

# Látható fényben aktív réz-alapú félvezetők előállítása és jellemzése

**Mihálydeákpál Szilvia**

TÉMAVEZETŐK:

Prof. Dr. Hernádi Klára (egyetemi tanár)

Dr. Pap Zsolt (tudományos munkatárs)



**Környezettudományi Doktori Iskola**

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

**Szeged**

**2021**

## TARTALOMJEGYZÉK

<b>RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK</b> .....	5
<b>ÁBRAJEGYZÉK</b> .....	6
<b>1. BEVEZETŐ</b> .....	9
<b>2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS</b> .....	10
<b>2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások</b> .....	10
<b>2.2. Heterogén fotokatalízis</b> .....	10
<b>2.3. Különböző gerjesztési hullámhossz tartományokban alkalmazott félvezetők</b> .....	13
<b>2.4. Látható fényben aktív fotokatalizátorok</b> .....	15
<b>2.5. A leggyakoribb látható fényben alkalmazott fotokatalizátorok</b> .....	17
<b>2.6. Réz-alapú fotokatalizátorok</b> .....	19
<b>3. CÉLKITŰZÉSEK</b> .....	23
<b>4. KÍSÉRLETI RÉSZ</b> .....	25
<b>4.1. Felhasznált anyagok</b> .....	25
<b>4.2. Alkalmazott módszerek</b> .....	25
4.2.1. <i>Cu<sub>x</sub>O előállítása</i> .....	25
4.2.2. <i>Cu<sub>x</sub>O előállítása különböző redukáló cukrokkal</i> .....	26
4.2.3. <i>Cu<sub>x</sub>S előállítása és utólagos hőkezelése</i> .....	26
4.2.4. <i>A Cu<sub>x</sub>O és Cu<sub>x</sub>S minták nevezéktanának ismertetése</i> .....	27
4.2.5. <i>Anyagszerkezeti jellemzésre alkalmazott módszerek</i> .....	28
4.2.6. <i>Fotokatalitikus aktivitás meghatározásának módszere</i> .....	29
<b>5. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSEK</b> .....	31
<b>5.1. A Cu<sub>x</sub>O félvezetők előállítása, jellemzése és alkalmazhatósági vizsgálata</b> .....	31
5.1.1. <i>A prekursor és az előállítási hőmérséklet hatásának vizsgálata</i> .....	31
5.1.2. <i>A stabilizálószer hatásának vizsgálata</i> .....	33
5.1.3. <i>A kísérleti paraméterek hatása a részecskék optikai tulajdonságaira</i> .....	35
5.1.4. <i>A kísérleti paraméterek hatása a részecskék hidrofilitására</i> .....	37

5.1.5. Az előállított $\text{Cu}_2\text{O}$ minták fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata.....	41
5.1.6. A redukálószer hatásának vizsgálata.....	43
<b>5.2. A <math>\text{Cu}_x\text{S}</math> félvezetők előállítása, jellemzése és alkalmazhatósági vizsgálata .....</b>	<b>47</b>
5.2.1. Az előállítási hőmérséklet hatásának vizsgálata - hőmérséklet kiválasztás .....	47
5.2.2. A prekursor hatása a morfológiai és kristályszerkezeti tulajdonságok tekintetében .....	50
5.2.3. A stabilizálószer hatásának vizsgálata .....	52
5.2.4. Az utólagos hőkezelés és a stabilizáló szer morfológiára és kristályszerkezetre gyakorolt hatása.....	54
5.2.5. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata, metilnarancs látható fényben történő bontása során .....	57
5.2.6. Az adszorpciós kapacitás prekurzortól való függése .....	58
<b>6. ÖSSZEFOGLALÁS .....</b>	<b>60</b>
<b>7. SUMMARY.....</b>	<b>62</b>
<b>8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS .....</b>	<b>64</b>
<b>9. IRODALOMJEGYZÉK.....</b>	<b>65</b>

## RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

AOPs	nagyhatékonyságú oxidációs eljárások ( <i>advanced oxidation processes</i> )
BET	<u>B</u> runnauer <u>E</u> mett <u>T</u> eller modell
CB	vezetési sáv ( <i>conduction band</i> )
DLS	dinamikus fényszórás ( <i>dynamic light scattering</i> )
DRS	diffúz reflexiós spektroszkópia ( <i>diffuse reflectance spectroscopy</i> )
EDTA	etilén-diamin-tetraecetsav ( <i>Ethylenediaminetetraacetic acid</i> )
FFT	gyors Fourier-transzformáció ( <i>fast Fourier transform</i> )
IR	infravörös spektroszkópia ( <i>infrared spectroscopy</i> )
LSPR	lokalizált felületi plazmon rezonancia ( <i>localized surface plasmon resonance</i> )
MO	metilnarancs festékanyag ( <i>methyl orange</i> )
PI	polidiszperzitási index ( <i>polydispersity index</i> )
PVP	polivinilpirrolidon ( <i>polyvinylpyrrolidone</i> )
RhB	rodamin B festékanyag ( <i>Rhodamin B</i> )
SDS	nátrium-dodecil-szulfát ( <i>sodium dodecyl sulfate</i> )
SE	másodlagos elektron ( <i>secondary electron</i> )
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia ( <i>scanning electron microscopy</i> )
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia ( <i>transmission electron microscopy</i> )
UV	ultraibolya ( <i>ultraviolet</i> )
VB	vegyértéksáv ( <i>valance band</i> )
Vis	látható ( <i>visible light</i> )
XRD	röntgendiffraktometria ( <i>X-ray diffraction</i> )

## ÁBRAJEGYZÉK

- 1. ábra:** A Föld felszínét elérő napfény százalékos eloszlása: 5 % - UV foton (<400 nm), 45% a látható tartományba (400-750 nm) eső fénysugárzás, a további 55% pedig az infravörös tartományba (>750 nm) esik [27]..... 14
- 2. ábra:** Néhány ismert fotokatalizátor vegyérték és vezetési sáv pozíciójának ábrázolása [4] ..... 18
- 3. ábra:** A használt fotoreaktor felépítése: a reaktorköpenyben keringtetett nátrium-nitrit vizes oldatának és a levegőbuborékolató cső bevezetésének szemléltetése, a 4 darab látható tartományban sugárzó lámpa elhelyezkedésének bemutatása rodamin B (a) valamint metilnarancs (b) fotokatalitikus bontása közben ..... 29
- 4. ábra:** A  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  prekursor alkalmazásával előállított minták SEM felvételei; felső sor: balról jobbra a hőmérséklet növekedésének hatása EDTA alkalmazása mellett; alsó sor a hőmérséklet befolyásoló hatása PVP jelenlétében ..... 31
- 5. ábra:** A  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prekursor só alkalmazásával előállított minták SEM felvételei; felső sor: balról jobbra a hőmérséklet növekedésének hatása EDTA alkalmazása mellett; alsó sor a hőmérséklet befolyásoló hatása PVP jelenlétében ..... 32
- 6. ábra:** A  $\text{Cu}_2\text{O}$  mikrokristályok részecskeméretének hőmérséklettől és kiindulási anyagtól való függése..... 33
- 7. ábra:** Az előállított  $\text{Cu}_x\text{O}$  minták röntgendiffraktogramjai, bemutatva a stabilizálószer, a hőmérséklet és a prekursor só kristályoldalakra gyakorolt hatását..... 34
- 8. ábra:** A  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták optikai tulajdonságainak vizsgálatára felvett diffúzreflexiós spektrumainak bemutatása (középső oszlop), valamint a diffraktogramok elsőrendű deriváltakának a bemutatása (bal oldal-  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prekursor só alkalmazásával; jobb oldal -  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  prekursor só alkalmazásával) ..... 37
- 9. ábra:** A minták IR spektrumainak ábrázolása; a hullámszám függvényében mért abszorbancia változása; bal oldal -  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  esetén, jobb oldal -  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  esetén 37
- 10. ábra:** A  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták IR spektrumokból számolt O-H/Cu-O sávok intenzitás arányainak értékei, a szintézis hőmérséklet hatása a minták hidrofilitására, valamint a fotokatalitikus aktivitásra ..... 38
- 11. ábra:** A szintézis hőmérséklet hatásának vizsgálata - a minták hidrodinamikai átmérő változásának változása dinamikus fényszórás spektroszkópia (DLS) mérések alapján..... 40

<b>12. ábra:</b> Metil-narancs látható fényben történő fotokatalitikus bontási eredményei - a mért értékekből számolt konverzió értékek ábrázolása a hőmérséklet, a stabilizáló szerek, valamint a prekursorok szerini csoportosításban .....	41
<b>13. ábra:</b> A redukáló cukrok morfológiai és kristályszerkezeti sajátosságokra gyakorolt hatásának vizsgálata pásztázó elektronmikroszkópiás, valamint röntgendiffraktometriás mérésekkel bizonyítva.....	44
<b>14. ábra:</b> A redukáló cukrok hatása a Cu <sub>2</sub> O minták optikai tulajdonságaira; 722 nm-nél megjelent csúcs - a hibahelyek megjelenésének bizonyítása - lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) valamint a 595 nm-nél megjelent csúcs, ami az exciton sáv megjelenésével, tehát a gerjesztéshez szükséges energiánál nagyobb energiájú foton felvételével magyarázható .....	45
<b>15. ábra:</b> A redukáló cukrok hatása a fotokatalitikus aktivitásra és a részecskék fajlagos felületére; bal oldal: metilnarancs látható fényvel történő megvilágítása során mért fotokatalitikus aktivitási eredmények és a kapott eredményekből (120. perc) számolt konverzió értéket; jobb oldal: a minták fajlagos felületének a függése az alkalmazott redukáló cukroktól .....	47
<b>16. ábra:</b> Az előállítási hőmérséklet (120 °C, 140 °C, 160 °C és 180 °C) megváltoztatásának hatására bekövetkező morfológiai változások bemutatása, pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken keresztül.....	48
<b>17. ábra:</b> Elem térképek a Cu (piros), S (zöld) és Cl (kék) jelenlétének és a mintában való lokalizációjának vizsgálatára a 120 °C-on végzett előállítás során keletkezett anyag energiadiszperzív röntgendiffraktumán (SEM-EDS).....	49
<b>18. ábra:</b> A különböző hőmérsékleteken (120 °C, 140 °C, 160 °C és 180 °C) előállított minták röntgendiffraktogramjai, a minták kristályszerkezetének igazolására (bal oldal), valamint a látható fényvel történő megvilágítás mellett tapasztalt konverzió értékek, rodamin B és metilnarancs bontása esetén (jobb oldal) .....	49
<b>19. ábra:</b> A minták 150-1500 cm <sup>-1</sup> hullámszám tartományban felvett Raman-spektrumai; a spektrumok 35 pontos FFT átdolgozása; 150-500 cm <sup>-1</sup> régióban megjelenő Cu-S, Cu <sub>vac</sub> -S és S-S rezgési csúcsok nagyítása és elemzése.....	51
<b>20. ábra:</b> A stabilizálószer és a prekursor só hatásának vizsgálata az előállított a Cu <sub>x</sub> S szerkezetére (180 °C).....	52
<b>21. ábra:</b> Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a különböző stabilizáló szerek jelenlétében előállított Cu <sub>x</sub> S félvezetők morfológiai jellemzésére; felső sor: CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O-ból kapott minták, alsó sor: Cu(Ac) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O -ből kapott minták).....	53

<b>22. ábra:</b> Az utólagos hőkezelés (250 °C, 3 óra) morfológiai jellemzőkre gyakorolt hatásának vizsgálata pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal.....	54
<b>23. ábra:</b> Az utólagos hőkezelés (250 °C, 3 óra) hatása a minták kristályszerkezeti tulajdonságainak szempontjából; az alap katalizátorok és a hőkezelt párjaik röntgendiffraktometriás (XRD) mérési eredményeiknek ábrázolása.....	55
<b>24. ábra:</b> Az alap Cu <sub>x</sub> S minták és az utólag hőkezelt megfelelőik fajlagos felület értékei; bal oldal: CuCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O-ból kapott minták, jobb oldal: Cu(Ac) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O -ből kapott minták; mindkét kiinduló anyag két különböző stabilizálószer (EDTA és PVP) alkalmazásával .....	56
<b>25. ábra:</b> Látható fényel történő megvilágítás mellett mért fotokatalitikus aktivitási eredmények - metilnarancs modellszennyező alkalmazása - az előállított Cu <sub>x</sub> S félvezetőkkel (teli jelzők) és a hőkezelést követő párjaikkal (üres jelzők); jobb felső sarok: kiemelt minta a Cu <sub>x</sub> S <sup>Cl</sup> _EDTA, amely az alapkatalizátorok közül a legnagyobb aktivitást mutatta (▲) .....	57
<b>26. ábra:</b> A legnagyobb aktivitást mutató minták adszorpciós kapacitásának meghatározása, a valós fotokatalitikus aktivitás meghatározása érdekében; a Cu <sub>x</sub> S <sup>Cl</sup> _EDTA_C és Cu <sub>x</sub> S <sup>Ac</sup> _EDTA_C mintákon az adszorpció mértékét négy koncentráción vizsgáltuk (30, 50, 70 és 90 μM), egy teljes bontási ciklusnak megfelelő 120 perces időintervallumban.....	59

## 1. BEVEZETŐ

Egyetemi éveim alatt egy prezentációs képzésen azt tanították nekünk, hogy igazán hatékony indítás lehet, ha az ember lánya a bemutatóját egy meghökkentő ténnyel kezdi, erre ugyanis felkapják az emberek a fejüket, s a továbbiakban már „csak” annyi a dolgunk, hogy megtartsuk a figyelmüket. Ennek a reményében bátorodnék a dolgozatomat még csak nem is egy harmadik világból származó adattal, hanem egy meghökkentően közeli és elgondolkodtató adattal kezdeni. Egy 2005-ben publikált tanulmány arról számol be, hogy a Duna mintegy 100 folyamkilométeres (fővárosi) szakaszán 52 féle gyógyszerhatóanyag jelenlétét mutatták ki, ezek közül 32 az ivóvízbe is bekerül [1].

Azon túl, hogy ezzel a fejek felkapását érjem el, nem titkolt szándékom, hogy a dolgozat témájának az aktualitására való figyelem felhívás a célom. A környezetszennyezés, a műanyag hulladékok mennyiségének visszaszorítása egyre nagyobb figyelmet kap a közmédiában, de azt gondolom, hogy a víztisztítás és az ivóvíz minőségének kérdése még kutatási és fejlesztési szakaszban van, és számos kérdőjelet von maga után. Talán azért nem beszélünk róla, mert eddig még nem tudjuk a megoldást ezekre a problémákra?!

Az eddig ismert és alkalmazott víztisztítási módszerek nem teszik lehetővé bizonyos szerves szennyezők eltávolítását a vizeinkből, ebbe a kategóriába tartoznak a színezők, festékanyagok is. A kimutatható, vagy számos esetben a jogszabályok szerinti határértékeket meghaladó vegyületek eltávolítása kihívást jelent a jelenkori víztisztítási eljárásoknak, de egy alkalmazható és működőképes lehetőségként kapnak egyre nagyobb figyelmet a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül egy ilyen technológiai megközelítés a heterogén fotokatalízis, mely során egy félvezető adott hullámhosszúságú fénnel történő gerjesztése lehetővé teszi ezeknek a szerves szennyezőknek a lebontását. A legkedvezőbb helyzet akkor állna fenn, ha a gerjesztés a napfény felhasználásával valósulna meg, s így ezzel az eddig még kiaknázatlan alternatív energiaforrásunkkal valósulna meg a víztisztítás.

Bár ez a megoldás első hallásra nem tűnik túl költséghatékonynak, viszont, ha abban a megvilágításban vizsgáljuk, hogy bár a félvezetők előállítása költséges lehet, de ezt követően a technológia működtetése csekély költségeket igényel, akkor már nem tűnik annyira ellenszenvesnek ez a lehetőség.

Mindemellett azt gondolom, hogy a valós megoldás talán abban rejlik, hogy a már alkalmazás alatt álló, klasszikus víztisztítási folyamatok és a fotokatalízis előnyeit egybekovácsolva alkalmazzák a módszereket, s ezáltal a fotokatalízis lehetne az i-n a pont.



## **2. IRODALMI ÁTTEKINTÉS**

### **2.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások**

A tiszta víz életünk számos területén nélkülözhetetlen elem, gondoljunk első megközelítésben az ivóvízre, élelmiszeriparra, melyek legalapvetőbb szükségleteink. Ebben a megvilágításban talán még drasztikusabb a felelősség, hogy mennyire fontos a Föld vízkészletének a szennyezésektől való megóvása, a kialakult károsodások visszafordítása.

Az élő vizekben megjelenő, antropogén eredetű (pesticidok, gyógyszerhatóanyagok, festékanyagok stb.) szennyezőanyagokat egyre kisebb hatékonysággal lehet klasszikus víztisztítási folyamatokkal eltávolítani, ugyanis ezeket a szerves vegyületeket a mikroorganizmusok nem képesek hatékonyan lebontani.

Ennek okán egyre szükségesebbé vált e kihívás innovatív megközelítése, melyre megoldási lehetőségeket kínálnak a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Processes - AOPs) [2,3]. A vízben nagyon kis koncentrációban jelenlevő, mikroszennyezők eltávolítására is alkalmas folyamatok reaktív részecskékkel, úgynevezett gyökökkel való reakciókon keresztül mennek végbe. A reaktív gyökök előállítására több módon valósulhat meg: oxidálószerrel alkalmazásával (ózon, hidrogén-peroxid) [4,5], fotolízis (UV, VUV) [6,7] vagy nagyenergiájú ionizáló sugárzás ( $\gamma$ -radiolízis, impulzus radiolízis) [8–10] alkalmazása során, valamint heterogén fotokatalízis (katalizátor és adott hullámhosszú fény) útján [11–14]. Ezek a több lépéses folyamatok végső soron a teljes mineralizációhoz vezetnek, ideális esetben ártalmatlan végtermékeket (szén-dioxid és víz) eredményezve.

Az eljárásokat leggyakrabban fázisaikhoz köhenthően két fő csoportba szokás sorolni: homogén (fotolízis és radiolízis) vagy heterogén fázisban történő (ózonozás és a katalizátor jelenlétében végbemenő) folyamatok csoportjára.

A heterogén fotokatalízis több tekintetben is felkeltette az érdeklődést, hiszen a költséghatékonyság mellett aktivitásból adódó eredményessége is figyelemreméltó, így nem meglepő, hogy az utóbbi időben egyik legdinamikusabban kutatott területté nőtte ki magát.

Jelen doktori disszertáció témája is a heterogén fotokatalízisen alapul, így a következő fejezetben ennek a témakörnek a kicsit részletesebb megismerése kerül bemutatásra.

### **2.2. Heterogén fotokatalízis**

Ahogy azt a megnevezés is mutatja, heterogén fotokatalitikus folyamatok során olyan több fázisban végbemenő katalitikus folyamatok játszódnak le, melyek során egy félvezető és

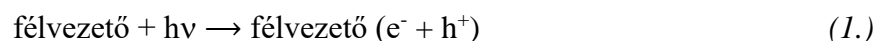
adott hullámhosszú gerjesztési fény felgyorsítja, vagy lehetővé teszi bizonyos kémiai reakciók végbemenetelét.

Ennek a kutatási területnek a „felkapottságát” egy 1972-ben íródott tudományos mű indította el, amikoris *Fujishima és Honda* kutatási eredményeikről számoltak be. A *Nature* folyóiratban megjelent, az azóta nagyon gyakran hivatkozott publikációban a TiO<sub>2</sub> elektróddal végzett fotokatalitikus vízbontási eredményeikről számoltak be. Ennek a felismerésnek köszönhetően azóta rengeteg olyan publikáció születik, mely félvezetők heterogén fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatára fókuszál [15].

A fotokatalitikus folyamatok alapjául szolgáló félvezető sávszerkezetének köszönhetően - adott körülmények között - viselkedhet szigetelőként vagy vezetőként is. A sávszerkezetben azokat a helyeket, ahol az elektronok számára megengedett energiaértékek kvázi folytonosak vegyértéksávnak (VB), vagy vezetési sávnak (CB) nevezzük és ezek között helyezkedik el a tiltott sáv, ahol elektronok nem tartózkodhatnak.

A félvezetők esetén az elektron-sávszerkezeten belül, gerjesztés (hő vagy elektromágneses sugárzással) hatására elektronok juthatnak át a vegyértéksávból a vezetési sávba. Ennek a feltétele, hogy a gerjesztés energiája meg kell haladja a félvezető tiltottsáv szélességét (gerjesztési küszöb).

Fotokatalízis során a megvilágítást követően a félvezető vegyértéksávjából egy elektron a vezetési sávba jut fel - maga mögött hagyva egy elektronhiányos helyet, melyet lyuknak (h<sup>+</sup>) nevezünk - így kialakul egy elektron-lyuk pár (1. egyenlet).



Ahhoz, hogy a keletkezett elektron-lyuk pár hasznosulni tudjon, az igen gyors (nanoszekundum nagyságrendű) rekombinációt vissza kell szorítani, tehát meg kell akadályozni, hogy a vezetési sávba feljutott elektron visszajusson a vegyértéksávba. Amennyiben ez nem sikerül, úgy a félvezető visszatér alapállapotba és a befektetett energia hővé alakul (2. egyenlet).



Ha a félvezető felületére adszorbeálódnak olyan szerves vegyületek, amelyek képesek reakcióba lépni a fotogenerált elektron-lyuk páros valamelyikével, akkor ezzel csökkenhet a rekombináció, azonban igazán hatékony átalakulás akkor valósul meg, ha a pár mindkét tagja képes reakcióba lépni. A rekombináció visszaszorítására válhat, ha a redukció, vagy az oxidáció

eltérő sebességgel valósul meg, ebben az esetben ugyanis a lassabban elreagált töltéshordozó felhalmozódik a felületen.

