, J. Iocozzia, C. Lin, Z. Lin, Plasmon-Mediated Solar Energy Conversion via Photocatalysis in Noble Metal/Semiconductor Composites, *Advanced Science (Weinh)* 3(6) (2016) 1600024.
- [29] K.M. Kosuda, J.M. Bingham, K.L. Wustholz, R.P. Van Duyne, R.J. Groarke, Nanostructures and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology Academic Press* (2016) pp. 117-152.
- [30] J. Liu, H. He, D. Xiao, S. Yin, W. Ji, S. Jiang, D. Luo, B. Wang, Y. Liu, Recent Advances of Plasmonic Nanoparticles and their Applications, *Materials (Basel)* 11(10) (2018) 1833.
- [31] A. Bumajdad, M. Madkour, Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(16) (2014) 7146-7158.
- [32] C.L. Nehl, J.H. Hafner, Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles, *Journal of Materials Chemistry* 18(21) (2008) 2415-2419.
- [33] S. Link, M.A. El-Sayed, Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 4212-4217.
- [34] A. Gołębiewska, A. Malankowska, M. Jarek, W. Lisowski, G. Nowaczyk, S. Jurga, A. Zaleska-Medynska, The effect of gold shape and size on the properties and visible light-induced photoactivity of Au-TiO₂, *Applied Catalysis B* 196 (2016) 27-40.

- [35] B. Hampel, G. Kovács, Z. Czokes, K. Hernádi, V. Danciu, O. Ersen, M. Girleanu, M. Focșan, L. Baia, Z. Pap, Mapping the Photocatalytic Activity and Ecotoxicology of Au, Pt/TiO₂ Composite Photocatalysts, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6(10) (2018) 12993-13006.
- [36] A. Zielińska-Jurek, J. Hupka, Preparation and characterization of Pt/Pd-modified titanium dioxide nanoparticles for visible light irradiation, *Catalysis Today* 230 (2014) 181-187.
- [37] M. Tahir, B. Tahir, N.A.S. Amin, Synergistic effect in plasmonic Au/Ag alloy NPs co-coated TiO₂ NWs toward visible-light enhanced CO₂ photoreduction to fuels, *Applied Catalysis B* 204 (2017) 548-560.
- [38] Z. Pap, Z.R. Toth, V. Danciu, L. Baia, G. Kovacs, Differently Shaped Au Nanoparticles: A Case Study on the Enhancement of the Photocatalytic Activity of Commercial TiO₂, *Materials (Basel)* 8(1) (2014) 162-180.
- [39] Z.-R. Tóth, G. Kovács, K. Hernádi, L. Baia, Z. Pap, The investigation of the photocatalytic efficiency of spherical gold nanocages/TiO₂ and silver nanospheres/TiO₂ composites, *Separation and Purification Technology* 183 (2017) 216-225.
- [40] X. Wang, S. Li, H. Yu, J. Yu, S. Liu, Ag₂O as a new visible-light photocatalyst: self-stability and high photocatalytic activity, *Chemistry* 17(28) (2011) 7777-7780.
- [41] N. Chouhan, Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications, *Silver Nanoparticles - Fabrication, Characterization and Applications*, open acces peer-review chapter, 2018.
- [42] M. Faraday, X. The Bakerian Lecture. —Experimental relations of gold (and other metals) to light, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 147 (1857) 145-181.
- [43] M.C. Lea, On Allotropic Form of Silver, *American Journal of Science* (1889) 476-491.
- [44] P. Mendis, R.M. de Silva, K.M.N. de Silva, L.A. Wijenayaka, K. Jayawardana, M. Yan, Nanosilver rainbow: a rapid and facile method to tune different colours of nanosilver through the controlled synthesis of stable spherical silver nanoparticles, *RSC Advances* 6(54) (2016) 48792-48799.
- [45] V. Amendola, O.M. Bakr, F. Stellacci, A Study of the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles by the Discrete Dipole Approximation Method: Effect of Shape, Size, Structure, and Assembly, *Plasmonics* 5(1) (2010) 85-97.
- [46] Z. Wang, T. Hu, R. Liang, M. Wei, Application of Zero-Dimensional Nanomaterials in Biosensing, *Frontiers in Chemistry* 8 (2020) 320.
- [47] Z. Tang, N.A. Kotov, One-Dimensional Assemblies of Nanoparticles: Preparation, Properties, and Promise, *Advanced Materials* 17(8) (2005) 951-962.
- [48] Y. Chen, Z. Fan, Z. Zhang, W. Niu, C. Li, N. Yang, B. Chen, H. Zhang, Two-Dimensional Metal Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications, *Chemical Reviews* 118(13) (2018) 6409-6455.
- [49] Y. Tian, H. Liu, Y. Chen, C. Zhou, Y. Jiang, C. Gu, T. Jiang, J. Zhou, Seedless one-spot synthesis of 3D and 2D Ag nanoflowers for multiple phase SERS-based molecule detection, *Sensors and Actuators B: Chemical* 301 (2019) 127142.
- [50] O. Pryshchepa, P. Pomastowski, B. Buszewski, Silver nanoparticles: Synthesis, investigation techniques, and properties, *Advances in Colloid and Interface Science* 284 (2020) 102246.
- [51] X.-Y. Dong, Z.-W. Gao, K.-F. Yang, W.-Q. Zhang, L.-W. Xu, Nanosilver as a new generation of silver catalysts in organic transformations for efficient synthesis of fine chemicals, *Catalysis Science & Technology* 5(5) (2015) 2554-2574.
- [52] J. Turkevich, P. Cooper Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discussions of the Faraday Society* 11 (1951) 55-75.

- [53] L.F. Gorup, E. Longo, E.R. Leite, E.R. Camargo, Moderating effect of ammonia on particle growth and stability of quasi-monodisperse silver nanoparticles synthesized by the Turkevich method, *Journal of Colloid and Interface Science* 360(2) (2011) 355-358.
- [54] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1994) 801-802.
- [55] Á. Kmetykó, Á. Szániel, C. Tsakiroglou, A. Dombi, K. Hernádi, Enhanced photocatalytic H₂ generation on noble metal modified TiO₂ catalysts excited with visible light irradiation, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 117(1) (2015) 379-390.
- [56] E. Csapo, R. Patakfalvi, V. Hornok, L.T. Toth, A. Sipos, A. Szalai, M. Csete, I. Dekany, Effect of pH on stability and plasmonic properties of cysteine-functionalized silver nanoparticle dispersion, *Colloids Surf B Biointerfaces* 98 (2012) 43-49.
- [57] K. Ranošek-Soliwoda, E. Tomaszewska, E. Socha, P. Krzyczmonik, A. Ignaczak, P. Orłowski, M. Krzyżowska, G. Celichowski, J. Grobelny, The role of tannic acid and sodium citrate in the synthesis of silver nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research* 19(8) (2017) 273.
- [58] Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, Y. Yin, A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a "magic" reagent?, *Journal of American Chemical Society* 133(46) (2011) 18931-18939.
- [59] J.K. Salem, I.M. El-Nahhal, B.A. Najri, T.M. Hammad, F. Kodeh, Effect of anionic surfactants on the surface plasmon resonance band of silver nanoparticles: Determination of critical micelle concentration, *Journal of Molecular Liquids* 223 (2016) 771-774.
- [60] J. Hedberg, M. Lundin, T. Lowe, E. Blomberg, S. Wold, I.O. Wallinder, Interactions between surfactants and silver nanoparticles of varying charge, *Journal of Colloid and Interface Science* 369(1) (2012) 193-201.
- [61] H. Lee, S.H. Park, S.-C. Jung, J.-J. Yun, S.-J. Kim, D.-H. Kim, Preparation of nonaggregated silver nanoparticles by the liquid phase plasma reduction method, *Journal of Materials Research* 28(8) (2013) 1105-1110.
- [62] M.J. Chua, Y. Murakami, Influence of Surfactants and Dissolved Gases on the Silver Nanoparticle Plasmon Resonance Absorption Spectra Formed by the Laser Ablation Processes, *ISRN Physical Chemistry* 2013 (2013) 1-7.
- [63] K.M. Koczkur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, S.E. Skrabalak, Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis, *Dalton Transactions* 44(41) (2015) 17883-17905.
- [64] A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi, M. Bonyani, S.G. Leonardi, G. Neri, Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles, *Journal of Nanostructure in Chemistry* 7(1) (2016) 37-46.
- [65] M.-Han Lee, S.-G. Oh, K.-D. Suh, D.-G. Kim, D. Sohn, Preparation of silver nanoparticles in hexagonal phase formed by nonionic Triton X-100 surfactant, *Colloids and Surfaces A* 210 (2002) 49-60.
- [66] A.A. Abd-Elal, S.M. Tawfik, S.M. Shaban, Simple one step synthesis of nonionic dithiol surfactants and their self-assembling with silver nanoparticles: Characterization, surface properties, biological activity, *Applied Surface Sciences* 342 (2015) 144-153.
- [67] S.S. Jeremiah, K. Miyakawa, T. Morita, Y. Yamaoka, A. Ryo, Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2, *Biochemical and Biophysical Research Communications* 533(1) (2020) 195-200.
- [68] S. Galdiero, A. Falanga, M. Vitiello, M. Cantisani, V. Marra, M. Galdiero, Silver nanoparticles as potential antiviral agents, *Molecules* 16(10) (2011) 8894-8918.
- [69] J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho, Antimicrobial effects of silver nanoparticles, *Nanomedicine* 3(1) (2007) 95-101.