A vezetési sávban levő elektron, a felület közelében jelenlevő oxigénnel elreagál (3. egyenlet) így szuperoxid-gyökion keletkezik; míg a vegyértéksávban visszamaradt pozitív töltésű hiba helyet (lyuk) vízmolekula jelenlétében hidroxil-gyök és proton formájában csapdába ejthetjük (4. egyenlet).



A keletkezett protonnal és a félvezető vezetési sávjában jelenlevő elektronnal a szuperoxid-gyökion képes elreagálni és ez a reakció hidrogén-peroxid létrejöttét eredményezi (5. egyenlet). A létrejött hidrogén-peroxid képes egy másik szuperoxid-gyökionnal egyesülni, így ez a lépés tovább növeli a vízben lévő hidroxil-gyök koncentrációját (6. egyenlet). A keletkezett oldott oxigén távozhat a rendszerből, vagy ismét reagálhat a vezetési sávban lévő újabb elektronnal.



Ha a hidrogén-peroxid nem az előbbi módon reagál, akkor a lehetséges módja a kiváltott reakciónak, hogy a vezetési sávból felvett elektronnal hidroxil-gyökké és hidroxidionná alakul (7. egyenlet).



Az itt keletkezett hidroxidion a vegyértéksávban maradt pozitív hibahelyen hasznosíthatja elektronját és így itt is egy hidroxil-gyök keletkezhet itt is (8. egyenlet).



A keletkező hidroxil-gyökök képesek tehát - köztitermékeken keresztül - a szerves vegyületek lebontására, amely akár a teljes mineralizációig, szervesetlen végtermékekké (szén-

dioxid és víz) vezethet. A reaktív hidroxil-gyökök kifejthetik a hatásukat, ha a szerves szennyezők a katalizátor felületén, vagy a felülethez közel vannak jelen, vagy ha ez nem következik be, akkor kialakulhat hidrogén-peroxid is a hidroxil-gyökök egyesüléséből, mely oxidálószerként fejtheti ki a degradációs hatását.

A heterogén fotokatalízis alkalmazhatóságbeli, valamint hatékonyságból adódó különbségei általában a rekombináció visszaszorítását elősegítő módszerek vagy az alkalmazott gerjesztési hullámhossz határozza meg. Fontos azonban kiemelni, hogy ez a két megközelítés szoros kapcsolatban van egymással.

Mivel jelen disszertáció a látható fénnel történő megvilágítás melletti fotokatalitikus folyamatokra fókuszál, így a rekombináció visszaszorítását csak részlegesen érintem majd; ezzel ellentétben látható fénnel gerjesztett rendszerek ígéretes eredményeinek boncolgatása érdekében, a hullámhossz függésre a következő fejezetben térnék ki részletesebben.

### **2.3. Különböző gerjesztési hullámhossz tartományokban alkalmazott félvezetők**

A félvezetők fotokatalizátorként való alkalmazhatósága a gerjesztési küszöbüktől függ a leginkább, amely megmutatja, hogy milyen hullámhossz tartományban mutathat aktivitást az adott fotokatalizátor. Minél kisebb a félvezető tiltottsáv-szélesség értéke (eV), annál valószínűbb, hogy látható fénnel való gerjesztés hatására fotokatalitikus aktivitást mutathat (természetesen a túl keskeny tiltottsáv-szélességnek hátránya is lehet - a túl gyors rekombinációs idő).

A szélesebb tiltottsáv-szélességű félvezetők mellett kiváló hatékonyságot mutató, frekvenciánálán kutatott félvezető a ZnO, melynek különböző típusú változatait ismerhetjük meg az irodalomból, ilyen például a vékony film, nanoszál, vagy akár a nanorúd, melyeket különböző módszerek alkalmazásával állítanak elő [16,17].

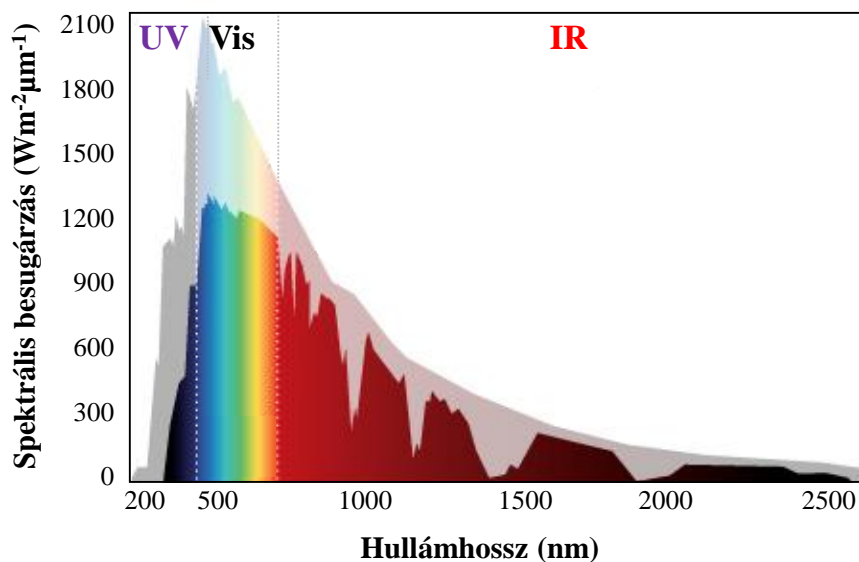
A gyakran alkalmazott ZnO vékony filmek UV fénysugárzás hatására jelentős fotodegradációt mutatnak, azonban kutatások igazolják, hogy az anyag nanostrukturálása erősen javíthat a fotokatalitikus aktivitási eredmények mutatóin [18]. A ZnO nanoszálak (~50 nm átmérő) reakciósebessége akár ~40%-al is lehet nagyobb, mint a ZnO vékony filmeknél megfigyelt érték [19].

Az eredmények mindenképp azt mutatják, hogy a ZnO mind vékony filmek formájában, mind nanoszálak vagy nanorudak formájában eredményesen alkalmazhatók fotokatalitikus folyamatokban.

Az egyik leginkább kutatott és széles körben alkalmazott fotokatalizátor a titán-dioxid ( $\text{TiO}_2$ ), amely egy olyan n-típusú félvezető melynek három, a természetben is előforduló kristálymódosulata (anatáz, rutil és brookit) ismert [20,21]. A brookit előállításának költségessége miatt, kevésbé kutatott, mint az anatáz vagy a rutil. Bár a három módosulat közül a rutil a legstabilabb, az szakirodalmi adatok alapján az esetek túlnyomó többségében az anatáz mutat nagyobb fotokatalitikus aktivitást. Ez a megfigyelés a felületi hidroxil csoportok eltérő számával, valamint különböző oxigén-adszorpciós és fényabszorpciós készségekkel magyarázható [22,23].

A  $\text{TiO}_2$ -nak stabilitása mellett, még számos pozitív tulajdonsága van, amelyek elvártak egy fotokatalizátortól, és UV tartományban igen nagy kihívást jelent ennél hatékonyabb félvezetőt találni, de a napfény szélesebb spektrumának kihasználását szem előtt tartva egyre nagyobb igény lenne a látható, illetve a közeli infravörös fényben aktív fotokatalizátorok fejlesztésére [2,24].

Ennek okát megérteni nem nehéz, hiszen a földfelszínre elérő napfény csupán 5%-a UV foton ( $<400\text{ nm}$ ), míg a látható tartományba ( $400\text{-}750\text{ nm}$ ) eső fénysugárzás megközelítőleg 45%-ot tesz ki, a további 55% pedig az infravörös tartományba ( $>750\text{ nm}$ ) esik [25,26]. A földfelszínre elérő napfény százalékos eloszlását az **1. ábra** mutatja be.



**1. ábra:** A Föld felszínét elérő napfény százalékos eloszlása: 5 % - UV foton ( $<400\text{ nm}$ ), 45% a látható tartományba ( $400\text{-}750\text{ nm}$ ) eső fénysugárzás, a további 55% pedig az infravörös tartományba ( $>750\text{ nm}$ ) esik [27]

Ez elmúlt években egyre nagyobb figyelmet kapnak a közeli IR (Near-Infrared - NIR) tartományban alkalmazható félvezetők is. A fotokatalizátorok tervezése és kivitelezése azonban

ebben a tartományban igen nagy kihívást jelent, így még csak kezdetleges kutatások számoltak be eredményeikről [28].

Több olyan megközelítés létezik, ami a NIR-aktív fotokatalizátorok működését magyarázza. Az egyik ilyen megközelítés az a fotonkonverzió alapuló módszer, amely a NIR fényt látható- vagy UV-fénnyé alakítja, és így UV/Vis aktív fotokatalizátorokkal alkalmazható. A legnagyobb felületi konverziós hatékonysággal bíró anyagok általában tartalmazzák a d- illetve f-mező elemeinek ionjait, valamint lantanoida ionokkal szennyezett nanoanyagokat [29].

Egy másik módszer a sáv szerkezet-tervezés, amely a sáv megfelelő igazításával hatékony redox-potenciálokat hoz létre a fotokatalízishez [30,31].

Végül pedig olvashatunk olyan kutatásokról is, melyek azt bizonyítják, hogy keskeny tiltotsáv szélességgel rendelkező, megfelelő sáv szerkezetű anyagok közvetlen használata is alkalmas lehet, NIR fényben aktív fotokatalízisre. Számos kis tiltotsáv-szélesség értékkel rendelkező, látható fényben aktív félvezető gerjesztési küszöb értéke terjeszthető ki a közeli infravörös tartomány eléréséig. Ezeknek az anyagoknak az előállítási módja leggyakrabban a tiltotsáv szélesség keskenyítése - ezáltal a gerjeszthetőség növelése [32,33].

Bár külön-külön, mindegyik tartományban elért aktivitási eredményeken is lenne mit javítani, több kutatás irányul már a kombinált módszerekre, melyek célja a napfény teljes spektrumának kihasználása [34–36]. Ennek a megközelítésnek elsősorban a módszer működőképességének a felderítése a cél, de azt gondolom, hogy végsősoron ez lehet majd a módszer alkalmazhatóságának a kiteljesedése.

Mivel az UV tartományban már viszonylag nagy aktivitást vagyunk képesek elérni, így a valós probléma jelen pillanatban, olyan látható és közeli infravörös tartományban működő katalizátorok előállítása, amelyek számottevő aktivitást mutatnak. Abból adódóan, hogy jelen kutatás a látható fényben való aktivitás növelésére keresi a megoldást, így a következő fejezetet ennek a területnek a megismerésére, az eddig elért eredmények bemutatására, valamint a terület hiányosságainak feltárására szentelném.

#### **2.4. Látható fényben aktív fotokatalizátorok**

Amellett, hogy a földfelszín elért napfény jóval nagyobb hányadát (45%) teszi ki a látható tartományba eső sugárzás, az intenzitásban is jelentős különbségek figyelhetők meg. Az olyan fotokatalizátorok fejlesztését, melyeknek a gerjesztési küszöb energiája a látható tartományban van indokolja tehát az is, hogy a földfelszín érő fény intenzitása a látható tartományban a legnagyobb [37].

A látható fényben való aktivitást tehát különböző stratégiákkal próbálják elérni, s ezek a stratégiák azon alapulnak, hogy milyen mechanizmus szerint működhet a gerjesztés hatására az alkalmazott félvezető [27].

Az egyik lehetséges módszer az UV aktív fotokatalizátorok sávszerkezetének módosítása (kationokkal és anionokkal való dópolással), hiszen ennek köszönhetően lehetségessé válik, a félvezetők gerjeszthetőségének a látható fény tartomány irányába való eltolása [38–40].

A dópoláshoz használt anyagok szerint beszélhetünk nemfémmel (anionos) és fémmel történő (kationos) dópolásról is. A nemfémmel történő „szennyezések” közül az egyik legismertebb a nitrogénnel való módosítás [41,42], a fémek alkalmazása tekintetében pedig nagyon gyakran olvashatunk publikációkat átmeneti fémionokkal történő dópolásokról [43–45].

A félvezetők dópolásának hallatán leggyakrabban a nemesfémmel történő módosításról olvashatunk. Ebben az esetben nemesfém nanorészecskék felhasználásával növelik meg a félvezetőn keletkező elektron-lyuk pár rekombinációjának idejét, s ezáltal a fotokatalitikus aktivitást is [46–50].

Bár a nemesfémek első hallatra nem biztos, hogy túl költséghatékonyak, de az aktivitás növelésében való hatékonyság okán, igen nagy népszerűségnek örvendenek. A leggyakrabban talán az arany [48,50–52] és a platina [49,53–55] nanorészecskék hatását vizsgálják kutatók százai, zömében UV fényben aktív fotokatalizátorok (TiO<sub>2</sub>, ZnO) hatásának javításán dolgozva. Ezeken kívül gyakran olvashatunk tudományos műveket ezüst [47,50,56,57] és palládium [46,48,58] nanorészecskék aktivitás növelő hatásáról is. Itt nem tudom nem megemlíteni, hogy alap- és mesterképzésem során nekem is volt lehetőségem meggyőződni a platina és palládium nanorészecskék fotokatalitikus aktivitás növelő hatásáról, s ezek a tudományos „sikerek” vezettek a doktori képzés iránti elköteleződésemmhez.

Egy másik lehetséges módja a látható fényben való aktivitás elérésének a festékekkel történő fényérzékenyítés módszere [59]. Ebben az esetben a félvezető felületére festékanyagot adszorbeáltatnak. A látható fény gerjeszti a félvezetőn adszorbeált molekulákat, majd az elektron a félvezető vezetési sávjába jut át. A félvezető vezetési sávja ebben az esetben csupán az elektrontranszfer megvalósítását szolgálja, az érzékenyítő molekula és a félvezető felületén lévő szennyező molekula között [59–61]. Hasonló működési mechanizmussal mehet végbe a kvantum-pöttyökkel, vagy nemesfém nanorészecskékkel [62–66] történő dópolás hatására is a látható fény hasznosítása.

Nem véletlenül hagytam a látható (Vis) fényvel történő besugárzás mellett végbemenő fotokatalízis rendszerek bemutatását ennek az alfejezetnek a végére. Ez talán a leggyakrabban alkalmazott módszer, mely jelen kutatás, tehát a doktori témám szerves részét képezi. A módszer alapelve a már fent említett lépésekkel megy végbe, a leglényegesebb különbség a fotokatalitikus gerjesztéshez, ezáltal a folyamat elindításához szükséges fotonenergia nagyságában rejlik. Ebben az esetben értelemszerűen jóval alacsonyabb gerjesztési energia szükséges (mint az UV fényben aktív fotokatalizátorok esetén) a fotokatalitikus folyamat végbemeneteléhez.

Több olyan, elsősorban félvezető anyag létezik, melyet ebben a megvilágításban kutatók százai vizsgálnak világszerte, a leggyakrabban vizsgált látható fényben alkalmazott fotokatalizátorokat, a következő fejezetben szeretném röviden ismertetni.

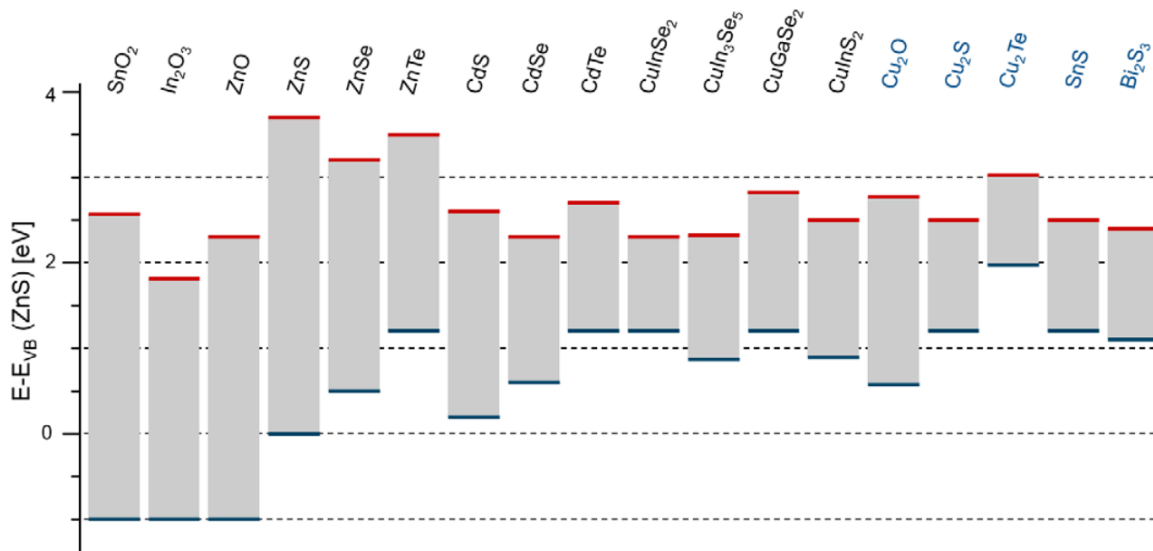
## **2.5. A leggyakoribb látható fényben alkalmazott fotokatalizátorok**

Az elképzelés, miszerint a fent érintett elméletek alapján, a Napot, mint megújuló energiaforrásunkat képesek lehetünk víztisztításra használni, sokszor nem egyezik a gyakorlattal. Számos olyan problémába ütköznek a kutatók, mely az először egyszerűnek tűnő fotokatalitikus bontási lépéseket ellehetetlenítik, s így nem valósul meg a tervezett hatékonysággal a degradáció.

Csak, hogy a legegyszerűbb példát nézzük, melyet, már az előző fejezetben is említettem, a keskeny tiltotsáv-szélességgel rendelkező félvezetők lennének a legalkalmasabbak a látható fénytartományban jeleskedni, azonban pont ennek a tulajdonságának köszönhető, hogy a gerjesztést túl gyors rekombináció követi, ami a befektetett energia felhasználhatatlan hővé alakítását eredményezi [67].

Emiatt, nagyon keskeny tiltotsáv-szélesség intervallumban kell mozogni, vagyis sokszor az arra alkalmas félvezetők paramétereit finomhangolni kell, ahhoz, hogy úgy növeljük az aktivitást, hogy ne torkolljon a használhatatlanságba a több változós paraméter halmaz összehangolása. A sokszor emlegetett és kulcsfontosságú tiltotsáv-szélesség értékek szemléltetésére szolgál a **2. ábra**, melyen a leggyakrabban alkalmazott félvezetők vegyértéksávja és vezetési sávja között elhelyezkedő különböző nagyságú tiltotsáv-szélesség értékek vannak egymáshoz viszonyítva.





**2. ábra:** Néhány ismert fotokatalizátor vegyérték és vezetési sáv pozíciójának ábrázolása [68]

Van néhány olyan félvezető, amely esetén jó hatásfokot érhetünk el, mint például az ón(IV)-szulfid. Különböző struktúrájú (nanoszálak, nanovirágok) SnS<sub>2</sub> nanoanyagokat állítottak elő, melyek alkalmasnak bizonyultak például Cr(VI) vizes oldatban történő redukciójára, látható fény ( $\lambda > 420$  nm) jelenlétében [69].

A fotokatalitikus folyamatokban nagyon nagy jelentősége van a fotokatalizátor morfológiájának, ami ennél az anyagnál is beigazolódott, hiszen megfigyelték, hogy az SnS<sub>2</sub> nanovirágoknak (nagyobb felületük miatt) fotokatalitikus aktivitásuk jobb volt, mint a nanoszálaknak [69].

Számos olyan kutatás eredményéről is olvashatunk, melyben aktív fotokatalizátor-pár előállításával, azok előnyeit próbálják ötvözni. A fent említett SnS<sub>2</sub> és ZnO párosából is születtek nagyon biztató eredmények [70].

Bizonyított, hogy a ZnO-SnS kompozit katalizátor nagy fajlagos felületének köszönhetően hatékony elektrontranszfert képes megvalósítani és ennek köszönhetően fokozott fotokatalitikus aktivitást eredményez a két félvezető együttes szerkezete, rodamin B (RhB) és metilénkék (MB) bontása során, látható fény besugárzás mellett [71]. Emellett ez a kompozit katalizátor nagy stabilitással és újra felhasználhatósággal rendelkezik, és legalább négy egymást követő ciklusban újra használható (érezhető veszteség nélkül) [71].

Ezeknek a pozitív tulajdonságoknak az ily módon előnyössé válása valószínűleg azzal magyarázható, hogy a p-típusú és n-típusú félvezetők közötti létrejöhet egy tértöltési zóna (angolul: “depletion layer”), a p-n határfelületi régióban, amely nem elektromos teret indukál és javítja az elektron-lyuk párok elválasztási képességét [72].

Ellentétben a több lépésben előállítható, bonyolultabb rendszerekkel, viszonylag egyszerűen előállítható, potenciális látható fény aktív katalizátorok a bizmut oxohalogenidek ( $\text{BiOX}$ , ahol  $X=\text{Cl, Br, I}$ ). Ezekben az esetekben általában egy előállítási módszerrel, különböző kiindulási só alkalmazásával előállíthatóak a  $\text{BiOCl}$ ,  $\text{BiOBr}$  és a  $\text{BiOI}$  vegyületek is [73–75].

A bizmutnak egy másik ígéretes vegyülete a bizmut(III)-vanadát ( $\text{BiVO}_4$ ), mely bár a természetben is megtalálható, de ezt is, ahogy a már említett fotokatalizátorként alkalmazott félvezetőket, a legtöbb esetben irányított kristályosítás során, szintetikus módon állítják elő [76,77].

A kristályosítás irányítottságát nem is magyarázza szemléletesebben eredmény, mint az, hogy a monoklin kristályfázisú bizmut(III)-vanadát nagyságrendekkel nagyobb hatásfokot mutat, mint a tetragonális kristályfázisú változata [78]. Így már nem is kérdés, hogy érdemes-e ezt a kérdéskört vizsgálni, hiszen a nagyságrendbeli különbségek, ígéretes eredményekkel kecsegtethetik a kutatókat. Ezen túlmenően a bizmut(III)-vanadát egyike azoknak a fotokatalízisben használatos félvezetőeknek, ahol bizonyított tény, hogy az esetek legnagyobb hányadában a katalizátor aktív kristálylapjai és azok arányai fontosabb szerepet töltenek be az aktivitás nagyságát tekintve, mint maga a részecske morfológiája [79,80].

Végül szeretném megemlíteni a bizmut(III)-volframát ( $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ ) vegyületet is, mellyel szintén találkozhatunk a látható fényben aktív fotokatalízis szakirodalmának tanulmányozásakor. Az eddigi kutatások azt bizonyítják, hogy ennél a vegyületnél is nagyon fontos szerepet tölt be a részecske morfológiájának kialakításában az előállítási paraméterek kiválasztása, valamint, a részecskék hőkezelésének időtartama és hőmérséklete is [38,81]. Az előállításához használni kívánt kiinduló anyag nem megfelelően történő kiválasztása, olyan félvezető előállításához is vezethet, amely nem rendelkezik fotokatalitikus aktivitással [82].

A felsorolt katalizátorokon túlmenően számos ígéretes vegyület jön szóba, ilyenek a  $\text{WO}_3$  és  $\text{MoO}_3$  [83–85], azonban a következőkben a réz-alapú félvezetők kerülnek részletesebben bemutatásra, ugyanis ezek képezik jelen disszertáció alapját.

## **2.6. Réz-alapú fotokatalizátorok**

Alacsony tiltotsáv-energiával (2,17 eV) rendelkező réz alapú félvezetők nagyon ígéreteseknek bizonyulnak a látható fényben működő fotokatalizátorok között [86,87]. A leggyakrabban vizsgált katalizátorok és katalizátor rendszerek a  $\text{CuS}/\text{Cu}_2\text{S}$  és  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  párok. Ezeknek a tárgyalását a következőkben részletesebben szeretném bemutatni.

Lássuk tehát először a p-típusú, réz(I)-oxidot, hiszen talán ez a legalkalmasabb Cu-alapú fotokatalizátor, mely már rendelkezik ígéretes alkalmazásokkal a napenergia-átalakításban és a katalízisben egyaránt [88].

A szakirodalomban több, különböző módszerről olvashatunk, melyeket látható fényben aktív réz(I)-oxid előállítására és fejlesztésére alkalmaztak. A kémiai redukció az egyik legelterjedtebb szintézis módszer [89–92], amely lehetőséget ad a különböző körülmények és paraméterek manipulálására. Ezekben a szintézisfolyamatokban kis módosítások jelentős változásokat eredményezhetnek az előállítani kívánt félvezetők szerkezeti és morfológiai tulajdonságaiban, ami ezen anyagok fotoaktivitásának javulásához is vezethet. Emiatt tehát a kísérleti eljárás megtervezése döntő fontosságúvá válhat.

Az egyik legfontosabb kísérleti paraméter, tehát befolyásoló tényező az alkalmazott redukálószer, amely számos tudományos közlemény témájának alapjául szolgál. Míg néhány tudományos publikáció a redukálószer jellegét vitatja, mások az alkalmazott mennyiségre összpontosítanak [89], de van olyan kutatás is, amely befecskendezési/adagolási sebesség változtatásának hatását vizsgálja [91].

Lássuk tehát, hogy melyek a leggyakrabban alkalmazott redukálószer, melyeket a réz(I)-oxid előállítása során alkalmaznak. A két leggyakrabban használt anyag a glükóz [89–91,93] és az aszkorbinsav [91,94], de egyes cikkekben hidrazint [92] is alkalmaznak.

Egy másik fontos paraméter a stabilizálószer kiválasztása, amely fontos szerepet játszik a kívánt kristálygeometria kialakításában. Tudományos munkák egy része a réz (I)-oxid szintézisére összpontosít nátrium-dodecil-szulfát (SDS) [92] vagy etilén-diamin-tetraecetsav (EDTA) [95,96] alkalmazásával, vannak azonban olyan kutatások is, melyek eredményeképp rombikubokédes nanokristályokat kaptak, stabilizálószerként polivinilpirrolidont (PVP) használva [90,97].

A fotokatalízis során köztudott, hogy a felületi hidrofilitása igen döntő szerepet játszik [98], amely függ először is a folyadék (esetünkben víz) kémiai jellegétől (nedvesítő képességétől) [99], a felületi érdességtől [100], valamint a felület morfológiai jellemzőitől is [101]. Mivel a réz (I)-oxid hidrofób tulajdonságokkal rendelkezik [102], így a felsorolt paraméterek összefüggése, valamint az előállítási módszer és paraméterek megtervezése fokozott figyelmet kíván.

Lássuk, hogy mi a helyzet a réz(I)-oxid fémszulfid párjával. A fémszulfidokra nagy figyelmet fordítottak a közelmúltban, hiszen szerkezetük és alkalmazhatóságuk változékonysága lehetővé teszi a sokoldalú felhasználhatóságukat. Alkalmazzák napelemekben [103,104], gázérzékelőkben [105] és plazmonikus alkalmazásokban is [106,107].

Alkalmazhatóságuk magában foglalja a fotokatalitikus vízkezelési folyamatokat is, széles fényelnyelési tartományban mutatnak ígéretes fotokatalitikus teljesítményt [108–110].

A  $\text{Cu}_x\text{S}$  egy jól ismert p-típusú félvezető, amely viszonylag egyszerű módszerekkel szintetizálható és ezek a módszerek viszonylag alacsony gyártási költségekkel rendelkeznek. A  $\text{Cu}_x\text{S}$  megtalálható stabil kalkocit ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) vagy covellin ( $\text{CuS}$ ) formájában, valamint bizonyos stabil és metastabil fázisok formájában, a  $\text{Cu}_2\text{S}$  és a  $\text{CuS}$  között változó sztöchiometriával [111].

Ez utóbbiakra jellemző a nagy stabilitás, alacsony toxicitás és magas fototermikus konverziós hatékonyság [112]. A  $\text{Cu}_x\text{S}$  anyagok tiltottsáv-szélességének energiája 1,2 és 2,5 eV között van, egyértelműen rámutatva a látható fényelnyelés történő gerjeszthetőségre [113–115].

A szintézis módszerétől és a kísérleti paramétereiktől függően a  $\text{Cu}_x\text{S}$  különböző fázisokat képez változó sztöchiometriával Cu és S között [116], ezért általában a kristályos fázis összetételét és az abból adódó optikai tulajdonságokat a  $\text{Cu}_x\text{S}$  szelektív szintézisének megválasztásával lehet finomhangolni.

A szintézis paramétereinek és körülményeinek megválasztása ennél a félvezetőnél is nagyban befolyásolhatja az anyagok szerkezeti és morfológiai tulajdonságait, miközben közvetlenül befolyásolja azok alkalmazhatóságát.

Az egyik lehetséges kiindulópont a prekursor só megválasztása, amely fontos szerepet játszik a különböző morfológiai jellemzők kialakulásában [117]. Ennek oka lehet az a tény, hogy a különböző anionok eltérő affinitással rendelkeznek a  $\text{Cu}^{2+}$  iránt [118] és a termék rézvegyületek felületével is eltérő módon hatnak [119].

A stabilizáló szerek hasonló hatással lehetnek a részecskék képződésére: a réz(I)-oxid rendszereknél is ismertetett nátrium-dodecilszulfát [120], etilén-diamin-tetraecetsav [96] vagy a polivinilpirrolidon [97] itt is sikeresen alkalmazható. Polimer stabilizálás alkalmazható a fém-szulfidok szintézisében is, leggyakrabban a már említett PVP. A polimerrel stabilizált részecskék előállításának előnye, hogy képes szabályozni a részecskeméretet, javítani azok stabilitását és fenntartani az állandó morfológiát [121].

Az EDTA fő szerepe a  $\text{Cu}_x\text{S}$  szintézisében azzal magyarázható, hogy az EDTA és a  $\text{Cu}^{2+}$  komplex vegyületet (kelátot) képezhet, ami megakadályozhatja a  $\text{Cu}^{2+}$  teljes redukcióját Cu-re, nagyobb rugalmasságot biztosítva a szintézis eljárásának [122]. Meg kell jegyezni, hogy a redukciós eljárás a rendelkezésre álló kénforrástól is függhet. A  $\text{Cu}_x\text{S}$  szintézisében ammónium-szulfidot [123], nátrium-tioszulfátot [124] és tiokarbamidot [125,126] szokás alkalmazni, ez utóbbi redukálószerként is használható [127,128].

Az így előállított félvezetőknek egy másik befolyásoló tényezője lehet egy további, utólagos hőkezelés. A kalcinálás kifejezés a legtöbb publikációban a klasszikus hőkezelési eljárásra utal, de olykor a szolvotermális kristályosításra is utalhat [129].

Az utólagos hőkezelést követően az irodalomban olvasottak alapján, szerkezeti változások figyelhetők meg a fémszulfid mintákban [130]: a levegőben / oxigénben (oxidatív atmoszférában) történő hevítés megváltoztatja a  $\text{Cu}_x\text{S}$  sztöchiometriáját, beleértve a szulfátok megjelenését is, míg hidrogén (reduktív) atmoszférában történő hevítés során a fémes Cu megjelenése is elképzelhető. Az összes említett változás szintén befolyásolhatja a fotokatalitikus aktivitást. Ezért inert atmoszféra használata indokolt lehet a  $\text{Cu}_x\text{O}$  kémiai oxidációval történő képződésének elkerülése érdekében.

### 3. CÉLKITŰZÉSEK

Az előző fejezetben leírtak alapján, ehhez az igencsak frekventáltan kutatott témához 2012 tavaszán, alapképzésem során kerültem egész közel, hiszen ekkor kezdtem el a szakirodalom megismerése révén bekapcsolódni egy fotokatalízissel foglalkozó kutatócsoportba, Kolozsváron. Ekkoriban még nemesfém nanorészecskék hatását vizsgáltuk, melyben igen sok kísérleti és publikációs szerepet is vállalhattam, de mindezeket a kutatásokat kereskedelembe kapható  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon végeztük (tulajdonságaiból adódóan) UV fényben próbálva elérni kiemelkedő fotokatalitikus aktivitást.

Az alapképzés és a mesterképzés elvégzésével megragadtam azt a visszautasíthatatlan lehetőséget, melynek során „végre” (mindig is gyakorlatias voltam) kicsit közelebb kerülhettem a valósághoz. A Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskolájába való bejutásommal, elkezdhettem a napfény szélesebb spektrumát alkotó Vis tartományra fókuszálni.

*A doktori munkám célja olyan réz-alapú félvezetők előállítása és fejlesztése, melyek látható fényben történő gerjesztés során fotokatalitikus aktivitást mutatnak.*

Céljaim elérésének részletesebb és kidolgozottabb bontását a kísérleti munka megtervezésénél a következőképpen vázoltuk a témavezetőimmel:

#### *CI.) Réz-oxidok előállítása, vizsgálata és fejlesztése*

Doktori munkám első részében célul tűztük ki olyan oxid-tartalmú, réz-alapú félvezetők előállítását, melyek látható fényben történő gerjesztés során fotokatalitikus aktivitást mutatnak.

Az előállítási (simple one-pot) módszer kidolgozása során vizsgálni kívántuk a szintézis paraméterek befolyásoló hatását. Elsősorban **a stabilizálószer és kiindulási anyag hatását szerettük volna tanulmányozni**, a létrejövő félvezetők fizikai és kémiai, valamint fotokatalitikus tulajdonságaira nézve. Emellett vizsgálni kívántuk az alkalmazott hőmérsékleteknek a hatását, hogy miként hat az előállítandó anyagok minőségére.

Továbbá célul tűztük ki **a redukáló cukrok szerepének a vizsgálatát** is, mind az anyagszerkezeti jellemzők, mind a fotokatalitikus aktivitás tekintetében, ugyanis erre vonatkozóan nem találtunk szakirodalmi adatokat.

## *C2.) Réz-szulfidok előállítása, vizsgálata és fejlesztése*

A szulfid tartalmú minták szolvotermális (irodalmi feljegyzések alapján választott módszer) előállításánál is hasonlóképpen szeretnénk volna megközelíteni a folyamatot. Az előállítás megtervezéséhez elvégzett előzetes kísérletek eredményei okán **egy kiválasztott hőmérsékleten** terveztük vizsgálni **a kiindulási anyag, valamint a stabilizáló szer hatását** a kialakuló részecskék anyagszerkezeti jellemzőire, valamint a fotokatalitikus aktivitásra.

Emellett a szulfid tartalmú réz vegyületek **utólagos hőkezelését tűztük ki célul**, hogy ezáltal megfigyelhessük, hogy van-e ennek hatása az aktivitásra, vagy esetleg a félvezető felületi sajátságaira.

## 4. KÍSÉRLETI RÉSZ

### 4.1. Felhasznált anyagok

A kísérletek során kétfajta réz-sót alkalmaztunk kiinduló vegyületként: réz (II) -klorid-dihidrátot -  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99+%) vagy réz(II)-acetát-monohidrátot -  $\text{Cu}(\text{OOCCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 98+%). Stabilizálószerként etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTA) -  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  (Molar, 99,5%) vagy polivinilpirrolidont -  $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$  (Sigma-Aldrich, MW = 40 000) használtunk.

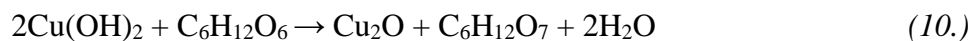
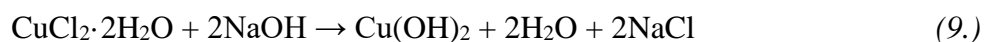
A réz-szulfid rendszerek előállításánál szulfidforrásként tiokarbamidot -  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (Molar, 99,98%), továbbá a réz-oxid rendszerek előállításánál csapadékképzőnek nátrium-hidroxidot -  $\text{NaOH}$  (Molar, 99,98%) és redukálószerként glükózt -  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  (gyógyszertári tisztaság) alkalmaztunk.

Mindkét réz alapú félvezető sorozat előállításánál Milli-Q vizet és acetont használtunk az előállított minták tisztítása során.

### 4.2. Alkalmazott módszerek

#### 4.2.1. $\text{Cu}_x\text{O}$ előállítása

A  $\text{Cu}_x\text{O}$  előállítása kezdeti lépéseként 1,5 g polivinilpirrolidont vagy 3 g etilén-diamin-tetraecetsavat oldottunk fel gömblombikba kimért 120 mL, 0,3 M-os prekursor oldatban, folyamatos kevertetés mellett. Prekursor sóként réz(II)-acetát-monohidrátot vagy réz(II)-klorid-dihidrátot használtunk, a vizes oldatok koncentrációja pedig mindkét esetben 0,3 M volt. A kapott oldatot olajfürdőn fűthető mágneses keverőn (szabályozható hővezérlős) adott hőmérsékletre (60 °C, 70 °C, 80 °C és 90 °C) melegítettük, majd vártunk 10 percet, az egyenletesebb hőeloszlás érdekében. A homogenizálást követően 20 mL, 3 M-os nátrium-hidroxid vizes oldatát adtuk hozzá, lassú csepegtetéssel. Újabb 10 perc után, a cserebomlási lépés (9. egyenlet) lejátszódásának végeztével 60 mL, 0,33 M-os glükóz oldatot adagolunk, szintén lassú csepegtetés során az gömblombikba, majd a redukciós lépés (10. egyenlet) teljes végbemenetele érdekében a csepegtetés befejezésétől számítva 30 percet várunk.





A kapott terméket három ciklusban tisztítottuk: az első két ciklusban etanollal, a harmadik ciklusban pedig MQ vízzel történt a mosás, a mosási szakaszokat pedig egy-egy centrifugálási lépés választotta el, melyet 4000 fordulat·perc<sup>-1</sup> sebességgel végeztünk el.

#### 4.2.2. *Cu<sub>x</sub>O előállítása különböző redukáló cukrokkal*

A szintézis során 1,5 g EDTA-t (stabilizálószer) adtunk 60 mL prekursor oldathoz (0,3 M - CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) egy gömblombikban, erőteljes keverés mellett. Eközben a hőmérsékletet olajfürdőn 60 °C-ra emeltük. Az elegyet 60 °C-on 10 percig tartottuk, majd a reakcióedénybe 10 mL (3 M) NaOH-oldatot csepegtetünk. 10 perc elteltével 30 mL (0,33 M) redukáló cukoroldatot is adtunk hozzá. A redukáló cukrok a következők voltak: glükóz (GL) / fruktóz (FR) / galaktóz (GA) / arabinóz (AR) és xilóz (XY).

Ezt követően a reakcióelegyet további 15 percig kevertettük a maximális homogenizálás és a redukció teljes kimenetelének elérése érdekében. A kapott sötétbarna-vörös színű csapadékot összegyűjtését követően, két lépéses tisztítási szakasz következett (először acetonnal, majd háromszor desztillált vízzel történő mosás). Végül 40 °C-on 12 órán át történő szárítási szakasz zárta az előállítási folyamatot.

#### 4.2.3. *Cu<sub>x</sub>S előállítása és utólagos hőkezelése*

Az előállítás során prekursor sóként réz(II)-acetát-monohidrátot vagy réz(II)-klorid-dihidrátot alkalmaztunk. Reakció közegként első lépésben kimértünk 120 mL etanolt, majd folyamatos kevertetés mellett hozzáadtuk az 1,5 g prekursor sót. Ezt követően az oldathoz hozzáadtunk 1,2 g kénforrásként alkalmazott tiokarbamidot, majd a morfológia szabályozására 1,5 g polivinilpirrolidont vagy 3 g etilén-diamin-tetraecetsavat mértünk az edénybe. Az anyagok kimérését és összekeverését egy 30 perces homogenizáló lépés követte, majd Teflon<sup>®</sup> bélésű autoklávba helyeztük az előkészített reakció elegyet. A szolvotermális kezelés minden esetben 6 órán keresztül tartott, az előzetes kísérletekben meghatározott 180 °C fokon.

A kapott termékeket a Cu<sub>x</sub>O esetében alkalmazott eljárással tisztítottuk: az első két ciklusban etanollal, a harmadik ciklusban pedig MQ vízzel történik a mosás, a mosási szakaszokat pedig egy-egy centrifugálási lépés választja el, melyet 4000 fordulat·perc<sup>-1</sup> sebességgel végeztünk el.

#### 4.2.4. A $Cu_xO$ és $Cu_xS$ minták nevezéktanának ismertetése

A kutatás során egységes nevezéktant használtunk mind a  $Cu_xO$ , mind pedig a  $Cu_xS$  esetében. A következetesség jegyében úgy neveztek el a mintákat, hogy bár nem lehet teljesen összehasonlítani a két mintasorozatot („az almát a körtével”) mégis a lehető leghasonlóbb jelölésekkel segítsük az Olvasót, az esetleges hasonlóságok felfedezésében.

Ennek érdekében a minta megnevezésénél minden esetben feltüntettük a vizsgált paramétereket.

A minták megnevezésének logikáját egy példán szeretném ismertetni. A megnevezése annak a  **$Cu_xO$  mintának**, amelynek előállításánál kiindulási anyagként **réz(II)-acetát-monohidrátot (Ac)** használunk, melynek redukálása **etilén-diamin-tetraecetsav (EDTA)** jelenlétében történt, amit stabilizálásra használtunk és ennek a reakciónak az elvégzése **70 °C fokon** történt a következő mintanéven szerepel a mérési eredmények bemutatása során:



*Abban az esetben amikor mintasorozatonként megegyeztek bizonyos kísérleti paraméterek (hőmérséklet, prekursor, stabilizálószer), az állandó paraméterek nem kerültek feltüntetésre a minta nevében, de ilyenkor az állandó paraméterek kilétét a szövegben egyértelműen próbáltuk megfogalmazni és hangsúlyozni.*

Egy ilyen példa, az, amikor a redukáló cukrok (lásd 4.2.2 fejezet) hatásának vizsgálata során a változó paraméter maga a redukáló cukor volt, így ebben az esetben ennek az anyagnak a kétbetűs rövidítése került feltüntetésre a minta megnevezésében. Abban az esetben, amikor **galaktózzal (GA)** történő redukálás során állítottunk elő ilyen mintát, a megnevezése a következőképpen alakult:



Egyes esetekben vizsgáltuk az utólagos **hőkezelés (C)** hatását, ilyenkor az angol „*calcination*” szóból származtatott C-betűvel jelölve neveztek el az anyagot. Annak a  $Cu_xS$  mintának, melynek vizsgáltuk az utólagos hőkezelésének a hatását, a következő mintanéven szerepel a dolgozatban:



#### 4.2.5. Anyagszerkezeti jellemzésre alkalmazott módszerek

*Pásztázó elektronmikroszkópia - SEM:* Kísérleteink során egy Hitachi S4700 pásztázó elektronmikroszkópot használtunk, amelynek az elektronforrása az elektronágyúban lévő téremissziós, katód (volfrám). Az elemanalízis során egy RÖNTEC XFLASH detektor, képalkotáshoz pedig két darab másodlagos elektron (SE) detektor (Everhart Thornley detektor) állt rendelkezésünkre. A minták rögzítésére kétoldalú szén ragasztószalagot használtunk.

*Transzmissziós elektronmikroszkópia - TEM:* Kísérleteink során a minták morfológiai jellemzésének pontosítása egy Eagle 4k CCD kamerával felszerelt FEI Tecnai F20 elektronmikroszkóppal történt, 200 kV gyorsítófeszültséggel. A mintákból etanolos szuszpenziót készítve külön-külön cseppentettük fel egy-egy rácsos, hártáival bevont réz lemezkére (Cu-grid) így készítve elő azokat, majd vártunk 15 percet, hogy az etanol teljesen elpárologjon.

*Röntgendiffraktometria - XRD:* A kristály fázis, a kristályossági fok, a részecskeméret, valamint az utólagos hőkezelés hatásának vizsgálatára egy Rigaku Miniflex II típusú röntgendiffraktométer volt használatos, ahol a minták mérése  $2\theta^\circ$ /perc sebességgel történt, a következő mérési paraméterek mellett:  $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha}=0,15406$  nm, 40 kV, 30 mA, grafit monokromátor. A röntgendiffraktogramok kiértékelését kiegészítették az eredményekből, a *Scherrer-egyenlet* segítségével számolt primer részecskeméret értékek [131].