- [70] Z. Bedlovicova, I. Strapac, M. Balaz, A. Salayova, A Brief Overview on Antioxidant Activity Determination of Silver Nanoparticles, *Molecules* 25(14) (2020) 3191.
- [71] B. Nowack, H.F. Krug, M. Height, 120 years of nanosilver history: implications for policy makers, *Environmental Science and Technology* 45(4) (2011) 1177–1183.
- [72] M. Rozalen, M. Sánchez-Polo, M. Fernández-Perales, T.J. Widmann, J. Rivera-Utrilla, Synthesis of controlled-size silver nanoparticles for the administration of methotrexate drug and its activity in colon and lung cancer cells, *RSC Advances* 10(18) (2020) 10646-10660.
- [73] H. Mao, Z. Fei, C. Bian, L. Yu, S. Chen, Y. Qian, Facile synthesis of high-performance photocatalysts based on Ag/TiO₂ composites, *Ceramic International* 45(9) (2019) 12586-12589.
- [74] K. Zheng, P. Balasubramanian, T.E. Paterson, R. Stein, S. MacNeil, S. Fiorilli, C. Vitale-Brovarone, J. Shepherd, A.R. Boccaccini, Ag modified mesoporous bioactive glass nanoparticles for enhanced antibacterial activity in 3D infected skin model, *Materials Science and Engineering C* 103 (2019) 109764.
- [75] M.S.H. Bhuiyan, T.J. Maternaghan, Photographic Materials, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering (2016) pp. 1-11.
- [76] J. Belloni, Photography: enhancing sensitivity by silver-halide crystal doping, *Radiation Physics and Chemistry* 67(3-4) (2003) 291-296.
- [77] F. Yan, G. Shen, X. Yang, T. Qi, J. Sun, X. Li, M. Zhang, Low operating temperature and highly selective NH₃ chemiresistive gas sensors based on Ag₃PO₄ semiconductor, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 1141-1147.
- [78] P. Amornpitoksuk, K. Intarasuwan, S. Suwanboon, J. Baltrusaitis, Effect of Phosphate Salts (Na₃PO₄, Na₂HPO₄, and NaH₂PO₄) on Ag₃PO₄ Morphology for Photocatalytic Dye Degradation under Visible Light and Toxicity of the Degraded Dye Products, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(49) (2013) 17369-17375.
- [79] K.P. Steckiewicz, J. Zwara, M. Jaskiewicz, S. Kowalski, W. Kamysz, A. Zaleska-Medynska, I. Inkielewicz-Stepniak, Shape-Depended Biological Properties of Ag₃PO₄ Microparticles: Evaluation of Antimicrobial Properties and Cytotoxicity in In Vitro Model-Safety Assessment of Potential Clinical Usage, *Oxidative Medicine and Cellular Longevity* (2019) 6740325.
- [80] S. Ravichandran, V. Paluri, G. Kumar, K. Loganathan, B.R. Kokati Venkata, A novel approach for the biosynthesis of silver oxide nanoparticles using aqueous leaf extract of *Callistemon lanceolatus* (Myrtaceae) and their therapeutic potential, *Journal of Experimental Nanoscience* 11(6) (2015) 445-458.
- [81] L. Zhang, G. Jia, M. Tang, C. Chen, J. Niu, H. Huang, B. Kang, J. Pei, H. Zeng, G. Yuan, Simultaneous enhancement of anti-corrosion, biocompatibility, and antimicrobial activities by hierarchically-structured brushite/Ag₃PO₄-coated Mg-based scaffolds, *Materials Science and Engineering C* 111 (2020) 110779.
- [82] J. Li, W. Fang, C. Yu, W. Zhou, L. zhu, Y. Xie, Ag-based semiconductor photocatalysts in environmental purification, *Applied Surface Science* 358 (2015) 46-56.
- [83] P. Senthil Kumar, C.S. Sunandana, Steady-State Photoluminescence Characteristics of Sb-Doped AgI Thin Films, *Nano Letters* 2(9) (2002) 975–978.
- [84] S.I. Sadovnikov, E.A. Kozlova, E.Y. Gerasimov, A.A. Rempel, Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions on nanostructured Ag₂S and Ag₂S/Ag, *Catalysis Communications* 100 (2017) 178-182.
- [85] L. Han, P. Wang, C. Zhu, Y. Zhai, S. Dong, Facile solvothermal synthesis of cube-like Ag@AgCl: a highly efficient visible light photocatalyst, *Nanoscale* 3(7) (2011) 2931-2935.
- [86] P. Wang, B. Huang, X. Zhang, X. Qin, H. Jin, Y. Dai, Z. Wang, J. Wei, J. Zhan, S. Wang, J. Wang, M.H. Whangbo, Highly efficient visible-light plasmonic photocatalyst Ag@AgBr, *Chemistry* 15(8) (2009) 1821-1824.

- [87] C. An, J. Liu, S. Wang, J. Zhang, Z. Wang, R. Long, Y. Sun, Concaving AgI sub-microparticles for enhanced photocatalysis, *Nano Energy* 9 (2014) 204-211.
- [88] H. Dong, G. Chen, J. Sun, C. Li, Y. Yu, D. Chen, A novel high-efficiency visible-light sensitive Ag_2CO_3 photocatalyst with universal photodegradation performances: Simple synthesis, reaction mechanism and first-principles study, *Applied Catalysis B* 134-135 (2013) 46-54.
- [89] G. Dai, J. Yu, G. Liu, A New Approach for Photocorrosion Inhibition of Ag_2CO_3 Photocatalyst with Highly Visible-Light-Responsive Reactivity, *Journal of Physical Chemistry C* 116(29) (2012) 15519-15524.
- [90] X. Li, P. Xu, M. Chen, G. Zeng, D. Wang, F. Chen, W. Tang, C. Chen, C. Zhang, X. Tan, Application of silver phosphate-based photocatalysts: Barriers and solutions, *Chemical Engineering Journal* 366 (2019) 339-357.
- [91] H. Dong, Z. Li, X. Xu, Z. Ding, L. Wu, X. Wang, X. Fu, Visible light-induced photocatalytic activity of delafossite AgMO_2 ($M=\text{Al, Ga, In}$) prepared via a hydrothermal method, *Applied Catalysis B* 89(3-4) (2009) 551-556.
- [92] W. C. Sheets, E. S. Stampler, M. I. Bertoni, M. Sasaki, T.J. Marks, T. O. Mason, K.R. Poeppelmeier, Silver Delafossite Oxides, *Inorganic Chemistry* 47(7) (2008) 2696-2705.
- [93] B. Weng, M.-Y. Qi, C. Han, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, Photocorrosion Inhibition of Semiconductor-Based Photocatalysts: Basic Principle, Current Development, and Future Perspective, *ACS Catalysis* 9(5) (2019) 4642-4687.
- [94] L. Kuai, B. Geng, X. Chen, Y. Zhao, Y. Luo, Facile subsequently light-induced route to highly efficient and stable sunlight-driven Ag-AgBr plasmonic photocatalyst, *Langmuir* 26(24) (2010) 18723-18727.
- [95] K. Funke, Solid State Ionics: from Michael Faraday to green energy-the European dimension, *Science and Technology of Advanced Materials* 14(4) (2013) 043502.
- [96] P. Thakur, P. Raizada, P. Singh, A. Kumar, A.A.P. Khan, A.M. Asiri, Exploring recent advances in silver halides and graphitic carbon nitride-based photocatalyst for energy and environmental applications, *Arabian Journal of Chemistry* 13(11) (2020) 8271-8300.
- [97] M. Assis, F.C. Groppo Filho, D.S. Pimentel, T. Robeldo, A.F. Gouveia, T.F.D. Castro, H.C.S. Fukushima, C.C. Foggi, J.P.C. Costa, R.C. Borra, J. Andrés, E. Longo, Ag Nanoparticles/AgX ($X=\text{Cl, Br and I}$) Composites with Enhanced Photocatalytic Activity and Low Toxicological Effects, *ChemistrySelect* 5(15) (2020) 4655-4673.
- [98] S. Hull, Superionics: crystal structures and conduction processes, *Reports on Progress in Physics* 67(7) (2004) 1233-1314.
- [99] Z. Sárközi, J. Sevcsik, M. Kun, *Fotósok könyve*, Muszaki Könyvkiadó (1977) pp. 392-486
- [100] Y. Chi, L. Zhao, X. Li, H. Zhu, W. Guo, First principles study of the Ag nanoclusters adsorption effect on the photocatalytic properties of AgBr(110) surface, *Applied Surface Sciences* 440 (2018) 907-915.
- [101] H. Tang, Y. Wang, D. Zhang, K. Wu, H. Huang, Shape-controllable synthesis and morphology-dependent photocatalytic properties of AgBr photocatalysts, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 27(7) (2016) 6955-6963.
- [102] C. Zhang, L. Ai, L. Li, J. Jiang, One-pot solvothermal synthesis of highly efficient, daylight active and recyclable Ag/AgBr coupled photocatalysts with synergistic dual photoexcitation, *Journal of Alloys and Compounds* 582 (2014) 576-582.
- [103] X. Guo, D. Deng, Q. Tian, One pot controllable synthesis of AgCl nanocrystals with different morphology and their photocatalytic activity, *Powder Technology* 308 (2017) 206-213.
- [104] K. Dai, L. Lu, G. Zhu, Z. Liu, Q. Liu, Z. Chen, A scalable synthesis technique of novel AgBr microcrystal and its visible light photocatalytic performance, *Materials Letters* 87 (2012) 94-96.

- [105] C. Kong, B. Ma, K. Liu, F. Pu, Z. Yang, S. Yang, Templated-synthesis of hierarchical Ag-AgBr hollow cubes with enhanced visible-light-responsive photocatalytic activity, *Applied Surface Science* 443 (2018) 492-496.
- [106] Y. Tang, Z. Jiang, G. Xing, A. Li, P.D. Kanhere, Y. Zhang, T.C. Sum, S. Li, X. Chen, Z. Dong, Z. Chen, Efficient Ag@AgCl Cubic Cage Photocatalysts Profit from Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer Processes, *Advanced Functional Materials* 23(23) (2013) 2932-2940.
- [107] X. Xu, X. Shen, H. Zhou, D. Qiu, G. Zhu, K. Chen, Facile microwave-assisted synthesis of monodispersed ball-like Ag@AgBr photocatalyst with high activity and durability, *Applied Catalysis A* 455 (2013) 183-192.
- [108] B. Kobayashi, H. Ohkita, T. Mizushima, N. Kakuta, Preparation of tabular silver bromide and its photocatalytic performance, *Catalysis Communications* 45 (2014) 21-24.
- [109] Y. Bi, J. Ye, In situ oxidation synthesis of Ag/AgCl core-shell nanowires and their photocatalytic properties, *Chem Commun (Camb)* (43) (2009) 6551-6553.
- [110] H. Wang, J. Gao, T. Guo, R. Wang, L. Guo, Y. Liu, J. Li, Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties, *Chemical Communications* 48(2) (2012) 275-277.
- [111] M. Zhu, P. Chen, W. Ma, B. Lei, M. Liu, Template-free synthesis of cube-like Ag/AgCl nanostructures via a direct-precipitation protocol: highly efficient sunlight-driven plasmonic photocatalysts, *ACS Applied Materials & Interfaces* 4(11) (2012) 6386-6392.
- [112] D.H. Cui, Y.F. Zheng, X.C. Song, A novel visible-light-driven photocatalyst Ag₂O/AgI with highly enhanced photocatalytic performances, *Journal of Alloys and Compounds* 701 (2017) 163-169.
- [113] F. Mohandes, M. Salavati-Niasari, Application of a new coordination compound for the preparation of AgI nanoparticles, *Materials Research Bulletin* 48(10) (2013) 3773-3782.
- [114] D. Wang, M. Zhao, Q. Luo, R. Yin, J. An, X. Li, An efficient visible-light photocatalyst prepared by modifying AgBr particles with a small amount of activated carbon, *Materials Research Bulletin* 76 (2016) 402-410.
- [115] M. Yang, K. Zhou, Synthesis and characterizations of spherical hollow composed of AgI nanoparticle using AgBr as the precursor, *Applied Surface Science* 257(7) (2011) 2503-2507.
- [116] Q. Liang, Y. Shi, W. Ma, Z. Li, X. Yang, Large-scale preparation and morphology-dependent photodegradation performances of monodispersed AgBr crystals, *Applied Catalysis A* 455 (2013) 199-205.
- [117] X. Xiao, L. Ge, C. Han, Y. Li, Z. Zhao, Y. Xin, S. Fang, L. Wu, P. Qiu, A facile way to synthesize Ag@AgBr cubic cages with efficient visible-light-induced photocatalytic activity, *Applied Catalysis B* 163 (2015) 564-572.
- [118] B. Li, H. Wang, B. Zhang, P. Hu, C. Chen, L. Guo, Facile synthesis of one dimensional AgBr@Ag nanostructures and their visible light photocatalytic properties, *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(23) (2013) 12283-12287.
- [119] S. Sohrabnezhad, A. Pourahmad, M. Razavi, Silver bromide in montmorillonite as visible light-driven photocatalyst and the role of montmorillonite, *Applied Physics A* 122(9) (2016) 822.
- [120] Z. Cheng, X. Chu, Z. Sheng, J. Xu, H. Zhong, L. Zhang, Synthesis of quasi-spherical AgBr microcrystal via a simple ion-exchange route, *Materials Letters* 168 (2016) 99-102.
- [121] D.K. Bhatt, U.D. Patel, Mechanism underlying visible-light photocatalytic activity of Ag/AgBr: Experimental and theoretical approaches, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 135 (2019) 109118.
- [122] L. Song, S. Zhang, S. Zhang, Super-high photocatalytic activity, stability and improved photocatalytic mechanism of monodisperse AgBr doped with In, *Journal of Hazardous Materials* 299 (2015) 570-576.

- [123] L. Cui, T. Jiao, Q. Zhang, J. Zhou, Q. Peng, Facile Preparation of Silver Halide Nanoparticles as Visible Light Photocatalysts, *Nanomaterials and Nanotechnology* 5 (2015) 20.
- [124] J. Tian, R. Liu, G. Wang, Y. Xu, X. Wang, H. Yu, Dependence of metallic Ag on the photocatalytic activity and photoinduced stability of Ag/AgCl photocatalyst, *Applied Surface Science* 319 (2014) 324-331.
- [125] Y. Lu, Y. Qin, D. Yu, J. Zhou, Stepwise Evolution of AgCl Microcrystals from Octahedron into Hexapod with Mace Pods and their Visible Light Photocatalytic Activity, *Crystals* 9(8) (2019) 401.
- [126] C. Han, L. Ge, C. Chen, Y. Li, Z. Zhao, X. Xiao, Z. Li, J. Zhang, Site-selected synthesis of novel Ag@AgCl nanoframes with efficient visible light induced photocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry A* 2(31) (2014) 12594-12600.
- [127] S. Wu, X. Shen, Z. Ji, G. Zhu, H. Zhou, H. Zang, T. Yu, C. Chen, C. Song, L. Feng, M. Zhao, K. Chen, Morphological syntheses and photocatalytic properties of well-defined sub-100 nm Ag/AgCl nanocrystals by a facile solution approach, *Journal of Alloys and Compounds* 693 (2017) 132-140.
- [128] Z. Xu, L. Han, P. Hu, S. Dong, Facile synthesis of small Ag@AgCl nanoparticles via a vapor diffusion strategy and their highly efficient visible-light-driven photocatalytic performance, *Catalysis Science & Technology* 4(10) (2014) 3615-3619.
- [129] H. Gatemala, C. Thammacharoen, S. Ekgasit, 3D AgCl microstructures selectively fabricated via Cl⁻-induced precipitation from [Ag(NH₃)₂]⁺, *CrystEngComm* 16(29) (2014) 6688-6696.
- [130] X.-J. Wen, C.-H. Shen, Z.-H. Fei, D. Fang, Z.-T. Liu, J.-T. Dai, C.-G. Niu, Recent developments on AgI based heterojunction photocatalytic systems in photocatalytic application, *Chemical Engineering Journal* 383 (2020) 123083.
- [131] J. Liu, S. He, C. An, J. Zhang, A novel organic-inorganic hybrid composition for controllably synthesizing AgI nanocrystals, 1839 (2017) 020073.
- [132] Y. Liang, H. Wang, L. Liu, P. Wu, W. Cui, J.G. McEvoy, Z. Zhang, Microwave-assisted synthesis of a superfine Ag/AgI photocatalyst with high activity and excellent durability, *Journal of Materials Science* 50(21) (2015) 6935-6946.
- [133] W. Jiang, Y. Zeng, X. Wang, X. Yue, S. Yuan, H. Lu, B. Liang, Preparation of Silver Carbonate and its Application as Visible Light-driven Photocatalyst Without Sacrificial Reagent, *Photochemistry and Photobiology* 91(6) (2015) 1315-1323.
- [134] N. Yu, R. Dong, J. Liu, K. Huang, B. Geng, Synthesis of Ag/Ag₂CO₃ heterostructures with high length-diameter ratios for excellent photoactivity and anti-photocorrosion, *RSC Advances* 6(106) (2016) 103938-103943.
- [135] C. Feng, G. Li, P. Ren, Y. Wang, X. Huang, D. Li, Effect of photo-corrosion of Ag₂CO₃ on visible light photocatalytic activity of two kinds of Ag₂CO₃/TiO₂ prepared from different precursors, *Applied Catalysis B* 158-159 (2014) 224-232.
- [136] H.-Y. Liu, C. Liang, C.-G. Niu, D.-W. Huang, Y.-B. Du, H. Guo, L. Zhang, Y.-Y. Yang, G.-M. Zeng, Facile assembly of g-C₃N₄/Ag₂CO₃/graphene oxide with a novel dual Z-scheme system for enhanced photocatalytic pollutant degradation, *Applied Surface Science* 475 (2019) 421-434.
- [137] S. Fu, W. Yuan, Y. Yan, H. Liu, X. Shi, F. Zhao, J. Zhou, Highly efficient visible-light photoactivity of Z-scheme MoS₂/Ag₂CO₃ photocatalysts for organic pollutants degradation and bacterial inactivation, *Journal of Environmental Management* 252 (2019) 109654.
- [138] G. Botelho, J. Andres, L. Gracia, L.S. Matos, E. Longo, Photoluminescence and Photocatalytic Properties of Ag₃PO₄ Microcrystals: An Experimental and Theoretical Investigation, *Chempluschem* 81(2) (2016) 202-212.

- [139] S. Krungchanuchat, N. Ekthammathat, A. Phuruangrat, S. Thongtem, T. Thongtem, High UV-visible photocatalytic activity of Ag_3PO_4 dodecahedral particles synthesized by a simple hydrothermal method, *Materials Letters* 201 (2017) 58-61.
- [140] I.R. Orriss, T.R. Arnett, R.G. Russell, Pyrophosphate: a key inhibitor of mineralisation, *Curr Opin Pharmacol* 28 (2016) 57-68.
- [141] X. Song, R. Li, M. Xiang, S. Hong, K. Yao, Y. Huang, Morphology and photodegradation performance of Ag_3PO_4 prepared by $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, *Ceramics International* 43(5) (2017) 4692-4701.
- [142] J. Raudonienė, R. Skaudzius, A. Zarkov, A. Selskis, O. Karlsson, A. Kareiva, E. Garskaite, Wet-chemistry synthesis of shape-controlled Ag_3PO_4 crystals and their 3D surface reconstruction from SEM imagery, *Powder Technology* 345 (2019) 26-34.
- [143] L. Dong, P. Wang, S. Wang, P. Lei, Y. Wang, A simple way for Ag_3PO_4 tetrahedron and tetrapod microcrystals with high visible-light-responsive activity, *Materials Letters* 134 (2014) 158-161.
- [144] X. Chen, Y. Dai, X. Wang, Methods and mechanism for improvement of photocatalytic activity and stability of Ag_3PO_4 : A review, *Journal of Alloys and Compounds* 649 (2015) 910-932.
- [145] Z.-M. Yang, Y. Tian, G.-F. Huang, W.-Q. Huang, Y.-Y. Liu, C. Jiao, Z. Wan, X.-G. Yan, A. Pan, Novel 3D flower-like Ag_3PO_4 microspheres with highly enhanced visible light photocatalytic activity, *Materials Letters* 116 (2014) 209-211.
- [146] Z. Yi, J. Ye, N. Kikugawa, T. Kako, S. Ouyang, H. Stuart-Williams, H. Yang, J. Cao, W. Luo, Z. Li, Y. Liu, R.L. Withers, An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation, *Nature Materials* 9(7) (2010) 559–564.
- [147] X. Guan, J. Shi, L. Guo, Ag_3PO_4 photocatalyst: Hydrothermal preparation and enhanced O_2 evolution under visible-light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy* 38(27) (2013) 11870-11877.
- [148] P. Dong, Y. Wang, H. Li, H. Li, X. Ma, L. Han, Shape-controllable synthesis and morphology-dependent photocatalytic properties of Ag_3PO_4 crystals, *Journal of Materials Chemistry A* 1(15) (2013) 4651-4656.
- [149] Y. Bi, H. Hu, Z. Jiao, H. Yu, G. Lu, J. Ye, Two-dimensional dendritic Ag_3PO_4 nanostructures and their photocatalytic properties, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14(42) (2012) 14486-14488.
- [150] R. Dhanabal, A. Chithambararaj, S. Velmathi, A.C. Bose, Visible light driven degradation of methylene blue dye using Ag_3PO_4 , *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3(3) (2015) 1872-1881.
- [151] S. Remita, P. Fontaine, E. Lacaze, Y. Borensztein, H. Sellame, R. Farha, C. Rochas, M. Goldmann, X-ray radiolysis induced formation of silver nano-particles: A SAXS and UV-visible absorption spectroscopy study, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 263(2) (2007) 436-440.
- [152] C. Wu, L. Shen, Y.C. Zhang, Q. Huang, Synthesis of AgBr/ZnO nanocomposite with visible light-driven photocatalytic activity, *Materials Letters* 66(1) (2012) 83-85.
- [153] L. Shi, L. Liang, J. Ma, Y. Meng, S. Zhong, F. Wang, J. Sun, Highly efficient visible light-driven $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{ZnO}$ composite photocatalyst for degrading Rhodamine B, *Ceramic International* 40(2) (2014) 3495-3502.
- [154] F. Fu, Y. Zhang, L. Yan, Y. Wang, X. Gao, D. Wang, Preparation of efficient $\text{Ag}/\text{AgBr}/\text{TiO}_2$ visible light photocatalyst for destruction of MB, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28(1) (2016) 691-696.
- [155] Q. Xu, L. Zhang, J. Yu, S. Wageh, A.A. Al-Ghamdi, M. Jaroniec, Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications, *Materials Today* 21(10) (2018) 1042-1063.