*Diffúz reflexiós spektroszkópia - DRS:* A szilárd halmazállapotú minták fényvisszaverő, valamint fényelnyelő képességének vizsgálatára egy ILV-724 DRS modullal felszerelt JASCO-V650 típusú spektrofotométer szolgált, 0,5 nm-es felbontással 400-800 nm közötti hullámhossztartományban. A kapott spektrumokból a Kubelka-Munk egyenlet alapján kiszámoltuk a tiltottsáv-szélesség értékeket, valamint elvégeztük a hullámhossz szerinti első rendű deriválást ( $dR/d\lambda$ ) [132].

*Infravörös spektroszkópia - IR:* A szerkezeti jellemzésre az infravörös spektrumokat egy FRA 106 Raman modullal felszerelt Bruker Equinox 55 típusú spektrométerrel sikerült felvenni. A spektrumok  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  intervallumban kerültek rögzítésre,  $1\text{ cm}^{-1}$  felbontással. A gerjesztő fényforrás egy 1064 nm-es monokromatikus Nd:YAG lézer volt, a minták előkészítését a KBr-os pasztilla készítés előzte meg.

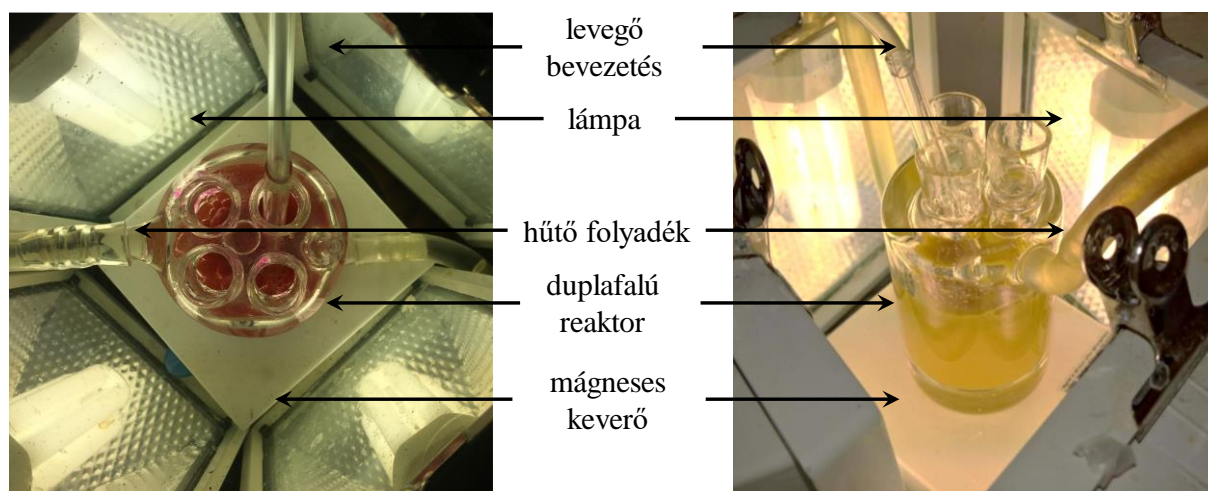
*Raman spektroszkópia:* A minták szerkezeti felderítését szolgálta egy Thermo Scientific DXR Raman mikroszkóp is, ahol a 532 nm hullámhosszú fényforrás - egy 10 mW-os teljesítményű Nd:YAG lézer volt. A vizsgálat térképezési módban történt és a kapott spektrumok felbontása  $2\text{ cm}^{-1}$  volt. Az alkalmazott lézernyaláb átmérője 50  $\mu\text{m}$  volt.

*Dinamikus fényszórás - DLS:* A minták részecskeméret eloszlását vizes közegben dinamikus fényszórás méréssel követtük egy 5 mW teljesítményű He-Ne lézerrel felszerelt Nano ZS90 Zetasizer berendezés segítségével. Az emissziós hullámhossz 633 nm volt. A vizsgálatok 25 °C-on, 90°-os szórási szögben történtek. A méréseket 2 órás ultrahangos kezelés előzte meg, a homogén szuszpenzió biztosításáért.

*N<sub>2</sub> adszorpció:* Az előállított minták fajlagos felületének a meghatározására nitrogén adszorpciós mérések szolgáltak, melyek 77K-en történtek. A méréseket egy BELCAT-A típusú készüléken végeztük, és a kiértékeléshez a Brunnauer-Emett-Teller (BET) összefüggést használtuk.

#### 4.2.6. Fotokatalitikus aktivitás meghatározásának módszere

A fotokatalitikus aktivitás mérését látható fénnel történő besugárzás mellett végeztük el egy duplafalú Pyrex® üvegből készült reaktorban, melynek felépítését a **3. ábra** szemlélteti. A megvilágítás 4 darab 24 W-os lámpával (*Düwi 25920/R7S*;  $\lambda=464$  nm) történt. A kísérleti körülmények stabilizálására, valamint a fényforrás által generált hő csökkentésére szolgált a reaktorköpenyben keringtetett 1 M-os nátrium-nitrit vizes oldat, mely egyúttal a fényforrásból származó kis mennyiségű UV fotonok kizárását is biztosította.



**3. ábra:** A használt fotoreaktor felépítése: a reaktorköpenyben keringtetett nátrium-nitrit vizes oldatának és a levegőbuborékolató cső bevezetésének szemléltetése, a 4 darab látható tartományban sugárzó lámpa elhelyezkedésének bemutatása rodamin B (a) valamint metilnarancs (b) fotokatalitikus bontása közben

A szuszpenziótöménység minden esetben  $1 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  volt, modellszennyezőként pedig 30 mM-os metilnarancs oldatot használtunk. A bontásokat 100 mL-es térfogatban végeztük, a teszt első lépését pedig 10 percen át történő homogenizáló lépés (ultrahangos kád, sötét) előzte meg, az adszorpciós egyensúly beállása érdekében. A minta reaktorba jutását követően folyamatos levegőbuborékolatással ( $40 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ ) és mágneses keverővel történő kevertetéssel is biztosítottuk a homogén eloszlást és az oxigénnel való telítettséget.

A teszt időtartama minden esetben 120 perc volt, melynek során az első órában 10 percenként, a második órában pedig 20 percenként vettünk mintát. A levett mintákat 3 percig centrifugáltuk ( $13400 \text{ fordulat} \cdot \text{perc}^{-1}$ ), majd  $0,2 \text{ } \mu\text{m}$ -es pórusátmérőjű szűrővel távolítottuk el a mintából a maradék katalizátor szemcséket.

Az így előkészített mintákban az alkalmazott modellvegyület (metilnarancs, rodamin B) koncentrációjának változását egy Agilent 8453 típusú UV-Vis spektrofotométerrel követtük nyomon, melynek során az alkalmazott kvarc kivetta optikai úthossza 2 mm volt. A detektálási hullámhossz metilnarancs esetén  $464 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{metilnarancs}} = 464 \text{ nm}$ ), rodamin B esetén pedig  $553 \text{ nm}$  ( $\lambda_{\text{rodamin B}} = 553 \text{ nm}$ ) volt. Az eredmények feldolgozása során konverzió értékeket (%) számoltunk, melyek megmutatják, hogy adott mérés során, a modellszennyező kezdeti koncentrációjának hány százaléka bomlott el a 120 perces teszt folyamán.

## 5. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉSEK

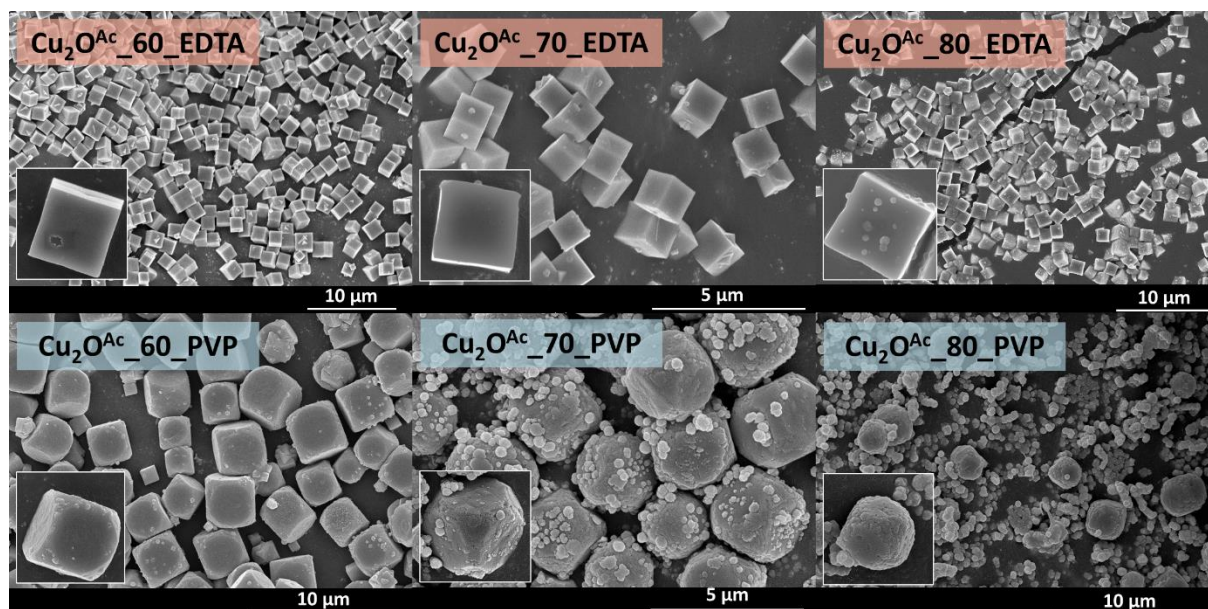
### 5.1. A $\text{Cu}_x\text{O}$ félvezetők előállítása, jellemzése és alkalmazhatósági vizsgálata

#### 5.1.1. A prekursor és az előállítási hőmérséklet hatásának vizsgálata

A prekursor és a hőmérséklet hatásának vizsgálatára a keletkező anyagokon pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) vizsgálatokat végeztünk a morfológia és a méreteloszlás meghatározása érdekében.

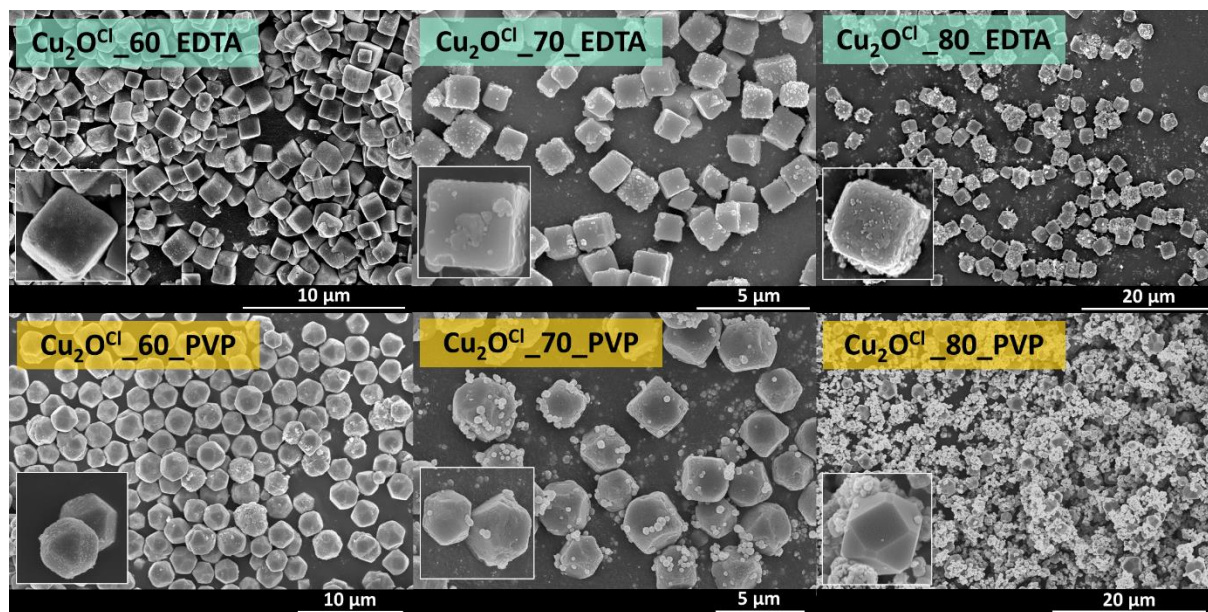
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  prekuzort használva, stabilizálószerként pedig EDTA-t alkalmazva az előállított mintasorozatról készített SEM felvételeket a **4. ábra** szemlélteti. A felvételek azt igazolják, hogy az alkalmazott szintézis módszer izomorf részecskéket eredményez, mindhárom hőmérsékleten mikrométerű, kocka morfológiájú kristályok láthatók.

PVP alkalmazása esetén, alacsonyabb hőmérsékleten hasonló eredményeket kaptunk, itt is izomorf kristályok jöttek létre, de rombikuboktaéderes morfológiát mutattak. A szintézis hőmérsékletének növelésével a mikrokristályok mellett nanorészecskék jelentek meg, melyek feltehetően Cu nanorészecskék. A legmagasabb hőmérséklet alkalmazása során a mintában a nanorészecskék mennyisége meghaladja a kialakult mikrométerű részecskék mennyiségét.



**4. ábra:** A  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  prekuzor alkalmazásával előállított minták SEM felvételei; felső sor: balról jobbra a hőmérséklet növekedésének hatása EDTA alkalmazása mellett; alsó sor a hőmérséklet befolyásoló hatása PVP jelenlétében

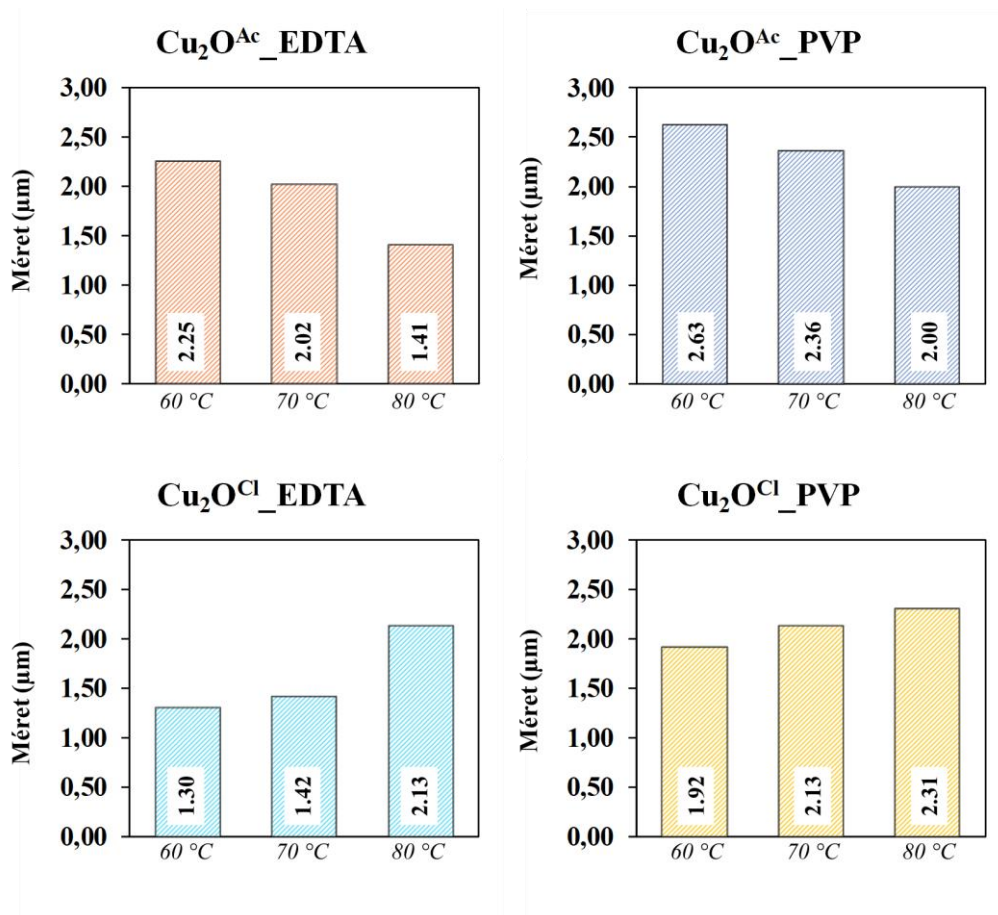
Nagyon hasonló eredményeket kaptunk amikor  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ot alkalmaztunk prekuzorként, ahogy azt a **5. ábra** is szemlélteti. PVP használata mellett itt is megjelentek a nanorészecskék, EDTA esetén viszont ezzel a prekuzor sóval is sikerült izomorf rendszert elérni.



**5. ábra:** A  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prekuzor só alkalmazásával előállított minták SEM felvételei; felső sor: balról jobbra a hőmérséklet növekedésének hatása EDTA alkalmazása mellett; alsó sor a hőmérséklet befolyásoló hatása PVP jelenlétében

Ezt követően vizsgáltuk a minták méreteloszlását, valamint a méreteloszlás változását, keresve az összefüggéseket, melyek a kiinduló anyag, vagy a hőmérséklet perspektívájából mutatnak az így kapott eredményekre. Az eredményeket ábrázolva (**6. ábra**) ismét beigazolódott, hogy a hőmérsékletnek fontos szerepe van a kialakuló részecskék tulajdonságaira. Fontos felismerést hozva ezek az eredmények arra is rámutattak, hogy a kiindulási anyagnak is van szerepe a részecskeméret változásában, hiszen a két különböző anyag esetén ellentétes tendenciákat mutat a részecskeméret változása:

- i.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prekuzor esetén az átlagos a szemcseméret növekedést mutatott a szintézis hőmérséklet növelésével;
- ii. ezzel ellentétben amikor  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  használtunk, a hőmérséklet növelésével a részecskeméret csökkenését figyeltük meg.



6. ábra: A Cu<sub>2</sub>O mikrokristályok részecskeátmérőjének hőmérséklettől és kiindulási anyagtól való függése

Ezekon az ábrákon az is megfigyelhető, hogy mindkét prekursor felhasználásával akkor volt jelentősebb a részecskeméret változás, amikor EDTA-t használtunk:

**Cu(Ac)<sub>2</sub>**:  $\Delta_{\text{EDTA}} = 0,84 \mu\text{m} > \Delta_{\text{PVP}} = 0,63 \mu\text{m}$ ; 38% vs 24%;

**CuCl<sub>2</sub>**:  $\Delta_{\text{EDTA}} = 0,83 \mu\text{m} > \Delta_{\text{PVP}} = 0,39 \mu\text{m}$ ; 38% vs. 17%.

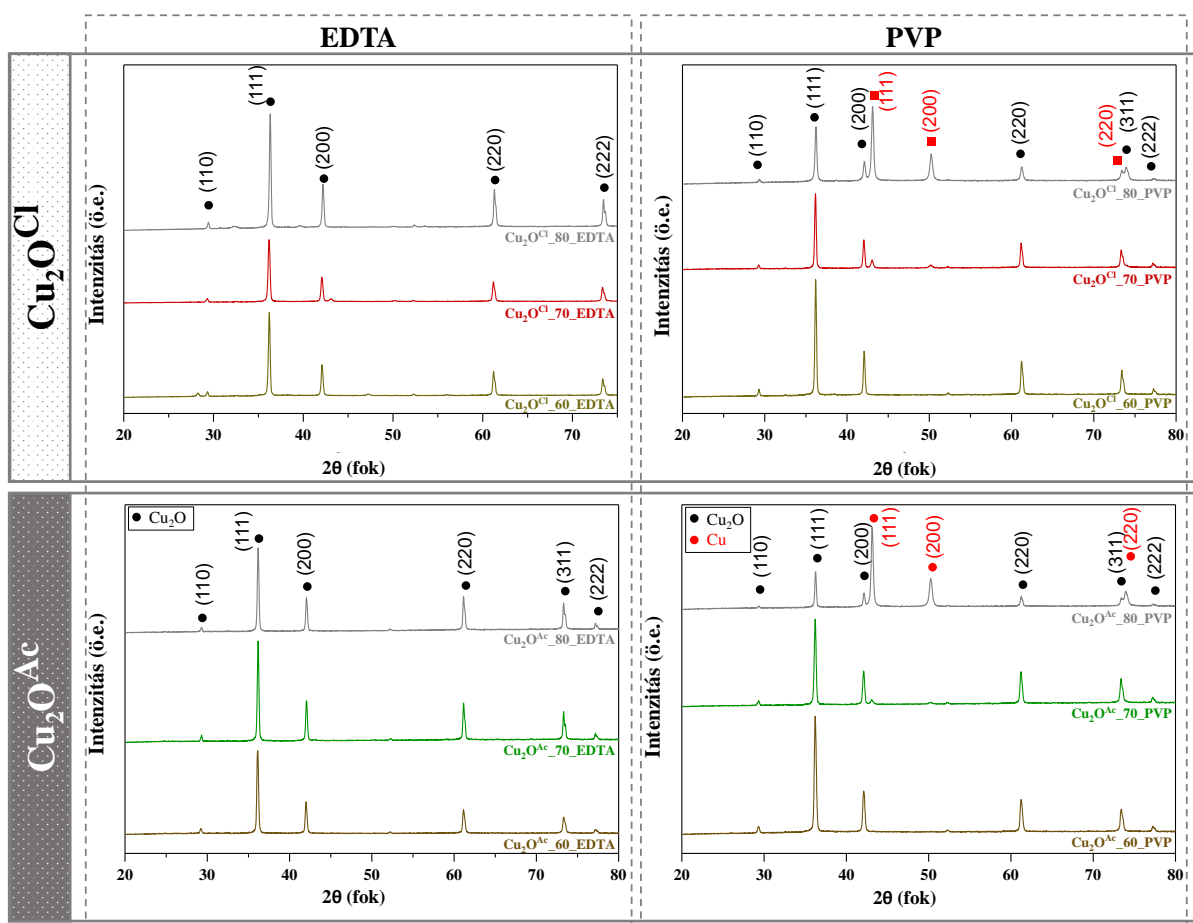
A stabilizálószer hatásának felderítése során kapott eredmények azonban a következő fejezetben derülnek majd ki.