- [156] M. Endo-Kimura, M. Janczarek, Z. Bielan, D. Zhang, K. Wang, A. Markowska-Szczupak, E. Kowalska, Photocatalytic and Antimicrobial Properties of $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ Heterojunction, *ChemEngineering* 3(1) (2019) 3.
- [157] X. Yao, X. Liu, One-pot synthesis of ternary $\text{Ag}_2\text{CO}_3/\text{Ag}/\text{AgCl}$ photocatalyst in natural geothermal water with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Journal of Hazardous Materials* 280 (2014) 260-268.
- [158] A.L. Patterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56(10) (1939) 978-982.
- [159] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Materials Research Bulletin* 3 (1968) 37-46.
- [160] Y. Zou, H. Huang, S. Li, J. Wang, Y. Zhang, Synthesis of supported Ag/AgCl composite materials and their photocatalytic activity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 376 (2019) 43-53.
- [161] M. Mostafa, H.E. Ramadan, M.A. El-Amir, Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media, *Journal of Environmental Radioactivity* 150 (2015) 9-19.
- [162] Y. Ao, J. Bao, P. Wang, C. Wang, A novel heterostructured plasmonic photocatalyst with high photocatalytic activity: $\text{Ag}@\text{AgCl}$ nanoparticles modified titanium phosphate nanoplates, *Journal of Alloys and Compounds* 698 (2017) 410-419.
- [163] J.Y. Park, I. Lee, J. Ham, S. Gim, J.L. Lee, Simple and scalable growth of AgCl nanorods by plasma-assisted strain relaxation on flexible polymer substrates, *Nature Communications* 8 (2017) 15650.
- [164] D.J. Wilson, A.A. Sokol, S.A. French, C.R.A. Catlow, Defect structures in silver chloride, *Journal of Physics: Condensed Matter* 16(27) (2004) S2827.
- [165] S. Yang, D. Xu, B. Chen, B. Luo, W. Shi, In-situ synthesis of a plasmonic $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{O}$ heterostructures for degradation of ciprofloxacin, *Applied Catalysis B* 204 (2017) 602-610.
- [166] L. Song, T. Li, S. Zhang, Synthesis and characterization of Ag/AgBrO_3 photocatalyst with high photocatalytic activity, *Materials Chemistry and Physics* 182 (2016) 119-124.
- [167] T. Wei, S. Gao, Q. Wang, H. Xu, Z. Wang, B. Huang, Y. Dai, Preparation of $\text{AgBr}/\text{AgBrO}_3$ nanoparticles by impregnation method and their transform into Ag/AgBr under visible-light irradiation, *Materials Letters* 195 (2017) 112-115.
- [168] S. Bao, Z. Wang, X. Gong, C. Zeng, Q. Wu, B. Tian, J. Zhang, AgBr tetradecahedrons with co-exposed $\{100\}$ and $\{111\}$ facets: simple fabrication and enhancing spatial charge separation using facet heterojunctions, *Journal of Materials Chemistry A* 4(47) (2016) 18570-18577.
- [169] H. Mao, J. Feng, X. Ma, C. Wu, X. Zhao, One-dimensional silver nanowires synthesized by self-seeding polyol process, *Journal of Nanoparticle Research* 14(6) (2012) 887.
- [170] H. Wang, X. Lang, J. Gao, W. Liu, D. Wu, Y. Wu, L. Guo, J. Li, Polyhedral AgBr microcrystals with an increased percentage of exposed $\{111\}$ facets as a highly efficient visible-light photocatalyst, *Chemistry – A European Journal* 18(15) (2012) 4620-4626.
- [171] L. Baia, D. Muresan, M. Baia, J. Popp, S. Simon, Structural properties of silver nanoclusters–phosphate glass composites, *Vibrational Spectroscopy* 43(2) (2007) 313-318.
- [172] S. Yao, S. Xue, J. Zhang, X. Shen, Characterization and mechanism analysis of AgBr mixed cuboid WO_3 rods with enhanced photocatalytic activity, *RSC Advances* 6(96) (2016) 93436-93444.
- [173] M.R. Maurice Romand, Jean-Pierre Deloume, X-ray photoelectron emission studies of mixed selenides AgGaSe_2 and Ag_9GaSe_6 , *Journal of Solid State Chemistry* 25 (1978) 59-64.
- [174] E. Bárdos, A.K. Király, Z. Pap, L. Baia, S. Garg, K. Hernádi, The effect of the synthesis temperature and duration on the morphology and photocatalytic activity of BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) materials, *Applied Surface Science* 479 (2019) 745-756.

- [175] Z. Kása, L. Baia, K. Magyari, K. Hernádi, Z. Pap, Innovative visualization of the effects of crystal morphology on semiconductor photocatalysts. Tuning the Hückel polarity of the shape-tailoring agents: the case of Bi_2WO_6 , *CrystEngComm* 21(8) (2019) 1267-1278.
- [176] A. Feraru, Z.R. Tóth, K. Magyari, Z. Pap, M. Todea, M. Mureşan-Pop, D.C. Vodnar, E. Licarete, K. Hernadi, L. Baia, Composites based on silicate bioactive glasses and silver iodide microcrystals for tissue engineering applications, *Journal of Non-Crystalline Solids* 547 (2020) 120293.
- [177] O. Lakbita, B. Rhouta, F. Maury, F. Senocq, M. Amjoud, L. Daoudi, On the key role of the surface of palygorskite nanofibers in the stabilization of hexagonal metastable $\beta\text{-Ag}_2\text{CO}_3$ phase in palygorskite-based nanocomposites, *Applied Clay Science* 172 (2019) 123-134.
- [178] W. da S. Pereira, C.B. Gozzo, E. Longo, E.R. Leite, J.C. Sczancoski, Investigation on the photocatalytic performance of $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ microcrystals for the degradation of organic pollutants, *Applied Surface Science* 493 (2019) 1195-1204.
- [179] S. Feng, M. Wang, Y. Zhou, P. Li, W. Tu, Z. Zou, Double-shelled plasmonic Ag-TiO₂ hollow spheres toward visible light-active photocatalytic conversion of CO₂ into solar fuel, *APL Materials* 3(10) (2015) 104416.
- [180] R. Quesada-Cabrera, C. Sotelo-Vazquez, J.C. Bear, J.A. Darr, I.P. Parkin, Photocatalytic Evidence of the Rutile-to-Anatase Electron Transfer in Titania, *Advanced Materials Interfaces* 1(6) (2014) 1400069.
- [181] Z. Wei, M. Janczarek, M. Endo, C. Colbeau-Justin, B. Ohtani, E. Kowalska, Silver-modified octahedral anatase particles as plasmonic photocatalyst, *Catal Today* 310 (2018) 19-25.
- [182] V.K. Kaushik, XPS core level spectra and Auger parameters for some silver compounds, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 56 (1991) 273-277.
- [183] S.W.G. J. S. Hammond, Nicholas. Winograd, X-ray photoelectron spectroscopic studies of cadmium- and silver-oxygen surfaces, *Analytical Chemistry* 47 (1975) 7.
- [184] L. Gomathi Devi, R. Kavitha, A review on plasmonic metal-TiO₂ composite for generation, trapping, storing and dynamic vectorial transfer of photogenerated electrons across the Schottky junction in a photocatalytic system, *Applied Surface Science* 360 (2016) 601-622.
- [185] A. Aronne, M. Fantauzzi, C. Imparato, D. Atzei, L. De Stefano, G. D'Errico, F. Sannino, I. Rea, D. Pirozzi, B. Elsener, P. Pernice, A. Rossi, Electronic properties of TiO₂-based materials characterized by high Ti^{3+} self-doping and low recombination rate of electron-hole pairs, *RSC Advances* 7(4) (2017) 2373-2381.
- [186] J. Singh, K. Sahu, R. Singh, T. Som, R.K. Kotnala, S. Mohapatra, Thermal annealing induced strong photoluminescence enhancement in Ag-TiO₂ plasmonic nanocomposite thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 786 (2019) 750-757.
- [187] B. Santara, P.K. Giri, K. Imakita, M. Fujii, Evidence for Ti Interstitial Induced Extended Visible Absorption and Near Infrared Photoluminescence from Undoped TiO₂ Nanoribbons: An In Situ Photoluminescence Study, *Journal of Physical Chemistry C* 117(44) (2013) 23402-23411.

9. Disszertációhoz kapcsolódó saját publikációk

1. **Zs.-R. Tóth**, K. Hernadi, L. Baia, G. Kovács, Zs. Pap, Controlled formation of Ag-Ag_xO nanoparticles on the surface of commercial TiO₂ based composites for enhanced photocatalytic degradation of oxalic acid and phenol, *Catalysis Today*, *in press*, 2020, DOI: 10.1016/j.cattod.2020.06.051

2. **Zs.-R. Tóth**, Zs. Pap, J. Kiss, L. Baia, T. Gyulavári, Zs. Czekes, M. Todea, K. Magyari, G. Kovács, K. Hernadi, Shape tailoring of AgBr microstructures: effect of the cations of different bromide sources and the applied surfactants, *RSC Advances*, 2021, 11, 9709-9720, DOI: 10.1039/D0RA09144H

3. **Zs.-R. Tóth**, S. K. Maity, T. Gyulavári, E. Bárdos, L. Baia, G. Kovács, S. Garg, Zs. Pap, K. Hernadi, Solvothermal crystallization of Ag@AgCl microcrystals: the effect of different chloride sources/shape-tailoring agents, *Catalysts*, 2021, 11(3), 379, DOI: 10.3390/catal11030379

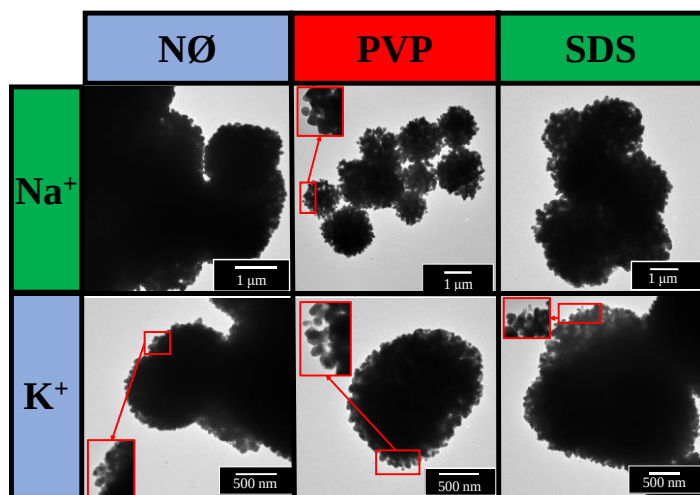
4. **Zs.-R. Tóth**, D. Debreczeni, T. Gyulavári, I. Székely, M. Todea, G. Kovács, K. Magyar, L. Baia, Zs. Pap, K. Hernadi, Rapid synthesis method of Ag₃PO₄ re-usable semiconductor

kézirat előkészületben

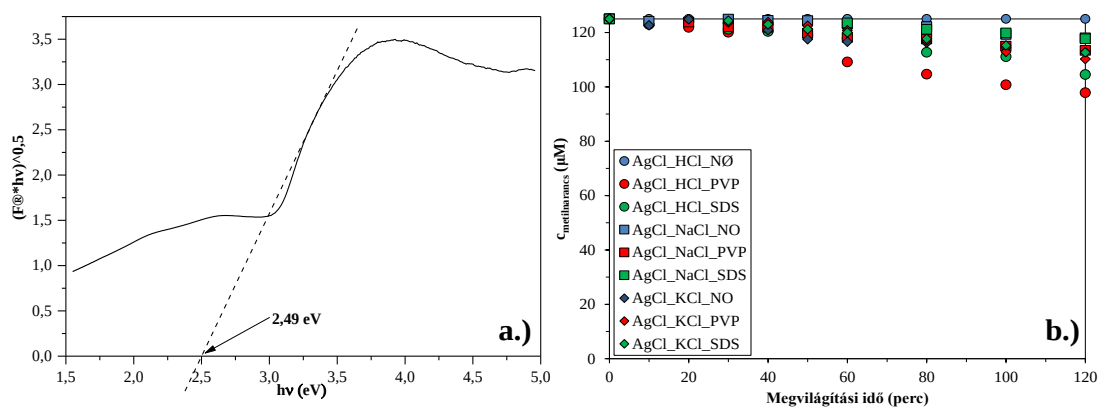
Függelék

1. függelék: Az AgCl mintasorozatok XRD-ben észlelt reflexióit összesítő táblázat, a tiltottsáv-szélesség - és MO bontásakor tapasztalt konverzió értékek

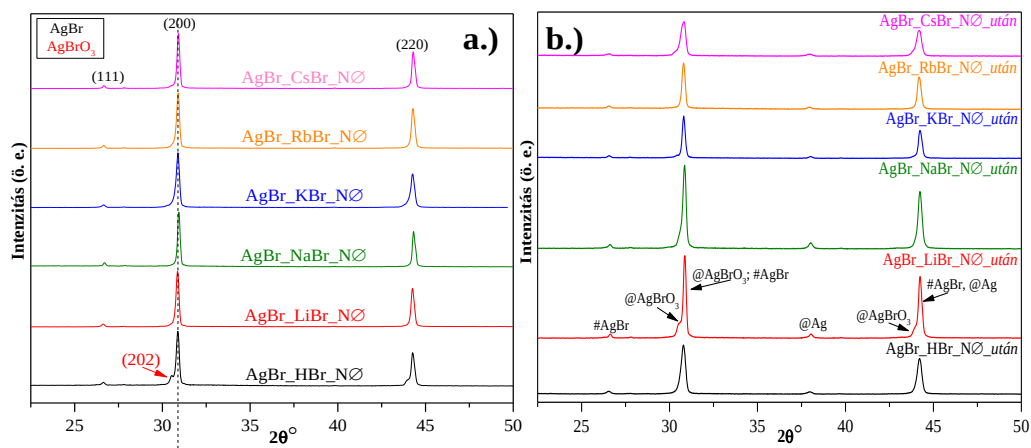
Minta	Összefoglaló táblázat a 10 ábrán található diffraktogramokban megjelenő reflexiókról										Tiltottsáv -szélesség (eV)	Konverzió (%) -2 óra-
	Fő vegyület			Váll			Kis mennyiségben jelenlevő anyagok					
	AgCl (≈27.7°)	AgCl (≈32.2°)	AgCl (≈46.2°)	1. (≈27.6°)	2. (≈32.6°)	3. (≈45.9°)	AgClO ₄ (≈25.0°)	AgClO ₃ (≈29.0°)	Ag (≈38.0°)	AgClO ₃ (?) (≈41.4°)		
AgCl_HCl_NØ	x	x	x	x	x	x		x		x	2,34	0,00
AgCl_HCl_PVP	x	x	x				x	x		x	2,41	21,74
AgCl_HCl_SDS	x	x	x	x	x	x	x	x		x	2,67	16,37
AgCl_NaCl_NØ	x	x	x					x		x	2,55	5,57
AgCl_NaCl_PVP	x	x	x	x	x	x					2,38	9,27
AgCl_NaCl_SDS	x	x	x				x	x		x	2,35	5,84
AgCl_KCl_NØ	x	x	x	x	x	x			x		2,49	9,77
AgCl_KCl_PVP	x	x	x						x		2,49	11,83
AgCl_KCl_SDS	x	x	x						x		2,49	9,87
COD számú kártya	00-031-1238						00-031-1239	00-101-0506	00-001-1167	00-101-0506		



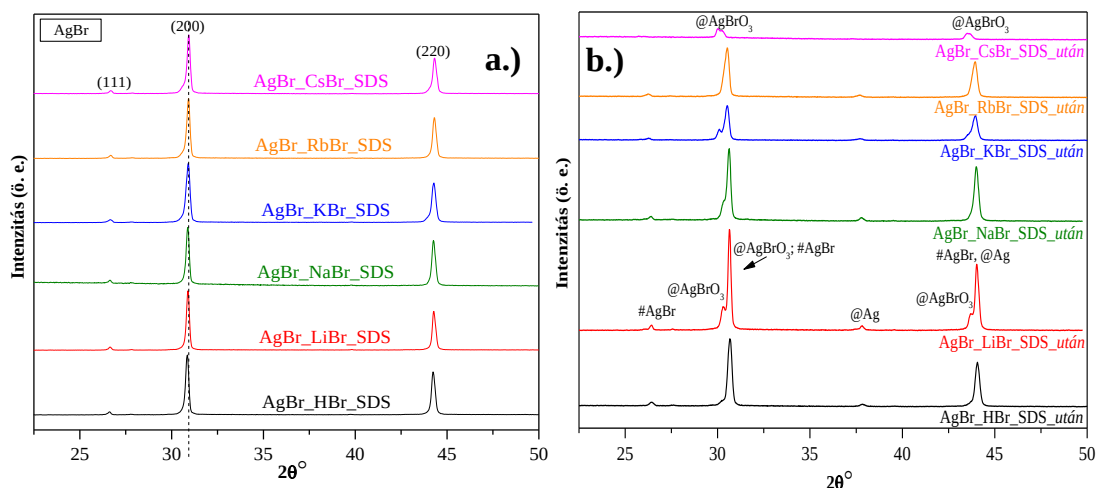
2. függelék: Az AgCl mintasorozat transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételei (NØ; PVP és SDS)



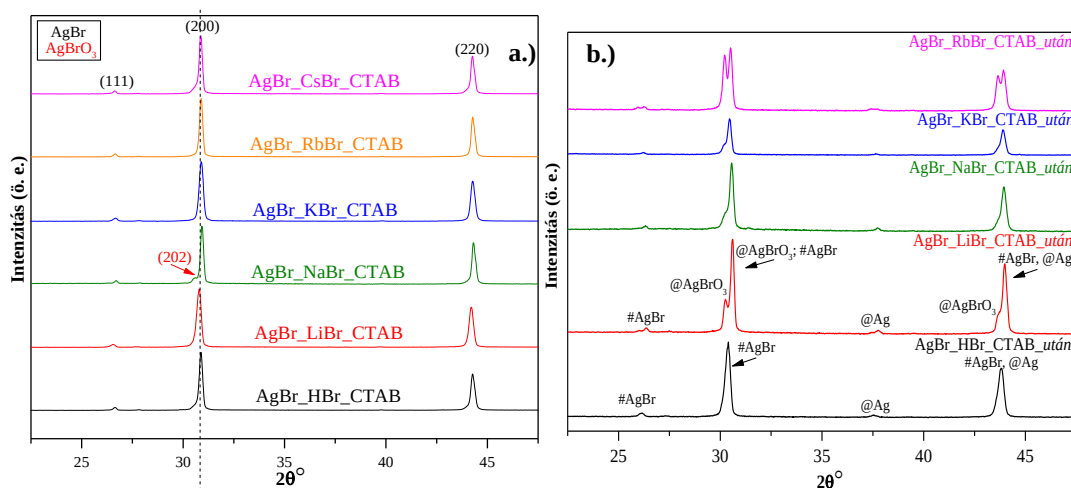
3. függelék: A Kubelka-Munk módszer alkalmazása az AgCl_KCl_PVP mintán és az AgCl metilnarancs látható fény megvilágítása mellett meghatározott bomlás görbék



4. függelék: A alakformáló mentes AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) a szintéziseket követően és b.) a katalitikus folyamatok után (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok)



5. függelék: SDS alakformálóval szintetizált AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) a szintéziseket követően és b.) a katalitikus folyamatok *után* (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok)

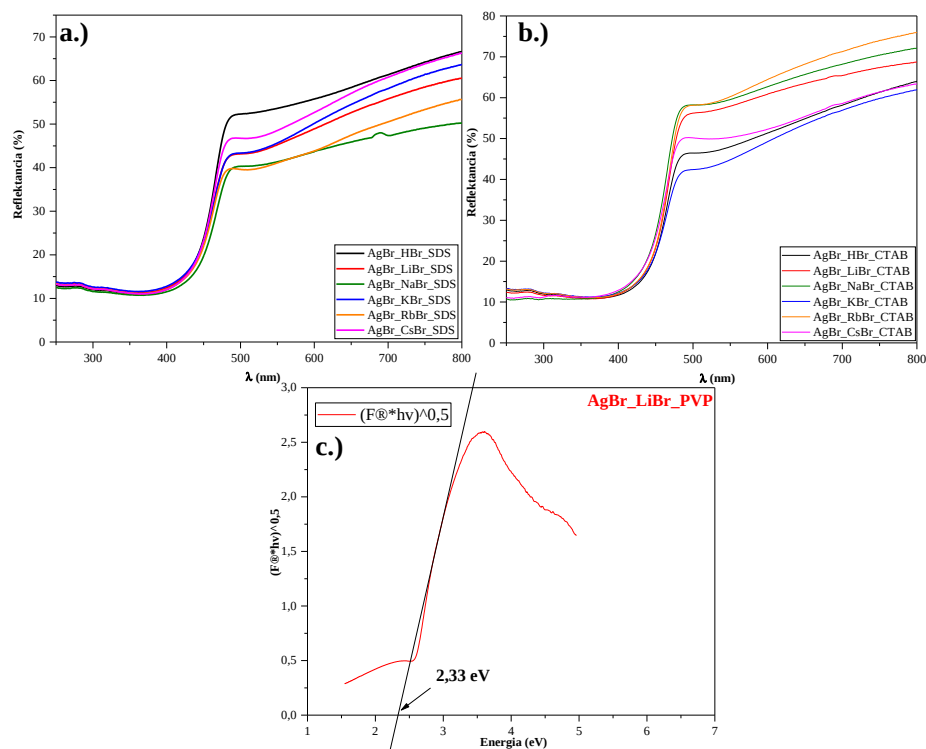


6. függelék: CTAB alakformálóval szintetizált AgBr minták röntgendiffraktogramjai: a.) a szintéziseket követően és b.) a katalitikus folyamatok *után* (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok)