### 5.1.2. A stabilizálószer hatásának vizsgálata

Jóllehet, a stabilizálószer termékre kifejtett hatását már a fentiekben bemutatott SEM felvételek is bizonyítják, az észlelt morfológiai különbségek számszerűsítésénél és magyarázatánál elsősorban a röntgendiffraktometriás (XRD) vizsgálatra támaszkodtunk. A 7. ábra az azonosított Cu<sub>2</sub>O alapú minták diffraktogramjait mutatja a 05–0667 sz. JCPDS kártya alapján. Az Cu<sub>2</sub>O-ra jellemző összes reflexió megjelenik a felvett diffraktogramokon, a



következő sorrendben: 20,40 °; 36,33 °; 42,16 °; 61,47 ° és 73,35 °, amelyek összhangban állnak a (110), (111), (200), (220) és (311) kristálylapokkal.



7. ábra: Az előállított  $\text{Cu}_x\text{O}$  minták röntgendiffraktogramjai, bemutatva a stabilizálószer, a hőmérséklet és a prekursor só kristályoldalakra gyakorolt hatását

Stabilizálószerként PVP-t alkalmazva a fentiek mellett megjelent még három diffrakció, melyeket a JCPDS kártya 85-1326 alapján elemi réz jelenlétét igazolják a 43,64°-nál, 50,80°-nál és 74,42°-nál megjelent diffrakciós csúcsaikkal, melyek a (111), (200) és (220) kristályoldalakra jellemzőek.

Megfigyelhető, hogy a hőmérséklet növelésével a megjelenő Cu mennyisége szintén növekszik. Abban az esetben amikor stabilizálószerként EDTA-t alkalmaztunk az így kapott sorozat röntgendiffraktometriás vizsgálata során nem detektálhatóak a rézre jellemző reflexiók.

Ezt a megfigyelést az alkalmazott stabilizálószer hatásával lehet magyarázni. A PVP szelektív adszorpciót mutat a réz-oxid felületén [97], stabilizálja az újonnan képződő kristályokat. A PVP kinetikusán szabályozta a  $\text{Cu}_2\text{O}$  különféle kristályoldalak növekedésének ütemét, a felületekre történő adszorpción keresztül [90]. Ezzel szemben az EDTA kelátképző

ligandum tulajdonságainak köszönhetően, komplexálja a  $\text{Cu}^{2+}$  iont, meggátolva a  $\text{Cu}^0$ -ra történő redukálódását [95,96]. A réz nanorészecskék megjelenése nem feltétlenül jelent hátrányt, hiszen bizonyos mennyiségű Cu nanorészecske még növelheti is a fotokatalitikus aktivitást, egyes kutatások alapján ezeken a rendszerekben az a mennyiség, amely még növeli a fotokatalitikus aktivitást, az 0,45 tömeg% [28]. A túl nagy mennyiségű nanorészecske jelenléte csökkentheti is a fotokatalitikus aktivitást, így erre is oda kell figyelni ezekben a rendszerekben.

A reflexiók területeinek arányait kiszámolva meghatároztuk a minták Cu tartalmát, mely eredményeket az **1. táblázat** foglalja össze. Ezekből az eredményekből arra lehet következtetni, hogy a PVP jelenlétében előállított minták közül a 70 °C-on előállított,  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  minta lehet a legígéretesebb aktivitás szempontjából, a nanorészecskék jelenlétében. A diffrakciók csúcs félerték szélességéből kiszámoltuk a részecskék elsődleges kristálméretét is.

**1. táblázat:** A PVP stabilizált mintasorozatok esetén számolt Cu nanorészecske és  $\text{Cu}_2\text{O}$  mikrokristály mennyiségi arányai és az arány változása a hőmérséklet növekedésével

	$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{\text{PVP}}$			$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{\text{PVP}}$		
<i>hőmérséklet (°C)</i>	60	70	80	60	70	80
Cu %	-	3,51	74,22	-	13,39	61,85
$\text{Cu}_2\text{O}$ %	100	96,49	25,78	100	86,6	38,14

### 5.1.3. A kísérleti paraméterek hatása a részecskék optikai tulajdonságaira

Az előállított részecskék optikai tulajdonságainak a vizsgálatára diffúz reflexiós spektroszkópiai (DRS) vizsgálatokat végeztünk. A felvett DRS spektrumok alapján (kiszámoltuk a mintákhoz tartozó tiltottsáv-szélesség értékeket, amelyek 1,87 eV és 1,33 eV között mozogtak, ezeket az eredményeket pedig a **2. táblázat** mutatja be.

**2. táblázat:** A  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták DRS spektrumai alapján számolt tiltottsáv--szélesség értékei (eV);

	$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{\text{EDTA}}$			$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{\text{PVP}}$			$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}}$			$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{\text{PVP}}$		
<i>hőmérséklet (°C)</i>	60	70	80	60	70	80	60	70	80	60	70	80
<i>tiltottsáv-szélesség érték (eV)</i>	1,87	1,50	1,38	1,78	1,63	1,72	1,86	1,78	1,61	1,66	1,65	1,33

Az alacsonyabb tiltottsáv-energia értékeket általában a nagyobb látható fényaktivitással lehet társítani, de néha alacsony kvantumhatékonysággal is, a gyors rekombináció miatt. A tiltottsáv-szélesség érték csökkentését valószínűleg a Cu nanorészecskék megjelenése okozza (PVP jelenlétében, 70 és 80 ° C-on).

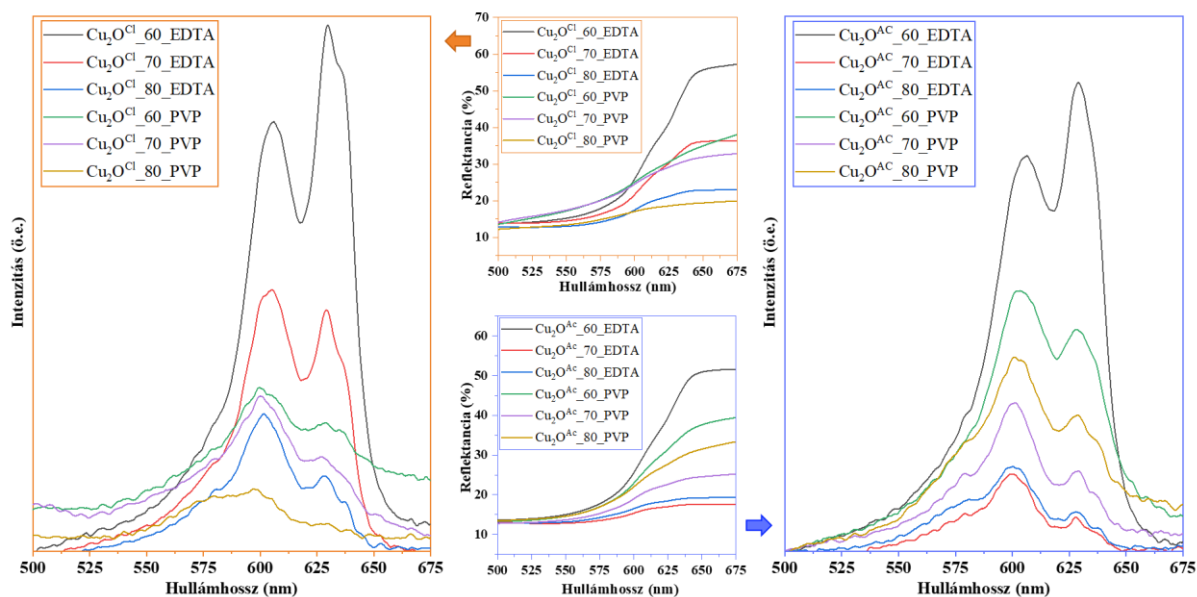
Mivel voltak olyan minták, amelyek nem tartalmaztak Cu nanorészecskéket, de a tiltottsáv-szélességük mégis alacsony értékeket adott a DRS kiértékelése során, így részletesebb elemzésre volt szükség.

Elemeztük a minták első derivált spektrumait (**8. ábra**) és érdekes módon egy helyett két elektron-átmeneti sávot figyeltünk meg. Az egyik sáv a 600–605 nm (2,05 eV) hullámhossz értékeknél található és a Cu<sub>2</sub>O tiltottsáv- szélesség értékének felel meg. Ez minden mintában jelen volt, a csúcs eltolódását nem észleltük. A második sáv 628–630 nm (1,95 eV) hullámhosszon jelenik meg, ez is mindegyik mintában jelen volt, és hasonlóan nem tapasztaltunk eltolódást. Ez a sáv közelebb a fő elektron-átmeneti sávhoz (600–605 nm), így tovább vizsgálva, fontos válaszokat hordozhat az irodalomban bemutatott Cu<sub>2</sub>O különleges esetei között.

A sáv szerkezeti vizsgálatok azt sugallják, hogy azok a Cu<sub>2</sub>O anyagok mutatják a fent említett különleges sávot, amelyek (111) határoló (angolul: “exposed facet”) kristálylappal felülettel rendelkeznek [133].

Továbbá megfigyelhető a Cu<sub>2</sub>O<sup>Cl</sup> minta sorozat esetén az az összefüggés is, hogy ahol a 630 nm hullámhossznál jelenlevő csúcs dominánsabb módon van jelen (adott prekurzor sorozatban magasabb az arány a 605 nm hullámhossznál jelen levő csúcshoz képest), ott a fotokatalitikus hatékonyság magasabb volt.

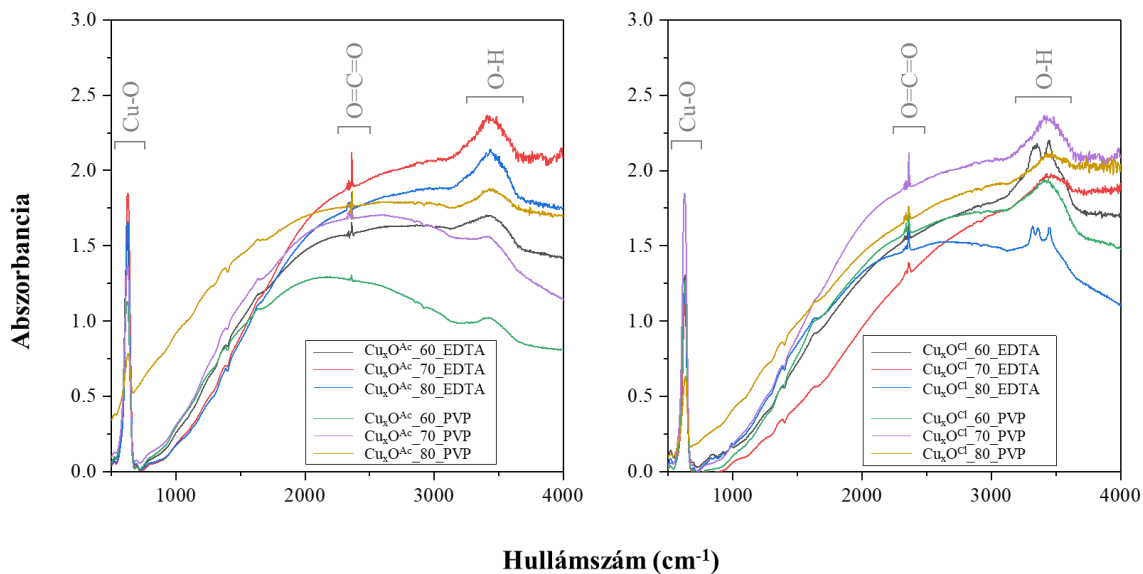
A félvezető fotokatalitikus aktivitása más morfológiai és szerkezeti szempontoktól, például a felület tulajdonságaitól is függ. Bár egy további sáv is látható volt 640 nm körül, a dekonvolúció és a spektrum utólagos finomhangolása nem elegendő jelentős tudományos megállapításokra.



**8. ábra:** A  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták optikai tulajdonságainak vizsgálatára felvett diffúzreflexiós spektrumainak bemutatása (középső oszlop), valamint a diffraktogramok elsőrendű deriváltjának a bemutatása (bal oldal-  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prekursor só alkalmazásával; jobb oldal -  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  prekursor só alkalmazásával)

#### 5.1.4. A kísérleti paraméterek hatása a részecskék hidrofilitására

A fentebb leírt megfigyelések mélyebb megértése érdekében felvettük, az összes minta FT-IR spektrumát (**9. ábra**) mivel a fotokatalitikus folyamatok mechanizmusában fontos szerepet tölthet be a részecskéket körülvevő hidrát burkok tulajdonságbéli különbsége.

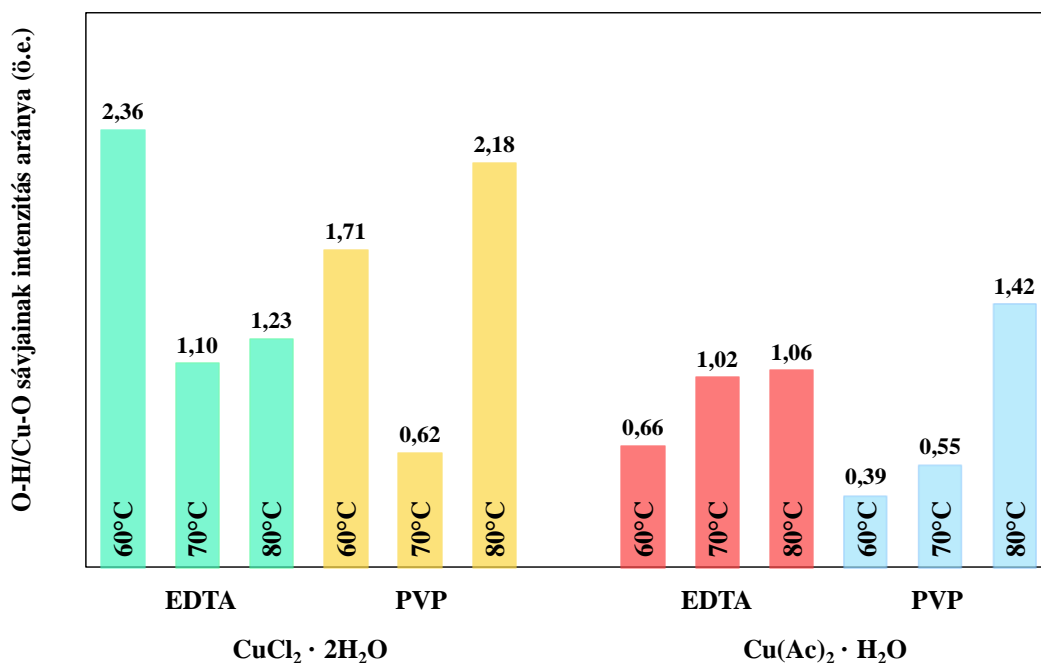


**9. ábra:** A minták IR spektrumainak ábrázolása; a hullámszám függvényében mért abszorbancia változása; bal oldal -  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  esetén, jobb oldal -  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  esetén

A kapott eredmények kiértékelése során megfigyelhető egy abszorpciós sáv  $580\text{ cm}^{-1}$  értéknél, amelyet a  $\text{Cu}_2\text{O}$  mikrorészecskékben történő Cu-O kötés (nyújtó) rezgésének feleltethetünk meg [134,135]. A második megfigyelt abszorpciós sáv  $\sim 3445\text{ cm}^{-1}$  értéknél (széles komplex sáv) figyelhető meg, amely megfelel az adszorbeált víz OH csoportjainak nyújtó és hajlító rezgéseinek [136]. Szintén megjelent, ahogyan ez várható volt a  $\text{CO}_2$ -ra jellemző  $\sim 2349\text{ cm}^{-1}$ -nél található sáv is [137].

Az első megközelítés a réz (I) -oxid / réz rendszerek hidrofilitásának vizsgálatára az OH és Cu-O jelek arányának értékelésére vonatkozik. Ha egy minta nagyobb relatív OH-jelet mutat, mint a többi minta esetén tapasztalt érték, akkor azt hidrofílebbnek tekintjük. Ezt a megközelítést már alkalmazták a titán-dioxid alapú fotokatalizátorok esetén, ezáltal elfogadható vizsgálati módszernek bizonyult [138].

A rögzített IR spektrumokból számolt O-H/Cu-O sávok intenzitás arányainak értékeit a **10. ábra** mutatja, ahol érdekes egybeesések figyelhetők meg. A  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ből nyert mintasorozat esetében szinte tökéletes egyezést találtunk, miszerint a szintézis hőmérsékletének növekedésével az aktivitás és a hidrofilitás is nő. Mivel a  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  esetében, nem állapítható meg ugyanez a tendencia, így további kérdések merültek fel a vizsgált nanorészecskék vízben való viselkedésével kapcsolatban.



**10. ábra:** A  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták IR spektrumokból számolt O-H/Cu-O sávok intenzitás arányainak értékei, a szintézis hőmérséklet hatása a minták hidrofilitására, valamint a fotokatalitikus aktivitásra

Ebből az okból dinamikus fényszórás méréseket hajtottunk végre, amelyekről azt gondoltuk, hogy további információval szolgálhatnak az aktivitás sorrendjének magyarázatára, hiszen a fotokatalitikus folyamatok valójában egy víz/félvezető heterogén mátrixban zajlanak, amelyben a félvezető aggregációs állapotát a vízzel való viszonya határozza meg. Félvezetők esetén, ha az aggregáció szintje magas, akkor egy adott félvezető entitás aktiválásának valószínűsége kisebb és emiatt csökken a fotokatalitikus folyamat mátrixa és maga a fotokatalizátor közötti közvetlen kapcsolat (víz). Ezen az elven a fotokatalizátor felületének nedvesíthetőségének növelése (alacsonyabb aggregációs állapot) magasabb fotokatalitikus aktivitást eredményezhet.

Ezeknek a szuszpenziók stabilitása a hidrofilitástól és a részecskemérettől függ, de esetünkben a részecskeméret ugyanabban a néhány mikrométeres tartományban volt. Ezért a minták hidrofilitásának bármilyen jelentős változása vagy különbsége óriási hatást gyakorolhat a minták fotokatalitikus tulajdonságaira.

A mért eredményekből kiválasztott mintapár (azonos prekursor -  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , valamint különböző stabilizálószer és hőmérséklet mellett) sorozatát a **11. ábra** mutatja be; a tapasztalt trendeket az alábbi szempontok szerint hasonlítottuk össze:

*i.) a stabilizálószer hatásának vizsgálata* - megfigyelhető egy kis különbség a hidrodinamikai paraméterek között a stabilizálószerek alkalmazásának függvényében. A részecskeméret-eloszlás homogénebb volt az EDTA alkalmazásával előállított mintasorozat esetén, mint a PVP-s mintákon mért értékek.

Ez azzal magyarázható, hogy az EDTA komplexképző, így ezáltal megtörténik a Cu-ionok védelme, gátolva a réz redukcióját, miközben intenzívebb átkristályosításra is van szükség. Ez látható abból is, hogy a részecskék meghatározott morfológiája (kocka) magas hőmérsékleten is megmaradt.

*ii.) prekursor oldat hatásának vizsgálata* - két különböző prekursor felhasználásával, két különböző trend figyelhető meg, amelyek szorosan összefüggenek a hőmérséklet változásával (iii. pont) így azokat együtt tárgyaljuk a következő alpontban;

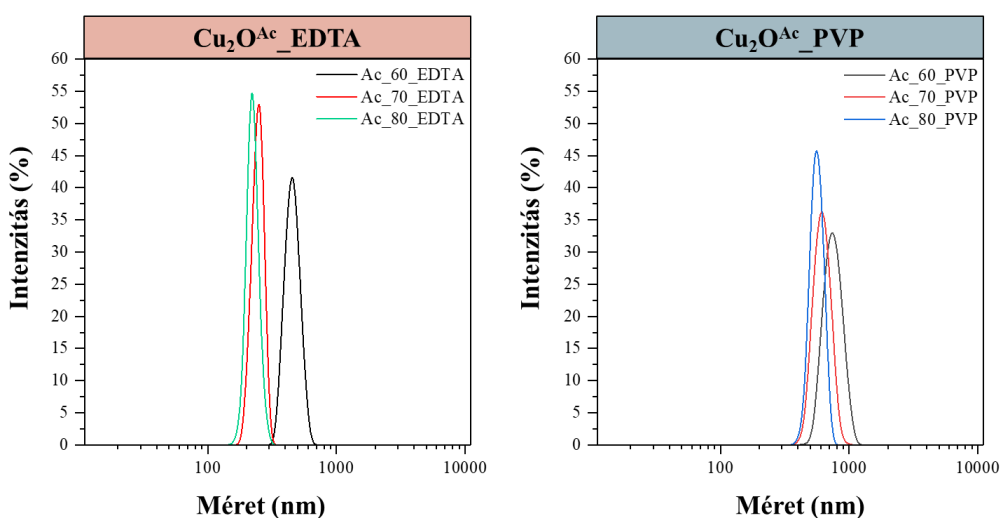
*iii.) szintézishőmérséklet hatásának vizsgálata* - a szintézis hőmérsékletének módosítása hatására a DLS eredményekben különböző trendeket figyelhetünk meg.

Ahogy azt a **11. ábra** is mutatja, a fotokatalizátorok szintézishőmérsékletének növelésével a hidrodinamikai részecskeméret csökkent, ha  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ot alkalmazunk

prekuzorként. Ez azt jelenti, hogy a fotokatalízis folyamatára rendelkezésre álló felület megnövekedik, így fokozódhatnak a vizes szuszpenziókban a fotokatalitikus folyamatok, ahogy a fotokatalitikus aktivitás is.

Abban az esetben, ha a  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prekuzort alkalmaztuk, a kialakult részecskék hidrodinamikai részecskeméret változására a fent megfigyelt trend nem volt észlelhető, a hőmérséklet növelésével a hidrodinamikai részecskeméret a következő sorrendet mutatta:

$$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{60\_PVP} < \text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80\_PVP} < \text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{70\_PVP} \text{ és} \\ \text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80\_EDTA} < \text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{60\_EDTA} < \text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{70\_EDTA}.$$



**11. ábra:** A szintézis hőmérséklet hatásának vizsgálata - a minták hidrodinamikai átmérő változásának változása dinamikus fényszórás spektroszkópia (DLS) mérések alapján

A polidiszperzitási index (PI) a minta heterogenitásának mértéke. Nemzetközi szabványügyi szervezetek (ISO) alapján megállapításra került, hogy a  $< 0,05$  PI értékek monodiszperz mintákat jelölik, míg a  $> 0,7$  értékek esetében a részecskék méreteloszlása tág intervallumon belül valósul meg (ISO 22412: 2017 szabvány). Összetett mátrixokban azonban lehetetlen meghatározni a PI értéket jelentős mintaelőkészítés és részecske izolálás nélkül [139].

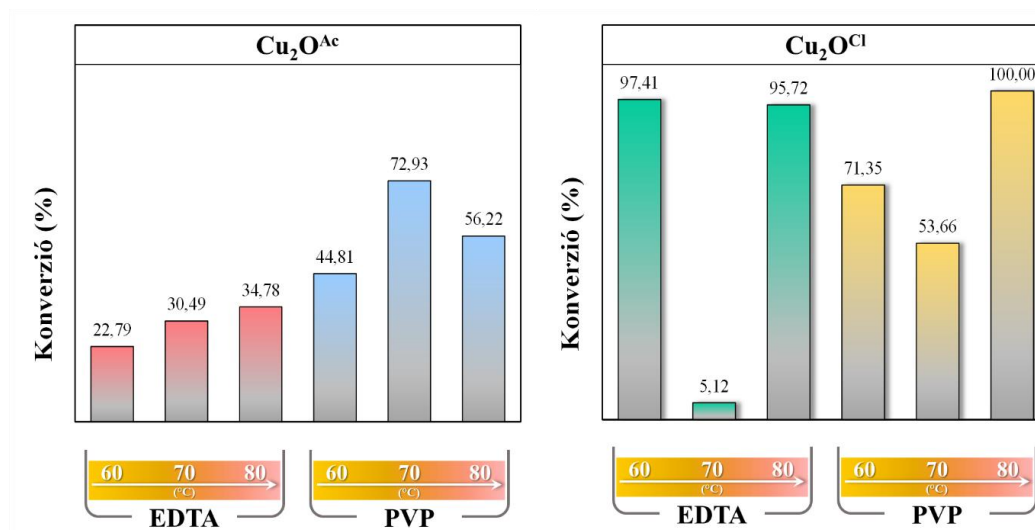
Az előállított minták polidiszperzitási indexe  $0,4 - 0,8$  közötti értékeket vett fel, amely közepes polidiszperzításra utal. Azaz a részecskék egyazon mérettartományon belül vannak, nincsenek nagyságrendi különbségek a részecskék méretei között, de mindenképp számottevő lehet a legkisebb és legnagyobb részecske közti méretkülönbség. A számolt érték arra is utal, hogy a minták szuszpenzióiban hasonló nagyságrendű részecskék találhatóak [139].

Ahhoz, hogy ezekből az eredményekről tudományos következtetéseket vonjunk le, a következő szempontokat figyelembe kell venni: a  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból nyert minták esetében

egyértelmű volt, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten (60° C) lévő minták már mutatták az inhomogenitás jeleit (kisebb, nem izomorf részecskék jelentek meg). Ezt a romló tendenciát fokozza a fémréz megjelenése a PVP sorozatban is. Az előállított réz alapú oxidok fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatát követő tudományos magyarázatok megfogalmazásánál, mindazokat az eredményeket és megfigyeléseket szem előtt kell tartani, amit eddig megfogalmazhattunk.

#### 5.1.5. Az előállított $\text{Cu}_2\text{O}$ minták fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

A minták jellemzésének a végére érve, eljött tehát az a pont, amikor a felderített fizikai és kémiai tulajdonságok fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt hatását vizsgáltuk. A **12. ábra** a fotokatalitikus aktivitás vizsgálata során mért eredményekből számolt konverzió értékeket ábrázoltuk, melyek ígéretes eredményeket mutattak.



**12. ábra:** Metil-narancs látható fényben történő fotokatalitikus bontási eredményei - a mért értékekből számolt konverzió értékek ábrázolása a hőmérséklet, a stabilizáló szerek, valamint a prekursorok szerinti csoportosításban

A mért eredményekből számolt konverzió értékekből látható, az összes anyag fotokatalitikus aktivitást mutatott, azonban eltérő tendenciákat figyelhetünk meg.

Hasonló aktivitási trendeket tapasztaltunk, amikor  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t használtuk prekuzorként. Ebben az esetben a  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{60\_EDTA}$  és a  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80\_EDTA}$  minták voltak a leghatékonyabb fotokatalizátorok, csakúgy, mint a hozzájuk tartozó PVP-vel stabilizált minták ( $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{60\_PVP}$  és  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80\_PVP}$ ).



$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  esetében más tendenciákat figyeltünk meg: a szintézis hőmérséklet növelésével növekedett a minták fotokatalitikus aktivitása is, kivéve a  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{80}\text{PVP}$  minta esetén. Az utóbbi jelenség a szintézisparaméterek kristályméretre gyakorolt hatásával magyarázható, ami azt jelenti, hogy a hidrotermális kristályosodási hőmérséklet növekedésével a mért kristályméret csökken, így nagyobb fajlagos felület áll rendelkezésre a fotokatalitikus reakciókhoz. Fontos azonban ilyenkor figyelembe venni és megjegyezni azt is, hogy mikrokristályos anyagok esetén a fajlagos felület mérése annak alacsony értékei miatt nagyon magas hibahatárral járhat.

A  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{80}\text{PVP}$  minta viselkedése nem ért váratlanul, mivel ebben a mintában a legmagasabb a réz jelenléte, ami a fotokatalitikus aktivitás gátlásához vezethetett.

Jelen kutatási szakaszban tehát bonyolultabb összefüggések megértésére, különböző vizsgálati módszerek segítségével végeztünk méréseket. Eredményeink további feldolgozásával olyan kapcsolatokat vizsgáltunk, melyek az elsődleges kristályszerkezet és a részecskeméret között (bizonyos esetekben réz nanorészecskék jelenléte mellett) állnak fenn - mindezeket összefüggésbe hozva az elektron átmenetekkel, a részecskék felületi kémiájával (hidrofilitás) és a látható fényben mutatott fotokatalitikus aktivitásukkal.

Az összes tulajdonság változását a két alkalmazott prekursorból kiindulva ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), két stabilizálószerrel és három szintézis hőmérséklettel történő kísérletek elvégzésével kísértük figyelemmel, mely eredmények összesítését a **3. táblázat** foglalja össze.

**3. táblázat:** Összefoglaló táblázat a  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták különböző technikák alkalmazásával kapott részecskeméret értékeiről, a tiltotsáv szélesség értékeikkel, valamint a látható fényel történő gerjesztés mellett mért fotokatalitikus átalakításukkal

Minta	Számolt részecskeméret - XRD	Számolt részecskeméret -SEM		Számolt részecskeméret - DLS	Tiltotsáv szélesség (eV)	Konverzió (%)
	Cu (nm)	$\text{Cu}_2\text{O}$ ( $\mu\text{m}$ )	Cu (nm)	$\text{Cu}_2\text{O}$ ( $\mu\text{m}$ ) és Cu (nm)		
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{60}\text{EDTA}$	nincs jelen Cu nanorészecske	2,25	kis részecskeméretnél nem helytálló a számolás	0,45	1,87	22,79
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{70}\text{EDTA}$		2,02		0,24	1,50	30,49
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{80}\text{EDTA}$		1,41		0,22	1,38	34,78
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{60}\text{PVP}$	-	2,63		0,81	1,78	44,81
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{70}\text{PVP}$	62,20	2,36		0,61	1,63	72,93
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{80}\text{PVP}$	34,86	2,00		0,56	1,72	56,22
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{60}\text{EDTA}$	nincs jelen Cu nanorészecske	1,30		0,72 / 0,89	1,86	97,41
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{70}\text{EDTA}$		1,42		0,54 / 0,99	1,78	5,12
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80}\text{EDTA}$		2,13		0,73	1,61	95,72
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{60}\text{PVP}$		-		1,92	0,17 + 0,57	1,66
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{70}\text{PVP}$	40,54	2,13	0,83	1,65	53,66	
$\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80}\text{PVP}$	43,72	2,31	0,69	1,33	100,00	

Megállapítható, hogy a réz jelenléte kettős hatást fejthet ki, hiszen, a  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}$  sorozat esetén a réz megjelenése akadályozta az aktivitás további növekedését ( $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{\text{PVP}}$  sorozat), ellentétben a  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}$  sorozat esetén tapasztaltakkal, ahol pozitív hatású volt, hiszen itt 100 %-os konverziót értünk el ( $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80_{\text{PVP}}}$ ). A szemcseméret-csökkenés szintén hasznos pozitív hatású volt a fotoaktivitásban, melyek összefüggésben állnak a részecskék hidrodinamikai átmérőjével.

A köbös és a rombikuboktahedrális morfológiák bizonyítottan hatékonyak a választott szennyezőanyag (MO) lebontásában. Valamennyi minta tiltottsáv-szélesség értéke a látható tartományba esett, továbbá a DRS spektrumok elsőrendű deriváltjainak kiértékelése során megfigyeltük az (111) kristálysíkjával társítható elektronátmeneti sávot, amelynek intenzitása összefüggést mutatott a fotokatalitikus aktivitással (ha az intenzitása növekedett, akkor a fotokatalitikus aktivitás is nagyobb értékeket ért el).

#### 5.1.6. A redukálószer hatásának vizsgálata

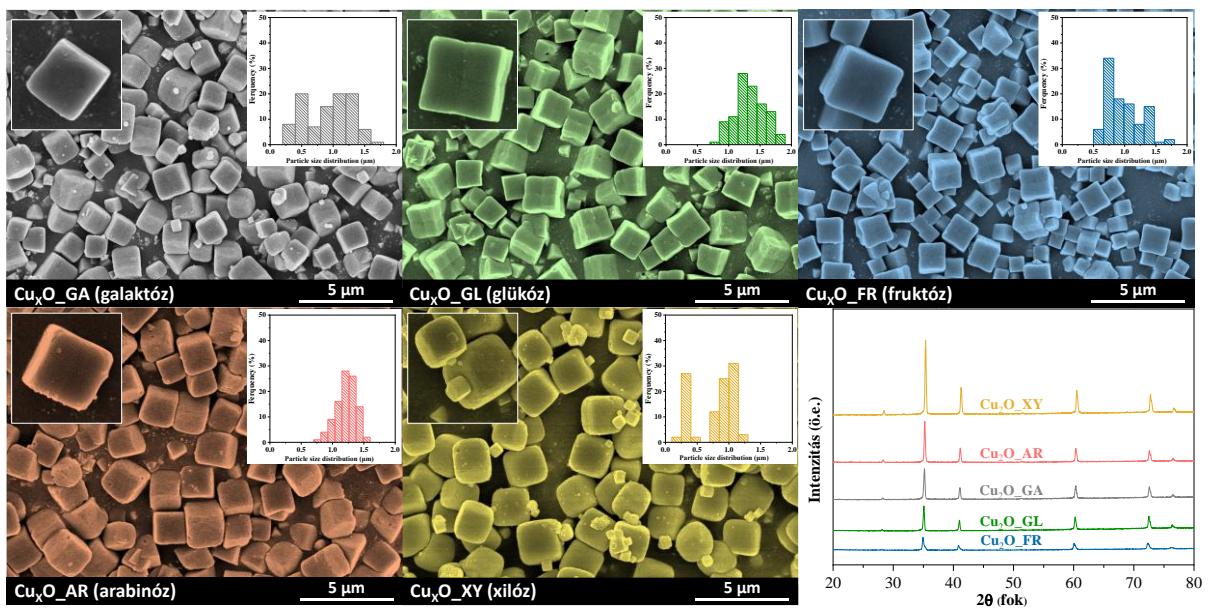
Ahogy azt a doktori témám irodalmi áttekintésében is leírtam, számos kutatás igazolja, hogy a redukálószernek hatása lehet a minták fizikai és kémiai tulajdonságaira. Ezeknél a kutatásoknál általában teljesen különböző redukálószerket (aszcorbinsav, hidrazin) alkalmaznak, ám nem nagyon lehet az irodalomban olyan tudományos művet találni, ahol a glükózon kívül, más redukáló cukrokat alkalmaznának  $\text{Cu}_x\text{O}$  előállítására. Éppen ezért ötlött ki a fejünkből a gondolat, hogy a kiválasztott öt redukáló cukor ((glükóz (GL), fruktóz (FR), galaktóz (GA), arabinóz (AR) és xilóz (XY)) hatásának vizsgálata érdekes hozadéka lehet doktori munkámnak.

A redukáló cukroknak a  $\text{Cu}_2\text{O}$  mikrorészecskék felületi morfológiájára gyakorolt hatását első megközelítésben pásztázó elektronmikroszkópiás mérések során rögzített felvételek vizsgálatával végeztük. A **13. ábra** bemutatott SEM felvételekből megállapítottuk a  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták morfológiáját, miszerint az előállított részecskék kocka alakúak, ahogy az várható is volt a szintézis során használt EDTA komplexképző szer hatására (lásd 5.1.2. fejezet). A részecskeméret-eloszlást a beillesztett hisztogramok mutatják be. A domináns méret a legtöbb esetben  $\sim 1,2 \mu\text{m}$  volt, kivételt képezve a  $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{GA}}$  minta, ahol a részecskék méretének eloszlása inhomogénebb, és a  $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{XY}}$  minta, ahol kisebb -  $250 \text{ nm}$  és nagyobb részecskék  $1,2 \mu\text{m}$  jelentek meg a mintában.

Ezen túlmenően a SEM felvételek kiértékelése során egy érdekes morfológiai különbséget figyelhetünk meg: a hat szénatomot tartalmazó redukáló cukrok ( $\text{Cu}_2\text{O}_{\text{GA}}$ ,

Cu<sub>2</sub>O\_GL, Cu<sub>2</sub>O\_FR) esetén további élek jelennek meg, ugyanis a kockák oldalsíkjának közepén megjelenik egy a síktól eltérő, a részecske centrumhoz közelebb eső pont; ez a jelenség nem fordul elő öt szénatomot tartalmazó redukáló cukrok alkalmazásával.

Számszerűsítve a részecskéken bekövetkező változást, a külső élek törésének mértékét *ImageJ* szoftver segítségével mértük le és számoltuk ki. Ennek a számított szögnek a változása a legnagyobb értéket a fruktóz (16,58 °), ezt követte a glükóz (9,38 °), a legkisebb szöget pedig a galaktóz (4,93 °) esetén mutatta.



**13. ábra:** A redukáló cukrok morfológiai és kristályszerkezeti sajátosságokra gyakorolt hatásának vizsgálata pásztázó elektronmikroszkópiás, valamint röntgendiffraktometriás mérésekkel bizonyítva

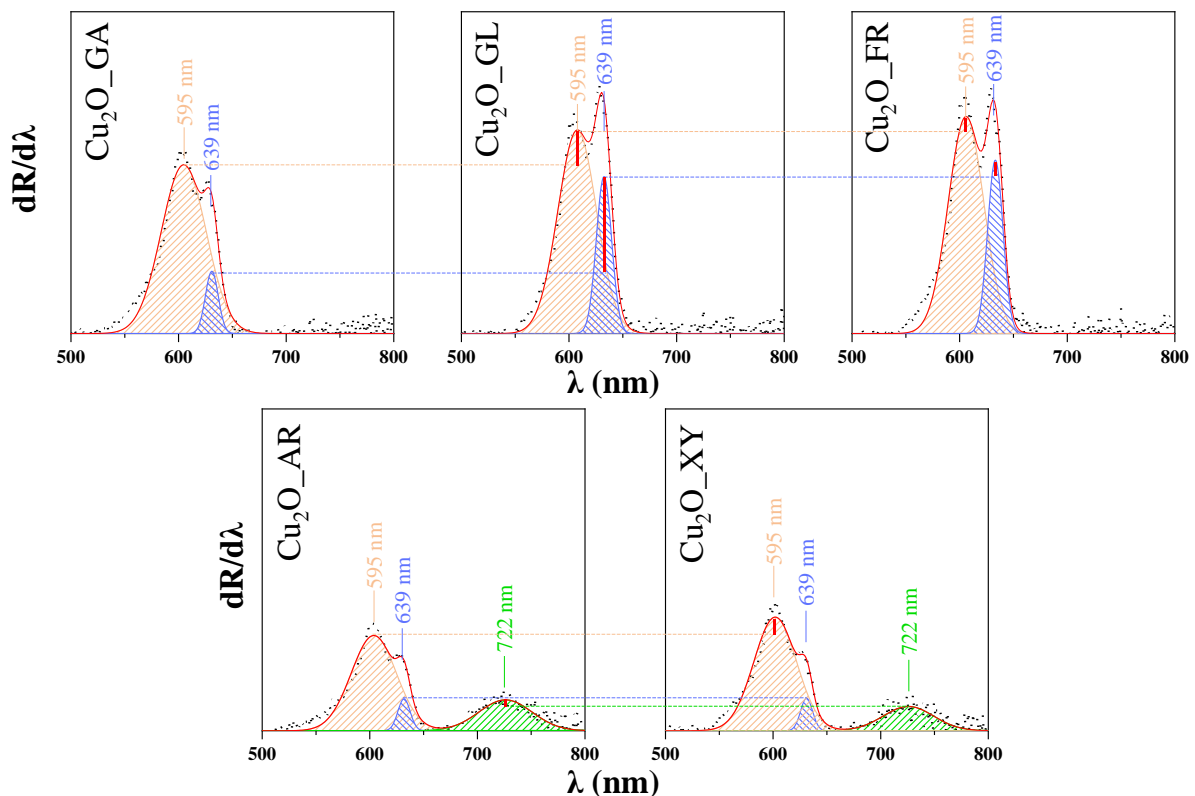
A minták széleskörű jellemzésének következő részében a részecskék kristályszerkezetét határoztuk meg, röntgendiffraktometriás méréseket alkalmazva.

Az előállított mikrokockák röntgendiffraktogramjai a **13. ábra** jobb alsó sarkában láthatóak. A Cu<sub>2</sub>O jellemző diffrakciós csúcsok 29,4°θ, 36,3°θ, 42,1°θ, 61,4°θ, 73,3°θ és 77,4°θ fokoknál figyelhetőek meg, amelyek a (110), (111), (200), (220), (311) és (222) kristálytani síkoknak felelnek meg (JCPDS kártya száma: 05–0667).

A jel/zaj arány növekedésével a kristályossági fok mértéke csökken (az ábrán fentről lefelé), tehát megfigyelhető, hogy öt szén atomot tartalmazó redukáló cukrokat alkalmazva, nagyobb kristályossági fok érhető el.

$\text{Cu}_2\text{O}$  anyagok optikai tulajdonságainak vizsgálatához rögzítettük a minták diffúz reflexiós spektrumait, majd kiszámolva a spektrumok elsődleges deriváltjait, ábrázoltuk azokat és az így kapott derivált spektrumok felbontását követően, kiértékeltek a megjelent csúcsokat.

Ez a kiértékelési módszer olyan különbségekre világított rá, melyet a rögzített diffúz reflexiós spektrumok önmagukban hordoztak, de nem mutattak szembevető sajátosságokat a redukáló cukrok hatását tekintve. A felbontás következtében három különböző csúcs 595 (2,08 eV), 639 nm (1,94 eV) és 722 nm (1,71 eV) megjelenését állapítottuk meg, mely csúcsok a **14. ábra** láthatóak.



**14. ábra:** A redukáló cukrok hatása a  $\text{Cu}_2\text{O}$  minták optikai tulajdonságaira; 722 nm-nél megjelent csúcs - a hibahelyek megjelenésének bizonyítása - lokalizált felületi plazmon rezonancia (LSPR) valamint a 595 nm-nél megjelent csúcs, ami az exciton sáv megjelenésével, tehát a gerjesztéshez szükséges energiánál nagyobb energiájú foton felvételével magyarázható

A  $\text{Cu}_2\text{O}$  már ismert tiltottsáv szélesség értékére (1,94 eV) vonatkozó, 639 nm-nél megjelenő csúcson túlmenően, még két elektronátmenet figyelhető meg, melyek beazonosítására egy fokozottabb irodalmi feltárás volt szükséges, ugyanis ritkábban vizsgált jelenségnek bizonyult [140].