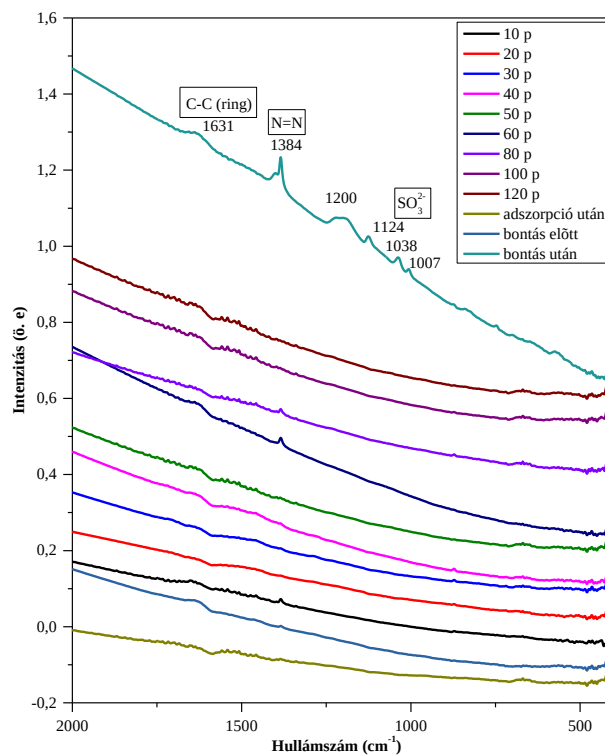
7. függelék: Az AgBr minták szerkezeti, morfológia és optikai jellemzői, illetve peremszög, felületi feszültség és konverzió értékei

Minta	d _{XRD} (nm)	(111)/(200) arány	(220)/(200) arány	d _{SEM} (μm)	Tiltottsáv- szélesség (eV)	Peremszög érték (°)	Konverzió	
							1 óra	2 óra
AgBr_HBr_NØ	*n.a.	0,103	0,622	2,58	2,37	59,3	52,0	85,0
AgBr_HBr_PVP		0,078	0,743	0,92	2,37	51,2	84,1	88,1
AgBr_HBr_CTAB	36,8	0,067	0,632	3,16	2,40	*n.a.	23,5	43,9
AgBr_HBr_SDS	36,8	0,069	0,723	3,06	2,40	*n.a.	41,0	51,1
AgBr_LiBr_NØ	39,5	0,066	0,698	4,26	2,41	*n.a.	64,4	71,25
AgBr_LiBr_PVP	30,5	0,074	0,728	0,71	2,33	32,6	90,6	91,9
AgBr_LiBr_CTAB	34,0	0,067	0,617	4,55	2,38	*n.a.	65,5	83,8
AgBr_LiBr_SDS	39,5	0,065	0,658	4,63	2,34	*n.a.	41,8	69,7
AgBr_NaBr_NØ	42,1	0,097	0,652	2,78	2,32	64,5	52,1	80,8
AgBr_NaBr_PVP	40,7	0,086	0,690	0,76	2,29	46,9	83,8	84,3
AgBr_NaBr_CTAB	36,6	0,086	0,721	4,39	2,43	86,3	87,6	91,2
AgBr_NaBr_SDS	39,7	0,140	0,786	3,39	2,37	*n.a.	38,3	60,1
AgBr_KBr_NØ	34,2	0,070	0,623	3,10	2,40	*n.a.	47,9	77,5
AgBr_KBr_PVP	33,8	0,070	0,615	0,97	2,40	53,4	84,2	84,8
AgBr_KBr_CTAB	42,3	0,070	0,681	3,22	2,40	46,8	38,8	53,0
AgBr_KBr_SDS	33,3	0,066	0,645	2,97	2,38	*n.a.	59,5	83,3
AgBr_RbBr_NØ	36,4	0,072	0,703	3,04	2,38	*n.a.	37,8	54,9
AgBr_RbBr_PVP	*n.a.	0,073	0,709	1,73	2,38	52,8	67,1	85,0
AgBr_RbBr_CTAB	38,1	0,068	0,690	2,74	2,44	*n.a.	10,4	43,9
AgBr_RbBr_SDS	40,0	0,071	0,687	3,25	2,34	*n.a.	21,0	52,7
AgBr_CsBr_NØ	40,6	0,071	0,674	2,99	2,48	63,3	57,9	86,6
AgBr_CsBr_PVP	37,9	0,067	0,654	0,35	2,32	37,7	80,4	88,7
AgBr_CsBr_CTAB	39,1	0,071	0,584	3,16	2,38	88,6	0,0	0,0
AgBr_CsBr_SDS	35,4	0,074	0,615	2,89	2,43	61,4	54,3	81,3

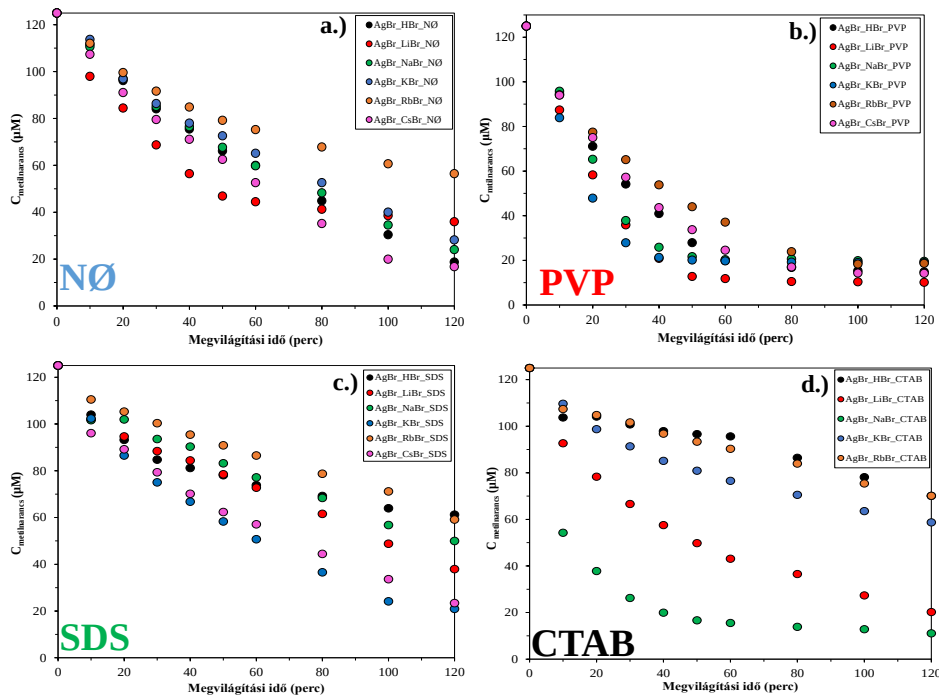
*n.a.-nincs adat, **leghatékonyabb** bontási értékek **zöld** színnel jelölve



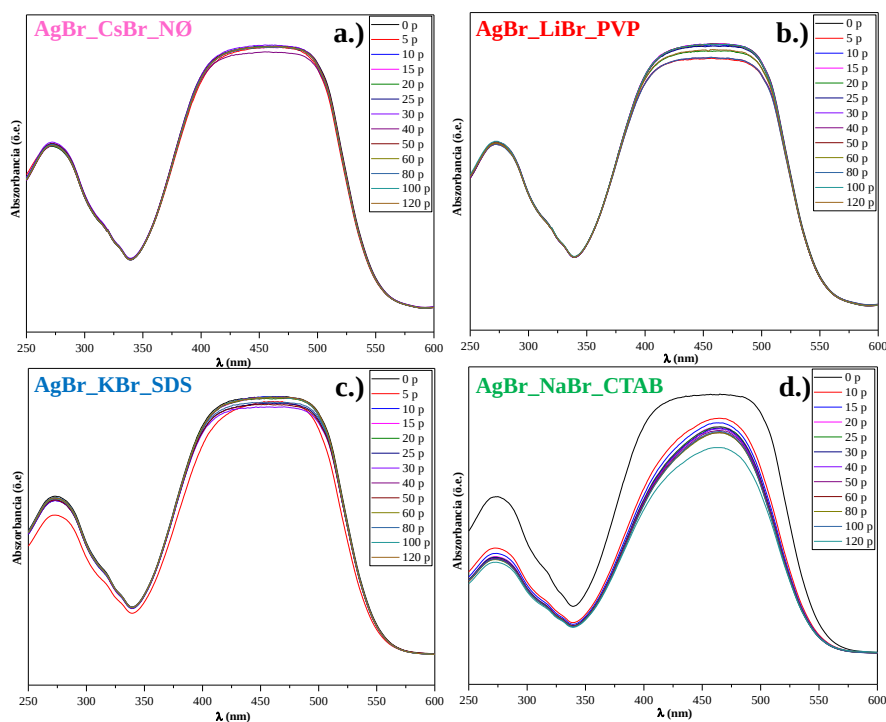
8. függelék: Az a.) AgBr_SDS és b.) AgBr_CTAB minták DR spektrumai és c.) A Kubelka-Munk módszer alkalmazása az AgBr_LiBr_PVP mintán



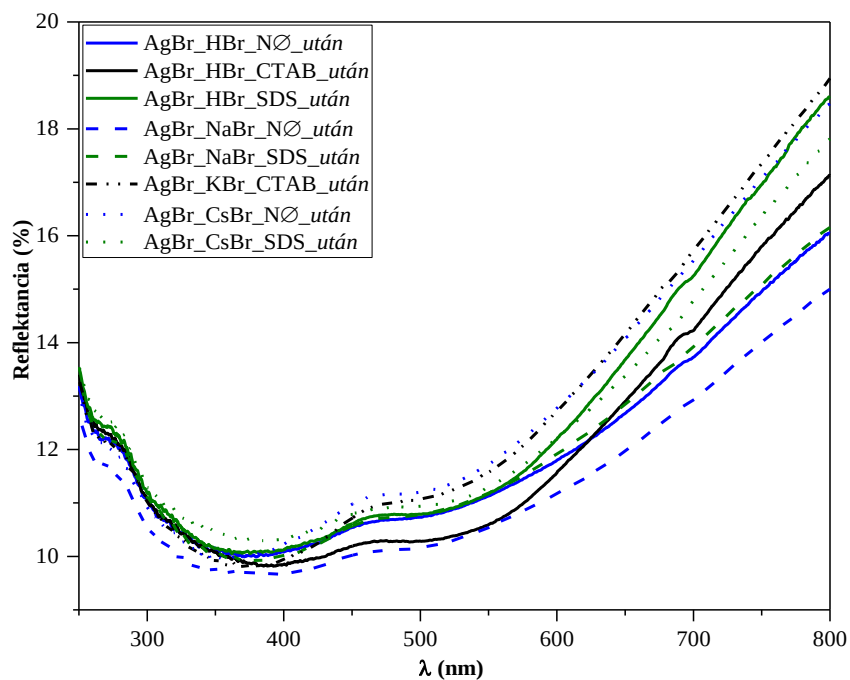
9. függelék: Az AgBr_NaBr_PVP minta IR spektrumai az MO adszorpciót követően, a fotokatalitikus reakció előtt, alatt és után