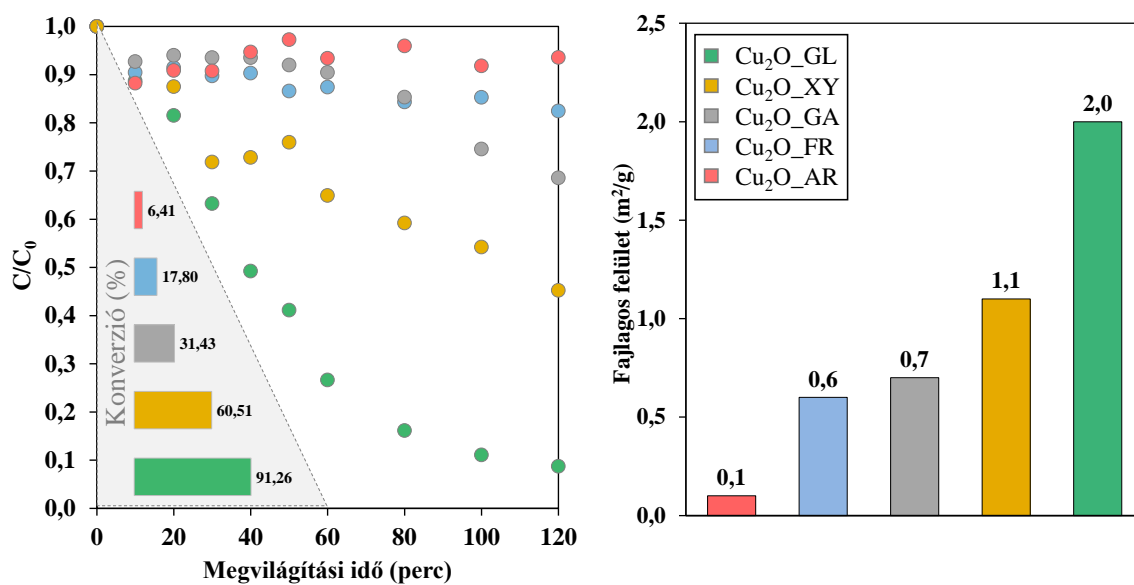
Ahogy a SEM felvételek tárgyalása során, itt is megfigyeltünk egy lényeges különbséget a redukáló cukrok befolyásoló szerepének bizonyítására. Az öt szénatomot tartalmazó cukrok alkalmazása következtében megjelenik egy másik csúcs 722 nm-nél, amely a lokalizált felületi plazmon rezonanciaért (LSPR) felelős. A megfigyelésünk jó összhangban áll az irodalomban olvasott tapasztalásokkal, miszerint ez az elektron átmenet egy elnyúlt, szélesebb lecsengésű csúcsként nyilvánul meg. [141].

Ez a jelenség akkor figyelhető meg, amikor az anyagban a szabad hordozók ( $h^+$ ) koncentrációja megnövekszik, vagyis a réz hibahelyek megjelenése miatt, és a lyukkonzentráció elér egy megnövekedett szintet [107,142].

Megfigyeléseink alapján elmondható, hogy a jelentkező lokalizált felületi plazmon rezonancia összefüggésben áll a minták kristályossági fokával, hiszen az erre utaló csúcs a  $Cu_2O\_XY$  és a  $Cu_2O\_AR$  mintákban jelenik meg, amelyek az XRD spektrumaik kiértékelése során a legnagyobb kristályossági fokot mutatták.

Az 595 nm-nél megjelent csúcs az exciton sáv megjelenésével magyarázható, amely akkor alakulhat ki, amikor a félvezető a gerjesztéshez szükséges energiánál nagyobb energiájú fotont vesz fel [143,144]. A réz-oxid exciton sávja 2,1 eV körüli energiaszinten jelenik meg, ami 595 nm hullámhossznak felel meg [145].

A minták jellemzése után fotokatalitikus teljesítményüket látható fényel történő a besugárzás mellett, metilnarancs modellszennyezőn teszteltük. Amint azt a **15. ábra** is bemutatja, a fotodegradáció hatékonysága ígéretesnek bizonyult és a számolt konverzió értékek nagysága az alkalmazott  $Cu_2O$  minták függvényében változást mutatott.



**15. ábra:** *A redukáló cukrok hatása a fotokatalitikus aktivitásra és a részecskék fajlagos felületére; bal oldal: metilnarancs látható fényel történő megvilágítása során mért fotokatalitikus aktivitási eredmények és a kapott eredményekből (120. perc) számolt konverzió értéket; jobb oldal: a minták fajlagos felületének a függése az alkalmazott redukáló cukroktól*

Jelentős különbségeket figyeltünk meg a minták fotokatalitikus aktivitásai között. Az arabinózzal redukált minta (Cu<sub>2</sub>O\_AR) esetén a fotokatalitikus aktivitás elhanyagolható volt, csupán 6,4% -os konverzióval. A legnagyobb aktivitást, 91,2% -ot a glükóz által redukált Cu<sub>2</sub>O minta (Cu<sub>2</sub>O\_GL) esetén figyeltük meg. Amint azt a **15. ábra** jobb oldalán látható, a kis fajlagos felületi értékek azt is bizonyították, hogy a hierarchikusnak vélt rendszerek nem kisebb kristályokból álltak. A legalacsonyabb fajlagos felülettel rendelkező minta Cu<sub>2</sub>O\_FR (0,1 m<sup>2</sup>/g), a legnagyobb pedig Cu<sub>2</sub>O\_GL (2 m<sup>2</sup>/g) volt.

Köztudott, hogy az N<sub>2</sub> adszorpció (Brunauer – Emmett – Teller - BET) elemzés pontossága nagyon alacsony a fent említett fajlagos felületi értékek régiójában, ennek ellenére összefüggés figyelhető meg a fotokatalitikus aktivitás és a fajlagos felület között. Nem kizárt, hogy a minták fajlagos felületének különbségei hozzájárulhatnak a fotokatalitikus aktivitás mérése során megfigyelt különböző aktivitás mértékéhez is.

A minták fotokatalitikus aktivitásának ilyen jelentős különbsége rávilágít a különböző cukrok alkalmazásának fontosságára és az ezáltal előidézhető változások új lehetőségeket tartogathatnak az alkalmazási területek sokszínűségében is.

## **5.2. A Cu<sub>x</sub>S félvezetők előállítása, jellemzése és alkalmazhatósági vizsgálata**

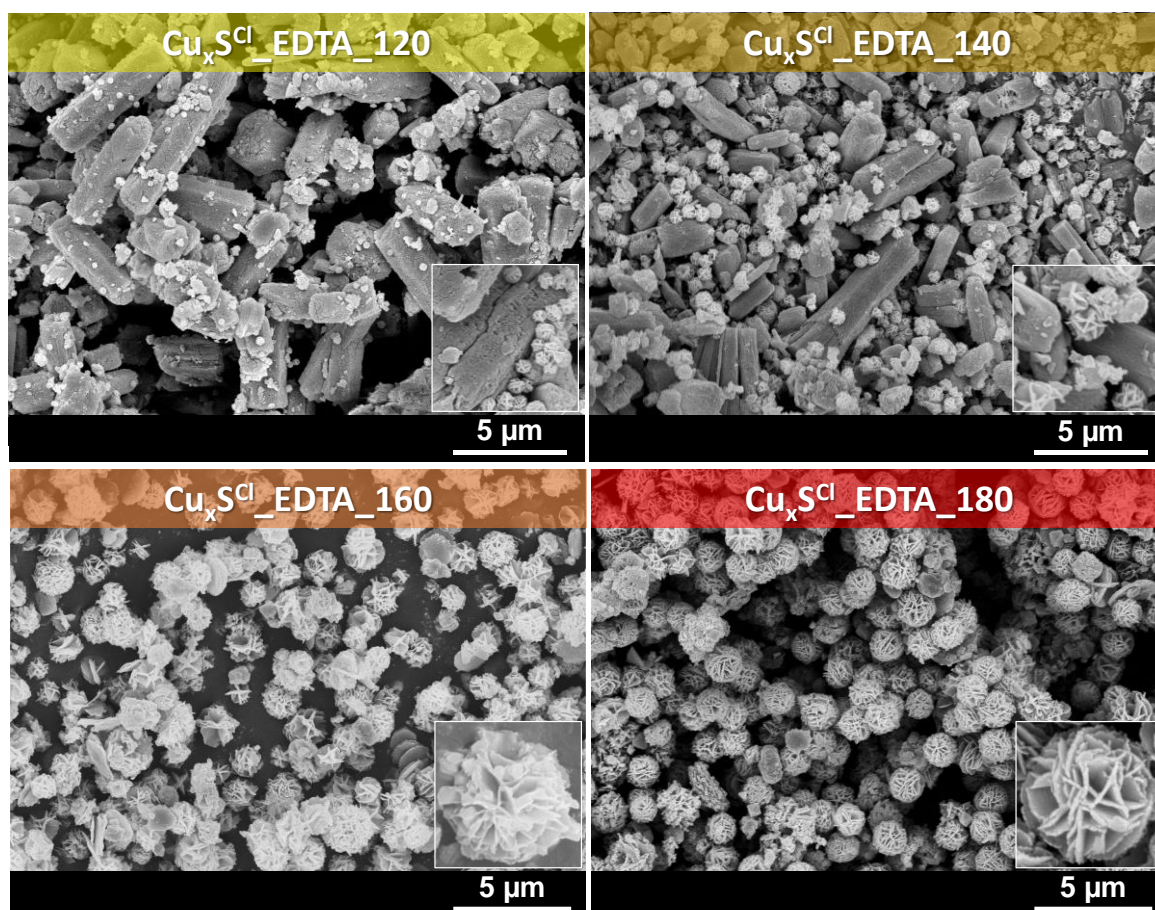
A Cu<sub>x</sub>S előállítása során szolvotermális kristályosítási módszert alkalmaztunk, ugyanis ezeknél a félvezetőknél ez a módszer tűnt a legígéretesebbnek. Az előállítás során ennél a minta sorozatnál is hasonló paraméter függéseket szándékoztunk vizsgálni, így itt is két különböző prekursor sót használtunk (CuCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O és Cu(Ac)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O) és két különböző stabilizáló szer (EDTA és PVP) alkalmazása mellett végeztük el a szolvotermális kristályosítást.

### *5.2.1. Az előállítási hőmérséklet hatásának vizsgálata - hőmérséklet kiválasztás*

A hőmérséklet kiválasztásának szakaszában bebizonyosodott, hogy a hőmérsékletnek a Cu<sub>x</sub>S rendszerek előállításában is fontos szerepe van. Ezeket a kísérleteket Cu(Ac)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O prekursor sóból kiindulva, 120 °C, 140 °C, 160 °C és 180 °C hőmérsékleteken végeztük el, melyekből kiderült, hogy a célvegyület csak adott hőmérsékleten állítható elő.

A megfigyeléseinket a **16. ábra** SEM felvételei bizonyítják, melyen megfigyelhető, hogy az általunk kiválasztott két alacsonyabb hőmérsékleten (120 °C, 140 °C) a várt gömb alakú morfológia mellett hasábszerű mikrorészecskék is jelen vannak, amelyek magasabb hőmérséklet alkalmazásakor nem alakulnak ki, és ahol kizárólag a csillagszerű morfológia jelenik meg a mintákban. A 180 °C-on végzett kísérleteknél már határozottan homogén méret- és morfológia eloszlás figyelhető meg.

A gömb alakú  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}$  katalizátorszemcsék a mintákban rendkívül homogén méreteloszlásúak, viszont mintánként eltér a részecskeméret, a szintézis hőmérsékletének csökkenésével a részecskeméret a következő növekedést mutatja:  $1,48 \mu\text{m} > 1,38 \mu\text{m} > 0,77 \mu\text{m} > 0,53 \mu\text{m}$ .

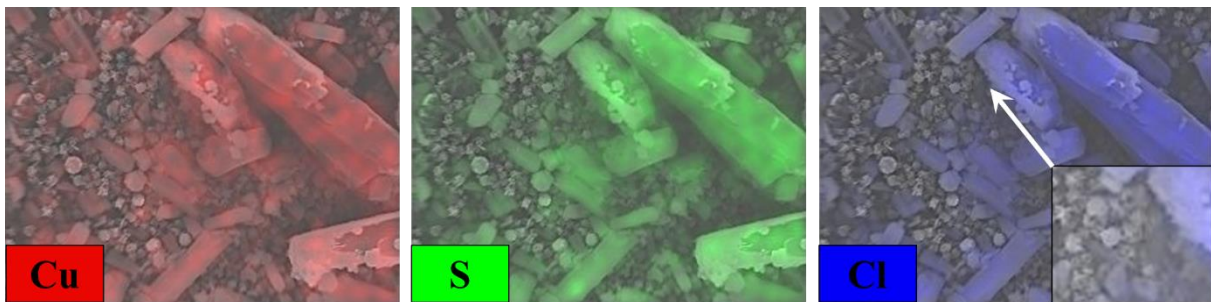


**16. ábra:** Az előállítási hőmérséklet (120 °C, 140 °C, 160 °C és 180 °C) megváltoztatásának hatására bekövetkező morfológiai változások bemutatása, pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken keresztül

A részecskék minőségi elemzéséhez energiadisperzív röntgendiffraktogramot (SEM-EDS) vettünk fel, amely kimutatta, hogy a 160-180 °C-on készített anyagokban réz és kén

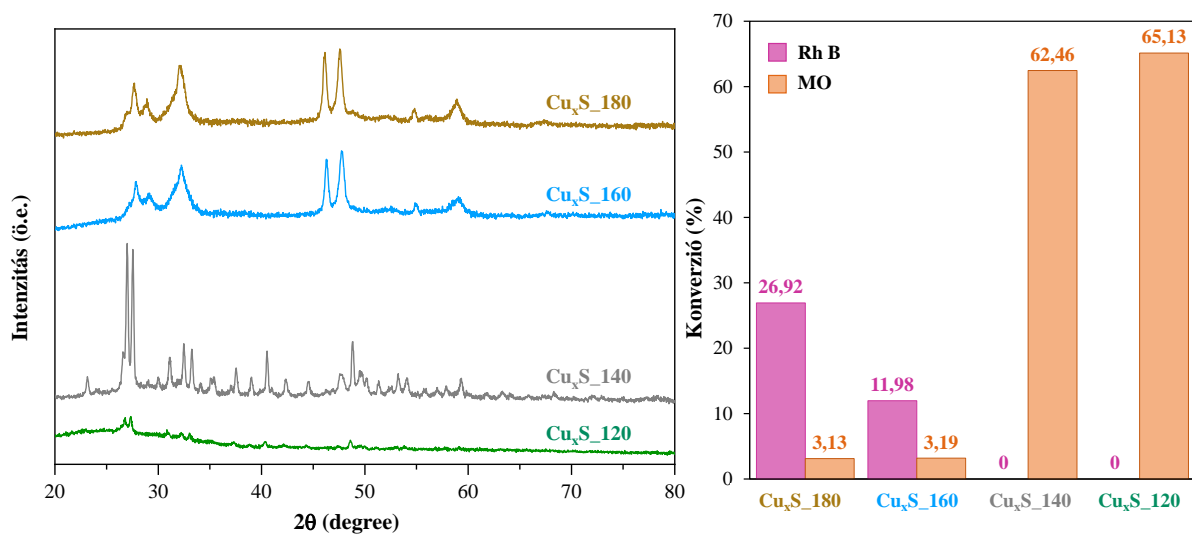
található, viszont a 120-140 °C-on előállított minták ezen felül nagy mennyiségben klórt is tartalmaznak. Annak érdekében, hogy kapcsolatot teremthessünk a kisebb hőmérsékleteken megjelent új fázis és a mintákban található magas klórtartalom között elemtérképet készítettünk, melyet a **17. ábra** mutat be.

A vizsgálat során azt tapasztaltuk, hogy a klórtartalom összefügg a mikrohasábok jelenlétével, mivel az elemtérkép szerint réz- és kéntartalma minden keletkezett részecskének van, klórt viszont csak a hasábok tartalmaznak. Ezek alapján megállapítottuk, hogy a gömb morfológiájú részecskék  $\text{Cu}_x\text{S}$  összetételűek lehetnek, a hasáb alakúak pedig rezet, oxigént és klórt egyaránt tartalmaznak.



**17. ábra:** Elemtérképek a Cu (piros), S (zöld) és Cl (kék) jelenlétének és a mintában való lokalizációjának vizsgálatára a 120 °C-on végzett előállítás során keletkezett anyag energiadisziperzív röntgendiffratúmán (SEM-EDS)

A keletkezett anyagok pontos összetételének meghatározásához megvizsgáltuk a mintákat röntgendiffraktogram segítségével, melynek eredményei a **18. ábra** figyelhetőek meg.



**18. ábra:** A különböző hőmérsékleteken (120 °C, 140 °C, 160 °C és 180 °C) előállított minták röntgendiffraktogramjai, a minták kristályszerkezetének igazolására (bal oldal), valamint a



*látható fényvel történő megvilágítás mellett tapasztalt konverzió értékek, rodamin B és metilnarancs bontása esetén (jobb oldal)*

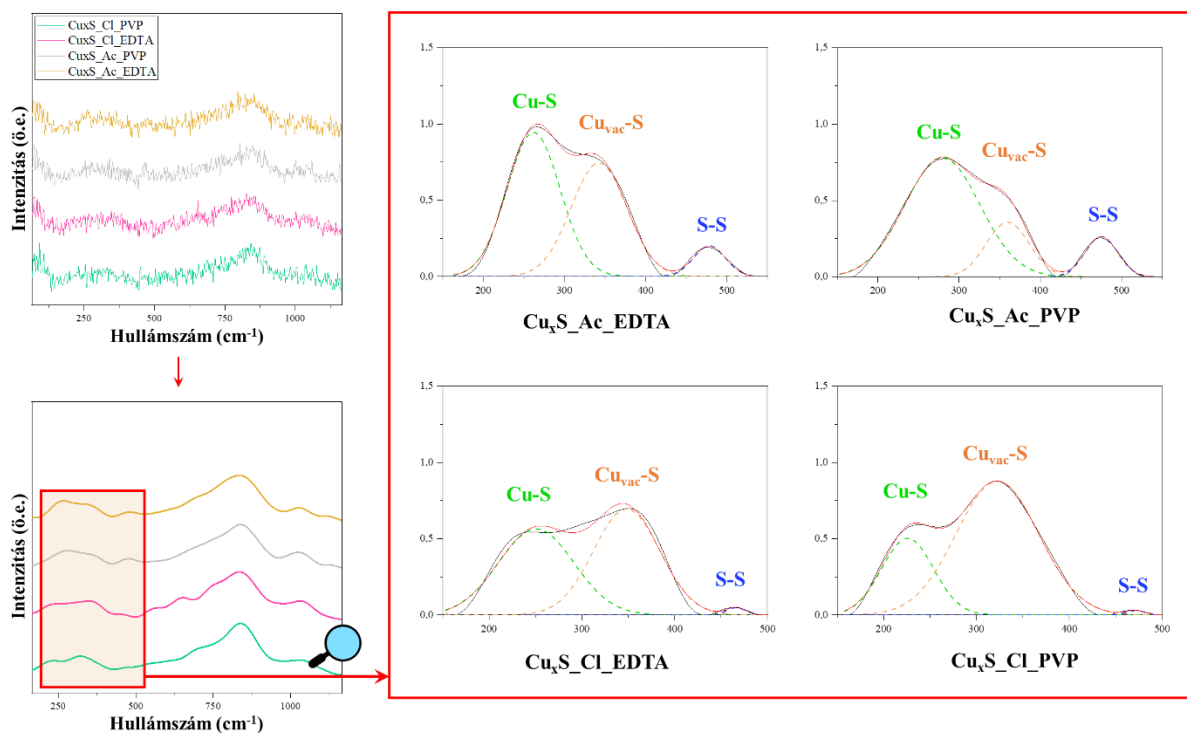
A röntgendiffraktogramok összehasonlítása során megállapítható, hogy a 160 °C és 180 °C hőmérsékleten előállított mintákban megfigyelt reflexiók helyzetei megegyeznek, azok között csupán intenzitásbeli különbség figyelhető meg (ami betudható a szintézis hőmérsékleti különbségeinek). Tehát az eddigi megfigyeléseinket igazolva szinte azonos összetételű  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x=1-2$ , XRD alapján keletkeztek nem sztöchiometrikus összetételű réz-szulfidok) mintákról beszélhetünk. A 140 °C-on előállított minta esetén megjelennek más reflexiók is, amelyek az elemtérképek, a SEM felvételek, valamint a röntgen adatbázis alapján  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (JCPDS 13-0420 számú kártya alapján), illetve  $\text{Cu}_x\text{S}$  vegyületek reflexiói (JCPDS kártyaszám: 84-1770, JCPDS kártyaszám: 06-0464). A 120 °C-on előállított mintáról pedig elmondható, hogy megjelenik az amorf anyagokra jellemző elnyúlt diffrakciós háttér, tehát a minta kristályossági foka alacsony, aminek valószínűsíthetőleg az oka az alacsony előállítási hőmérséklet.

Ezeknek a méréseknek az eredményeit megvizsgálva és kiértékelve a célzott termék előállítási paramétereit tekintetében a 180 °C hőmérsékletet választottuk ki és vizsgáltuk a prekursor só ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) és stabilizáló szer (EDTA és PVP) hatását a keletkező minták fotokatalitikus aktivitására.

### *5.2.2. A prekursor hatása a morfológiai és kristályszerkezeti tulajdonságok tekintetében*

A kristályos szerkezet lehetséges transzformációinak tanulmányozására Raman-spektroszkópiai méréseket végeztünk a kristályokon. A **19. ábra** a minták Raman-spektrumát, valamint a spektrumok FFT (gyors Fourier-transzformáció) átdolgozását mutatja be a 150–1500  $\text{cm}^{-1}$  tartományban. Az FFT átdolgozás a jel/zaj arány csökkentése, tehát a rezgésekért felelős csúcsok azonosítása miatt vált szükségesszerűvé. Az 476  $\text{cm}^{-1}$ -nél megjelenő csúcsot a kovalens S-S kötések rezgési (nyújtási) módjaihoz lehet hozzárendelni [146,147]. Megfigyelhető, hogy ennek a csúcsnak az intenzitása nagyobb a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Ac}}$  mintáknál.