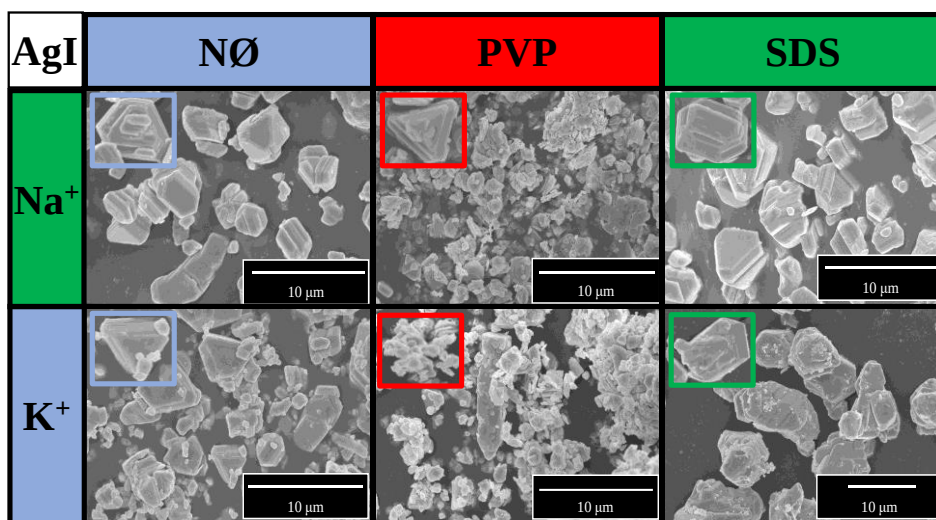
10. függelék: Az AgBr mintasorozatok bomlás görbéi MO bontására látható fény megvilágítása mellett: a.) AgBr_NØ; b.) AgBr_PVP; c.) AgBr_SDS; és d.) AgBr_CTAB



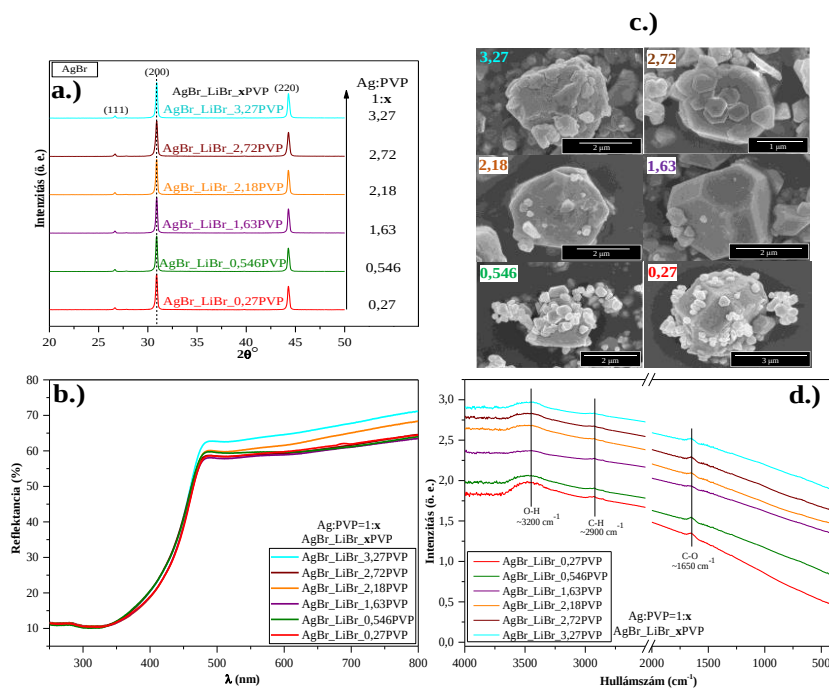
11. függelék: Az oldatfázis spektrumainak változása az adszorpciós idő függvényében: A különböző alakformálóval szintetizált fotokatalizátor sorozatokban leghatékonyabb mintákon végzett adszorpciós mérések: a.) AgBr-CsBr_NØ; b.) AgBr-LiBr_PVP; c.) AgBr-KBr_SDS; d.) AgBr-NaBr_CTAB



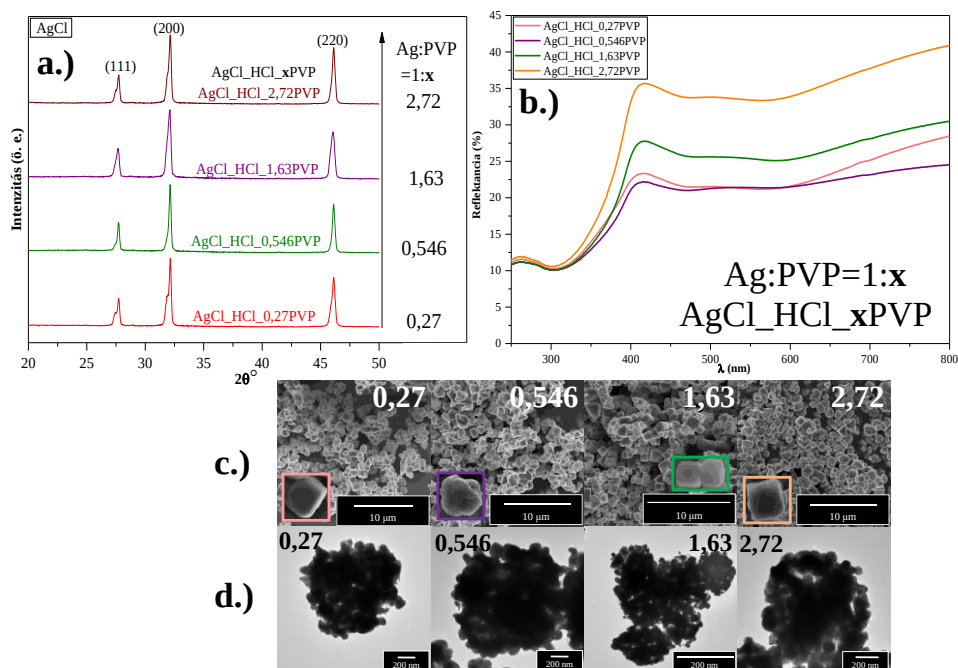
12. függelék: Az AgBr_NØ; AgBr_SDS és AgBr_CTAB minta sorozatok DR spektrumai a fotokatalitikus felhasználásaikat követően.



13. függelék: Az NaI és KI prekursorokkal és különböző alakformálókkal (NØ; PVP és SDS) előállított AgI minta sorozat pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei



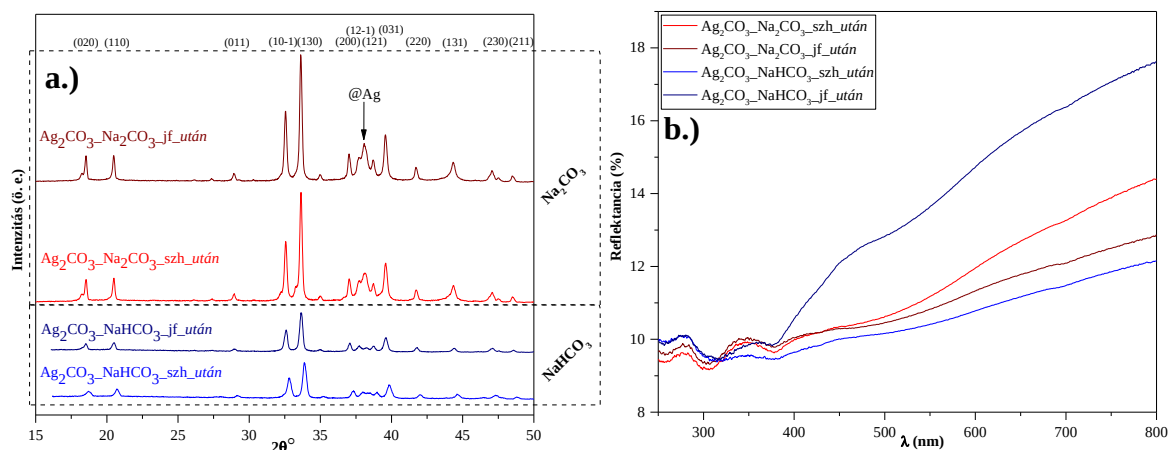
14. függelék: Különböző mennyiségű PVP adalékkal készített (AgBr_LiBr_xPVP; Ag:PVP=1:x; x=0,27; 0,546; 1,63; 2,18; 2,72 és 3,27) mintasorozat összetett jellemzése: a.) röntgendiffraktogramok; b.) DR spektrumok; és c.) pásztázó elektronmikroszkópiás felvételek és d.) IR spektrumok



15. függelék: Különböző mennyiségű PVP adalékkal készített (AgCl_HCl_xPVP, Ag:PVP=1:x; x=0,27; 0,546; 1,63; és 2,72) mintasorozat jellemzése: a.) röntgendiffraktogramok; b.) DR spektrumok; c.) pásztázó és d.) transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek

16. függelék: Az Ag_2CO_3 mikrokristályok átlagos részecskeméretének, tiltottsáv-szélesség értékei és MO konverzió értékei.

Minta	$\bar{d}_{\text{SEM}}$ (μm)	Tiltottsáv szélesség (eV)	Konverzió (%) - 2 óra -
$\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-szh}$	2,08	1,99	3,25
$\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-jf}$	1,97	2,01	0,00
$\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-szh}$	0,71	2,18	7,71
$\text{Ag}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-jf}$	0,62	2,24	5,32

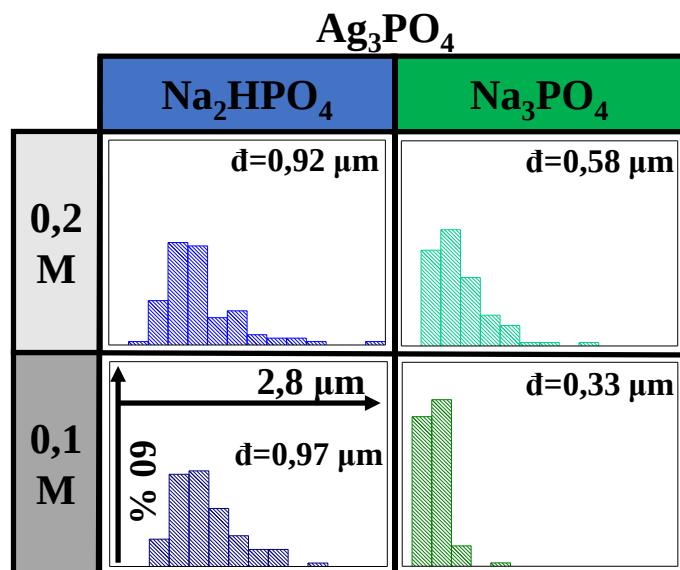


17. függelék: Az Ag_2CO_3 mintasorozat (szh: szobahőmérséklet; jg: jégfürdő) jellemzése a fotokatalitikus tesztek után: a.) röntgendiffraktogramok (#-szintézis során már meglévő, @-bontás folyamán kialakult anyagok) és b.) DR spektrumok

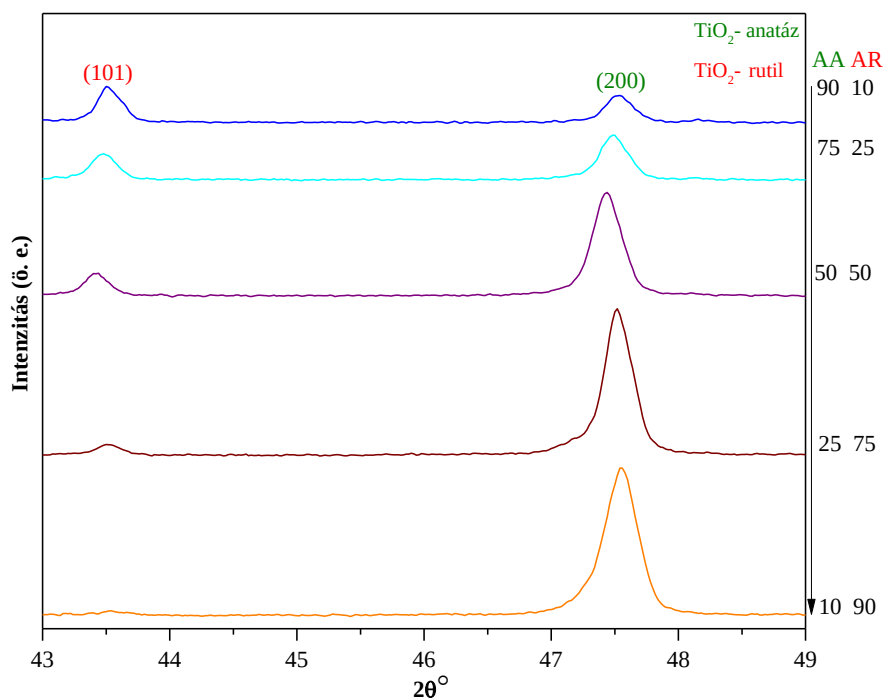
18. függelék: Az Ag_3PO_4 minták szerkezeti, optikai és morfológiai jellemzői, illetve a foszfát prekursor-oldat pH-ja, és MO-bontás konverzió értékei

Minta	$\bar{d}_{\text{SEM}}$ (μm)	$\bar{d}_{\text{SEM}}$ (μm)	Tiltottsáv-szélesség (eV)	$\text{dR}/\text{d}\lambda$ λ_{max}	pH MPO_4	Konverzió (%) - 2 óra -
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-0,2M}$	43	n.a.*	2,3	507	4,22	5,82
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4\text{-0,1M}$	41,8		2,3	504	4,27	3,71
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-0,2M}$	41,1	0,92	2,33	506	9,14	50,51
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4\text{-0,1M}$	41,3	0,97	2,34	506	9,24	87,35
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-0,2M}$	46,6	0,58	2,27	498	11,46	52,10
$\text{Ag}_3\text{PO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4\text{-0,1M}$	39,6	0,33	2,22	495	11,71	28,35

n.a.*-nincs adat



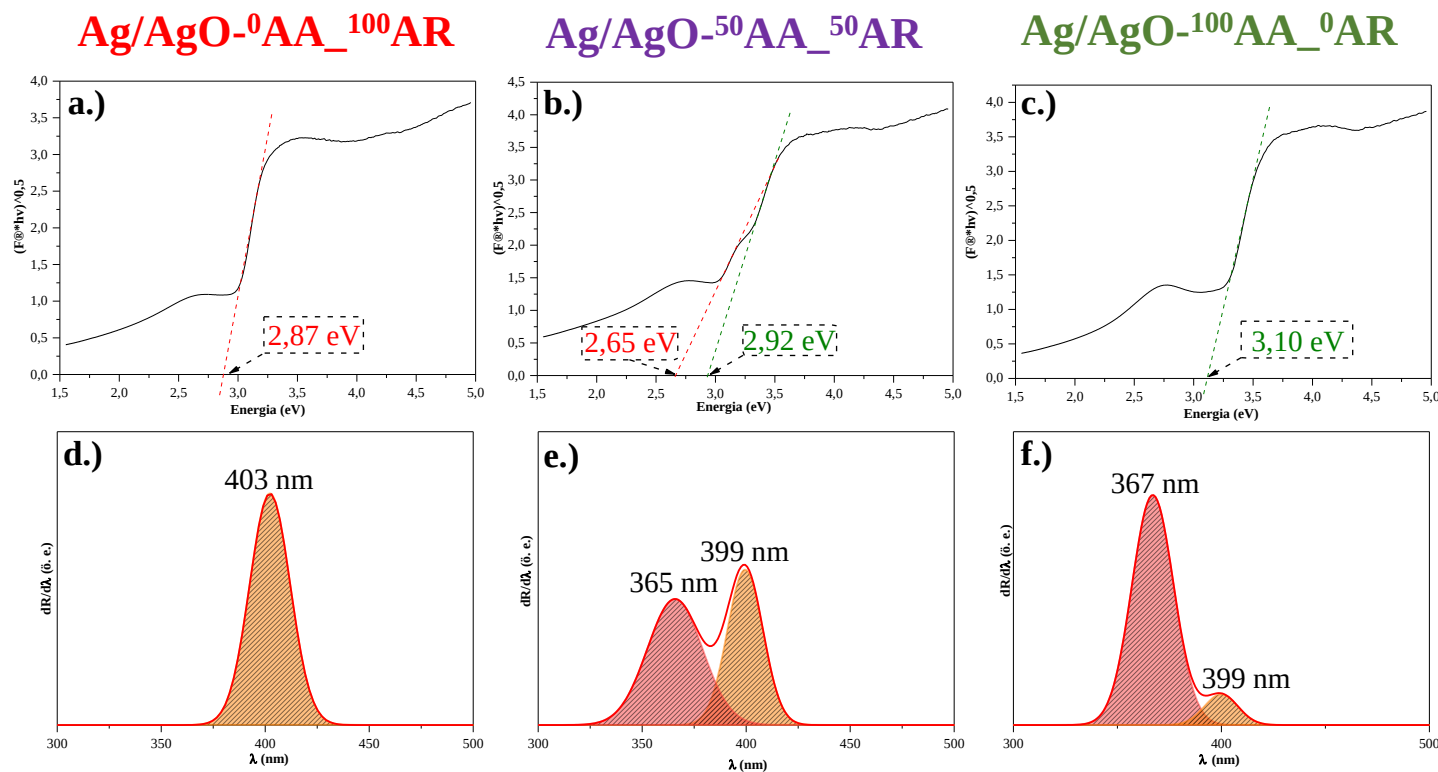
19. függelék: Különböző foszfátforrású és kezdeti foszfátforrás koncentrációjú Ag₃PO₄ mintacsoportok részecskeméret eloszlása a SEM felvételek alapján



20. függelék: Ag-NR mentes TiO₂ kereskedelmi katalizátor keverékek röntgendiffraktogramjai

21. függelék: Az Ag-mentes ($^x\text{AA}_y\text{AR}$) és Ag-tartalmú kompozitok ($\text{Ag}/\text{AgO}-^x\text{AA}_y\text{AR}$ és $\text{Ag}/\text{AgO}-^x\text{AA}_y\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$) fontosabb eredményei (plazmon rezonancia sáv helye, tiltotsáv-szélesség helye, az elsőrendű deriváltból ($dR/d\lambda$) származtatott arányok és a modellvegyületek fotokatalitikus bontásának konverzió értékei

	Minta	$dR/d\lambda$ λ_{max} (nm)	Tiltotsáv- szélesség (eV)	$dR/d\lambda$ $I_{\text{AA}}/I_{\text{AR}}$ arány	Konverzió oxálsav (%)	Konverzió fenol (%)
Ag-mentes kompozitok	$^0\text{AA}_{}^100\text{AR}$		2,97	0	98,9	29,5
	$^{10}\text{AA}_{}^{90}\text{AR}$		2,95	0,04	24,0	32,5
	$^{25}\text{AA}_{}^{75}\text{AR}$		2,55	0,10	16,0	36,3
	$^{50}\text{AA}_{}^{50}\text{AR}$		2,91	0,20	9,8	39,7
	$^{75}\text{AA}_{}^{25}\text{AR}$		2,95	0,54	6,8	43,0
	$^{90}\text{AA}_{}^{10}\text{AR}$		2,93	0,83	6,9	39,6
	$^{100}\text{AA}_{}^0\text{AR}$		3,18	2,92	12,2	60,6
Ag-tartalmú kompozitok	$\text{Ag}/\text{AgO}-^0\text{AA}_{}^100\text{AR}$	463	2,87	0	89,6	34,1
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{10}\text{AA}_{}^{90}\text{AR}$	458	2,89	0,18	39,4	36,7
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{25}\text{AA}_{}^{75}\text{AR}$	454	2,79	0,31	25,6	38,3
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{50}\text{AA}_{}^{50}\text{AR}$	453	2,65	0,80	25,4	42,5
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{75}\text{AA}_{}^{25}\text{AR}$	457	2,38	1,58	50,4	50,0
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{90}\text{AA}_{}^{10}\text{AR}$	452	3,06	3,64	19,0	40,2
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{100}\text{AA}_{}^0\text{AR}$	451	3,11	7,8	43,7	55,0
ØNaBH_4 mintasorozat	$\text{Ag}/\text{AgO}-^0\text{AA}_{}^100\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$	494	2,91			
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{10}\text{AA}_{}^{90}\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$	482	2,91			
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{25}\text{AA}_{}^{75}\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$	485	2,92			
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{50}\text{AA}_{}^{50}\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$	490	2,92			
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{75}\text{AA}_{}^{25}\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$	497	2,89			
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{90}\text{AA}_{}^{10}\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$	486	2,84			
	$\text{Ag}/\text{AgO}-^{100}\text{AA}_{}^0\text{AR}-\text{ØNaBH}_4$	469	3,12			



22. függelék: A Kubelka-Munk módszer alkalmazása: a.) Ag/AgO-⁰AA-¹⁰⁰AR; b.) Ag/AgO-⁵⁰AA-⁵⁰AR; c.) Ag/AgO-¹⁰⁰AA-⁰AR mintákon és az DR spektrumok elsőrendű deriváltjai: d.) Ag/AgO-⁰AA-¹⁰⁰AR; e.) Ag/AgO-⁵⁰AA-⁵⁰AR; f) Ag/AgO-¹⁰⁰AA-⁰AR mintákon