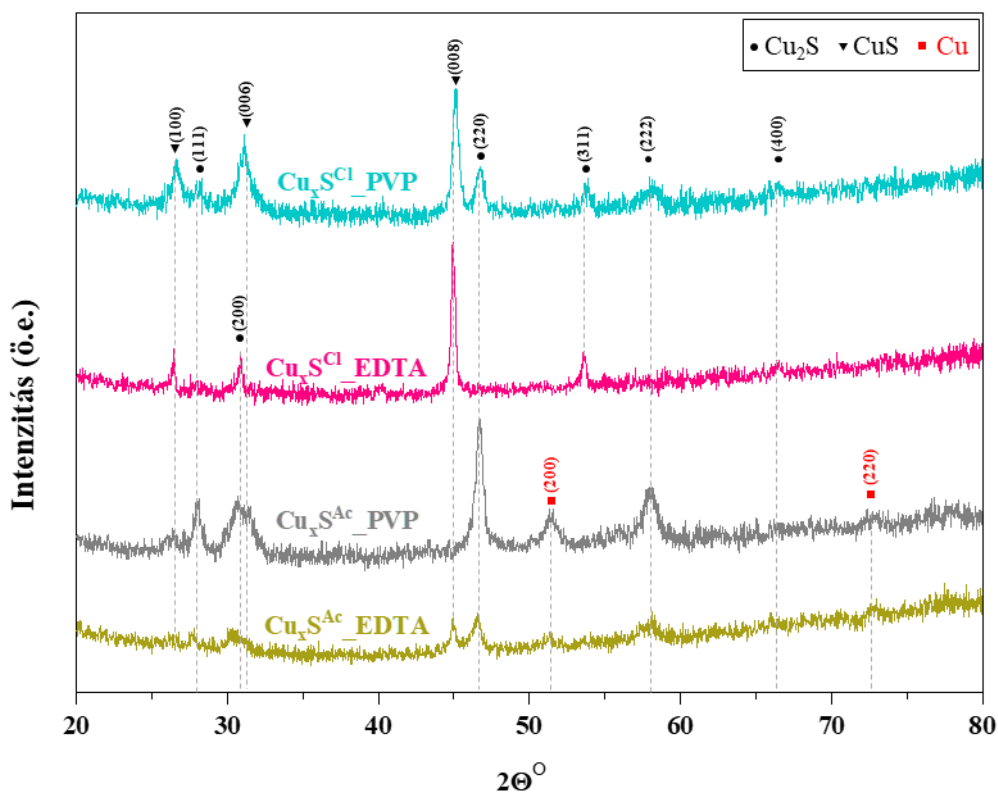
Egy másik jel 270  $\text{cm}^{-1}$ -nél jelenik meg a spektrumokon, amely a Cu-S kötés rezgésének [148] tudható be, valamint még egy csúcs figyelhető meg 322  $\text{cm}^{-1}$ -nél, amely hibahelyek okán jelenhet meg,  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0,6 \leq x \leq 1$ ) (a továbbiakban  $\text{Cu}_{\text{vac}}\text{S}$ ) [149].



**19. ábra:** A minták  $150\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban felvett Raman-spektrumai; a spektrumok 35 pontos FFT átdolgozása;  $150\text{-}500\text{ cm}^{-1}$  régióban megjelenő Cu-S,  $\text{Cu}_{\text{vac}}\text{-S}$  és S-S rezgési csúcsok nagyítása és elemzése

Megfigyelhető, hogy az utóbbi két csúcs intenzitásainak aránya a használt prekursor só függvényében változik. A  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból nyert ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ ) minták esetében az hibahelyekhez társítható csúcs intenzitása magasabb értéket mutat. Mivel a hibahelyek jelenléte javíthatja a fotokatalitikus teljesítményt [129–131], ezek a megfigyelések pozitív előrejelzések lehetnek az aktivitási tesztek kiértékelése során.

A kristályszerkezeti tulajdonságok felderítésére röntgendiffraktometriás vizsgálatokat végeztünk, majd az eredmények kiértékelése során a prekursor hatásának a vizsgálatát állítottuk a fókuszba.



**20. ábra:** A stabilizálószer és a prekursor só hatásának vizsgálata az előállított  $Cu_xS$  szerkezetére (180 °C)

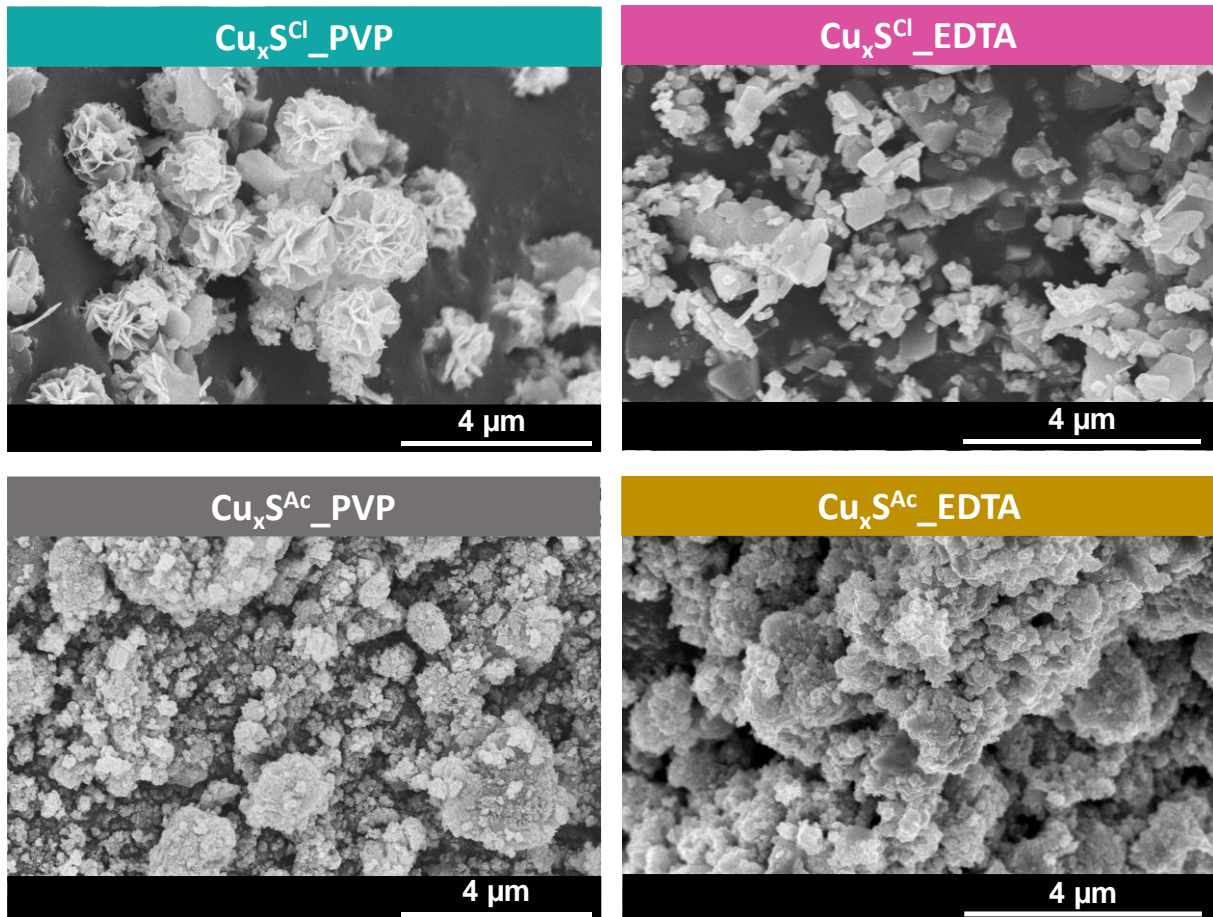
Az XRD mérések elvégzését követően a röntgendiffraktogramok alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a szintézis során (180 °C) egy kompozit rendszer alakult ki. Ahogy azt a **20. ábra** is mutatja, megjelennek a  $Cu_2S$ -re (111), (200), (220), (311), (222) és (400) jellemző reflexiók (JCPDS kártyaszám: 84-1770), és emellett pedig azonosítottuk a  $CuS$ -ra ((100), (006) és (008)) jellemző reflexiókat (JCPDS kártya száma 06-0464), valamint azonosítottuk (JCPDS 85-1326 számú kártya alapján) az elemi réz jelenlétét is.

Az egyik megfigyelhető különbség, amely azt mutatja, hogy a használt prekuzornak hatása van a kristályszerkezeti jellemzőkre az, hogy a 26 ( $2\theta^\circ$ ) megjelenő,  $CuS$  (100) kristályoldalára jellemző reflexió intenzívebb, a  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  prekuzorból kiinduló  $Cu_xS^{Cl}$  minta sorozatnál.

### 5.2.3. A stabilizálószer hatásának vizsgálata

A morfológia meghatározása céljából a mintákat pásztázó elektronmikroszkópiás (SEM) vizsgálatoknak vetettük alá. A **21. ábra** felső sorában a kétféle stabilizálószer (EDTA vagy PVP) jelenlétében,  $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ -ból előállított mikrorészecskékről készített SEM

felvételek mutatják be az így előállított részecskék morfológiáját, az alkalmazott stabilizálószer hatásának függvényében. A morfológiában nem volt észlelhető különbség, a minták azonos méreteloszlású, polikristályos részecskékből épülnek fel ( $0,15 \mu\text{m} \pm 0,3 \mu\text{m}$ ), amelyek helyenként aggregátumokat képeznek.



**21. ábra:** Pásztázó elektronmikroszkópos felvételek a különböző stabilizáló szerek jelenlétében előállított  $\text{Cu}_x\text{S}$  félvezetők morfológiai jellemzésére; felső sor:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból kapott minták, alsó sor:  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ból kapott minták ( $180^\circ\text{C}$ )

Az **21. ábra** alsó sorában a  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból a fent már említett körülmények mellett és azonos stabilizáló szerek (EDTA vagy PVP) alkalmazásával nyert mikrorészecskékről alkotott SEM felvételek láthatók. Mindkét felvételen azonos szerkezetű mikrolemezek figyelhetők meg, de a minták között szignifikáns különbségek voltak az alkalmazott stabilizálószerrel függően:

- EDTA jelenlétében az előállított ( $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}}$ ) mikrorészecskék morfológiája lemezes;

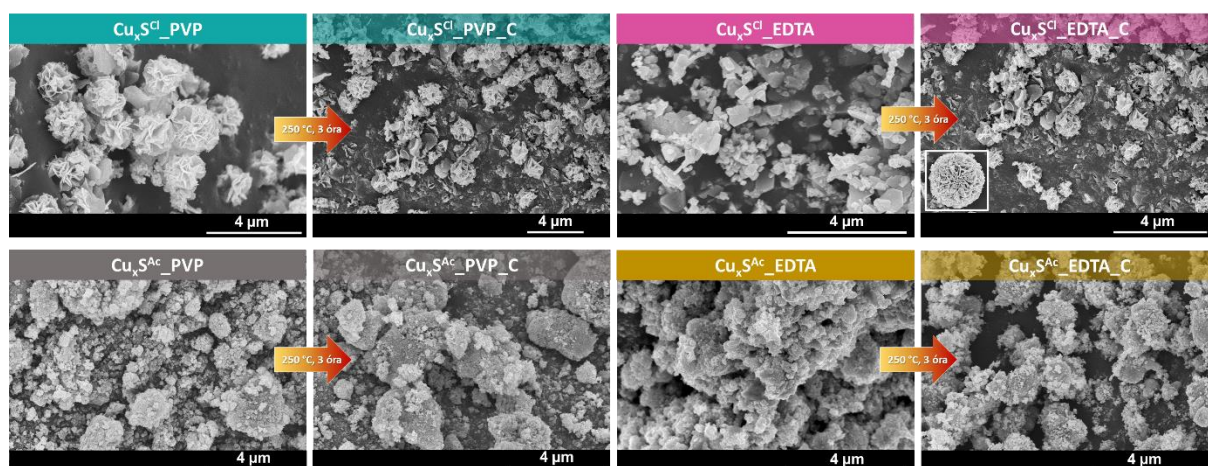
- PVP alkalmazása mellett ( $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}\text{-PVP}$ ) a lemezes morfológiájú részecskék hierarchikus struktúrákat építenek fel - mely gömb alakú morfológiát mutat.

#### 5.2.4. Az utólagos hőkezelés és a stabilizáló szer morfológiára és kristályszerkezetre gyakorolt hatása

Az utólagos hőkezelés ötletét egész egyszerűen az egyik „elrontott” kísérletünk ígéretes eredményei vetették fel: a biztató adatok inspiráltak arra, hogy megvizsgáljuk a hőmérséklet hatását a kialakult részecskék fizikai és kémiai tulajdonságaira, valamint a fotokatalitikus aktivitás hatékonyságára nézve.

Az utólagos hőkezelés hatásának vizsgálata során morfológiai változásokat figyeltünk meg. Összehasonlítva a kapott SEM felvételeket, melyeket a **22. ábra** mutatja be, az alap, illetve a hőkezelt minták esetén több változást is megfigyeltünk:

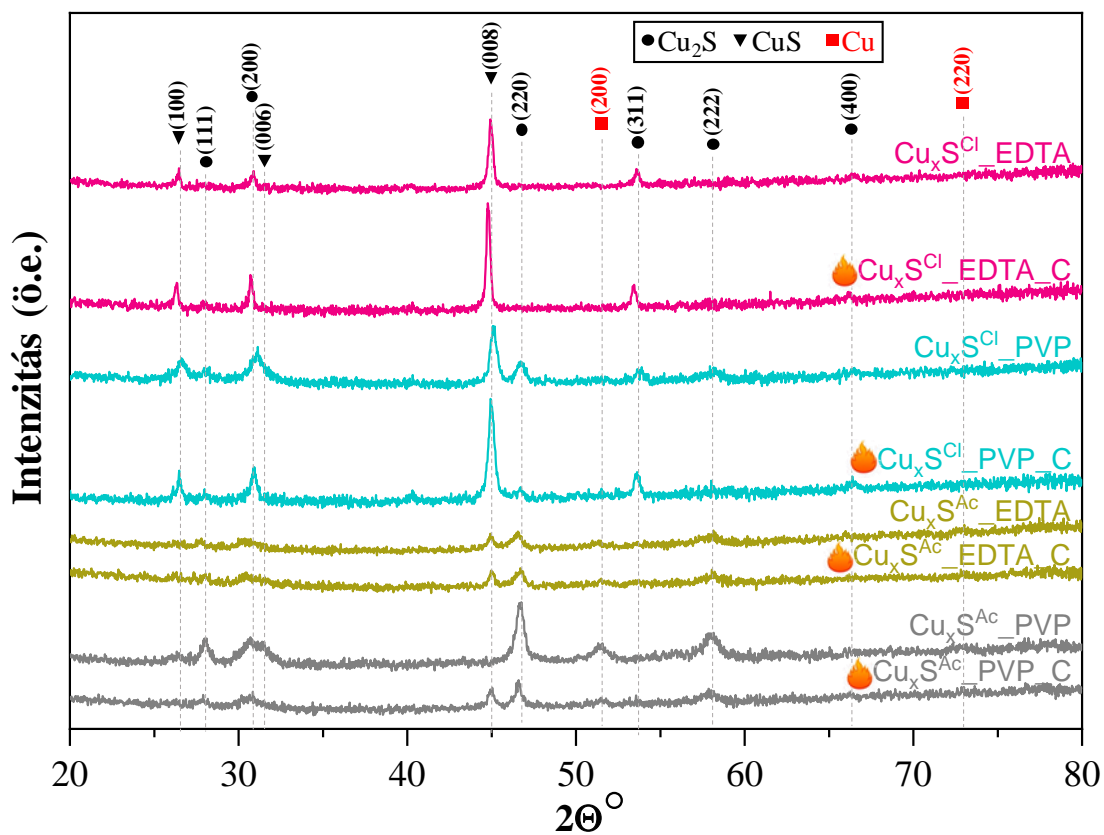
- a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}$  mintasorozat esetén a PVP-vel stabilizált mintán a hőkezelés hatására a morfológia roncsolódását figyeltük meg;
- a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}$  mintasorozat EDTA-val stabilizált minta esetén az i. ponttal ellentétes észrevételt igazolják a SEM felvételek, ebben az esetben a hőkezelés hatására gömbszerű szabályos, lapokból felépülő csillagszerű struktúrák alakulnak ki;
- a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Ac}}$  minták esetén a hőkezelés hatására nem figyelhető meg számottevő változás; az alap katalizátorok vizsgálata során tapasztalt értékek nem változnak említésre méltó mértékben.



**22. ábra:** Az utólagos hőkezelés (250 °C, 3 óra) morfológiai jellemzőkre gyakorolt hatásának vizsgálata pásztázó elektronmikroszkópiás vizsgálatokkal

Az utólagos hőkezelés kristályoldalakra/kristályszerkezetre gyakorolt hatását röntgendiffraktometriás vizsgálatokkal kívántuk vizsgálni. Az így kapott eredményeket a **23. ábra** mutatja be.

A CuS (100) kristályoldalra jellemző reflexiónak a mintákon belül kiszámított és mintánként (arányaiban) összehasonlított értékei a következő sorrendben alakulnak:  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}} < \text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}_C} < \text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{PVP}_C} < \text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{PVP}}$ . Ez a kristályoldal elképzelhető, hogy összefüggésben áll az elektronmikroszkópos felvételeken látható „gömbökkel”, ugyanis a számolt mennyiségek jó összhangot mutatnak a SEM felvételeken tapasztalt gömbök megjelenésével.

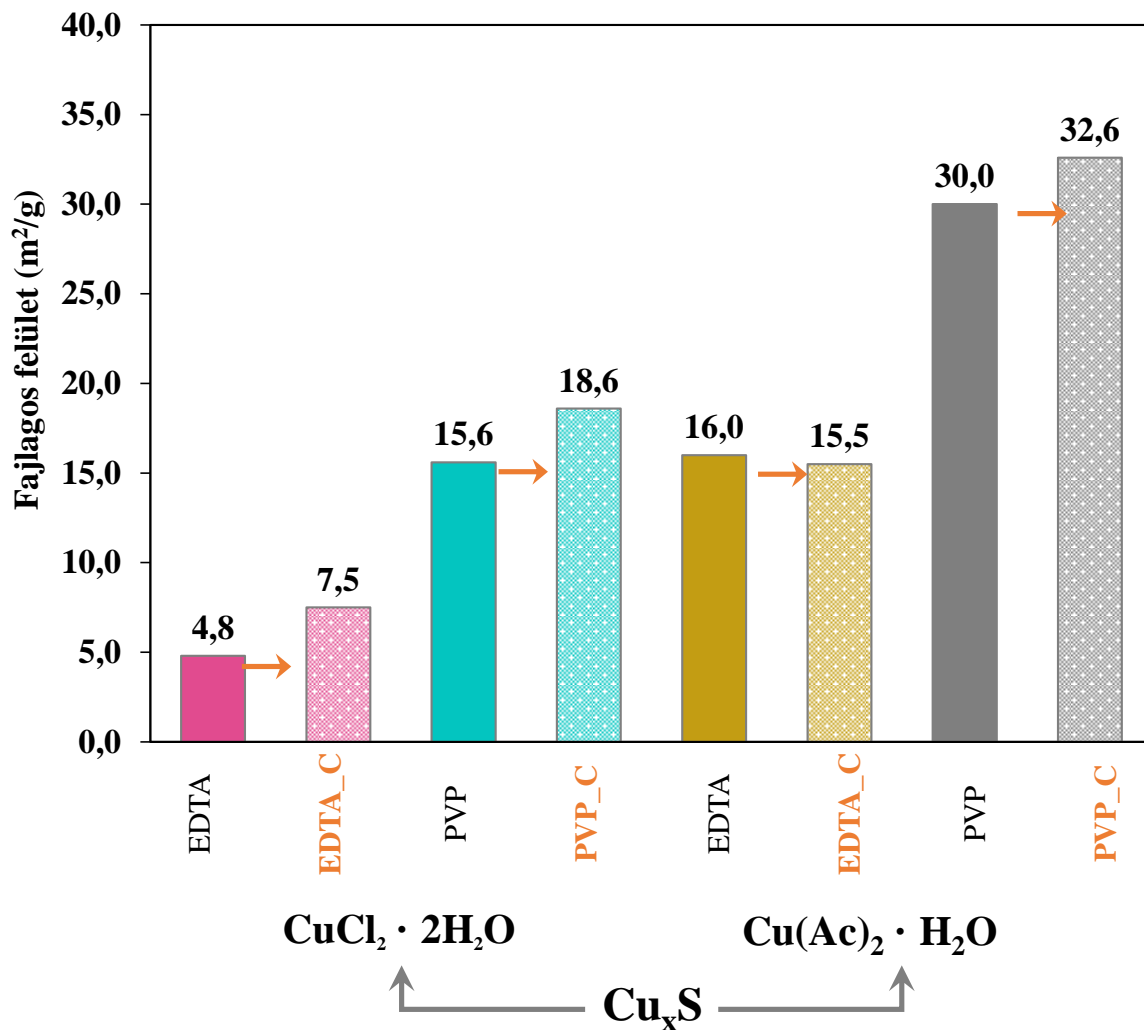


**23. ábra:** Az utólagos hőkezelés (250 °C, 3 óra) hatása a minták kristályszerkezeti tulajdonságainak szempontjából; az alap katalizátorok és a hőkezelt párjaik röntgendiffraktometriás (XRD) mérési eredményeiknek ábrázolása

Az inert atmoszférának köszönhetően nem jelennek meg a hőkezelés során a réz különböző oxidációs számmal rendelkező oxidjai, így ezek kiküszöbölése nem növeli a minták összetételének heterogenitását.

A **23. ábra** bemutatja a kapott röntgendiffraktogramokat, melyeken megfigyelhető, hogy a hőkezelés eredményeképpen az alapkatalizátorokban jelenlevő reflexiók arányai módosulnak, intenzitásbeli különbségeket tapasztaltunk. Ezen felül a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}\text{-PVP}$  minta hőkezelését követően megfigyelhető, hogy a  $\text{Cu}_2\text{S}$  (220) kristályoldala eltűnik a hőkezelés hatására.

A minták fajlagos felületének (szoros összefüggésben áll az aktivitási mutatókkal, tulajdonságokkal) a vizsgálatával szeretnénk volna alátámasztani a kristályossági fok változását.



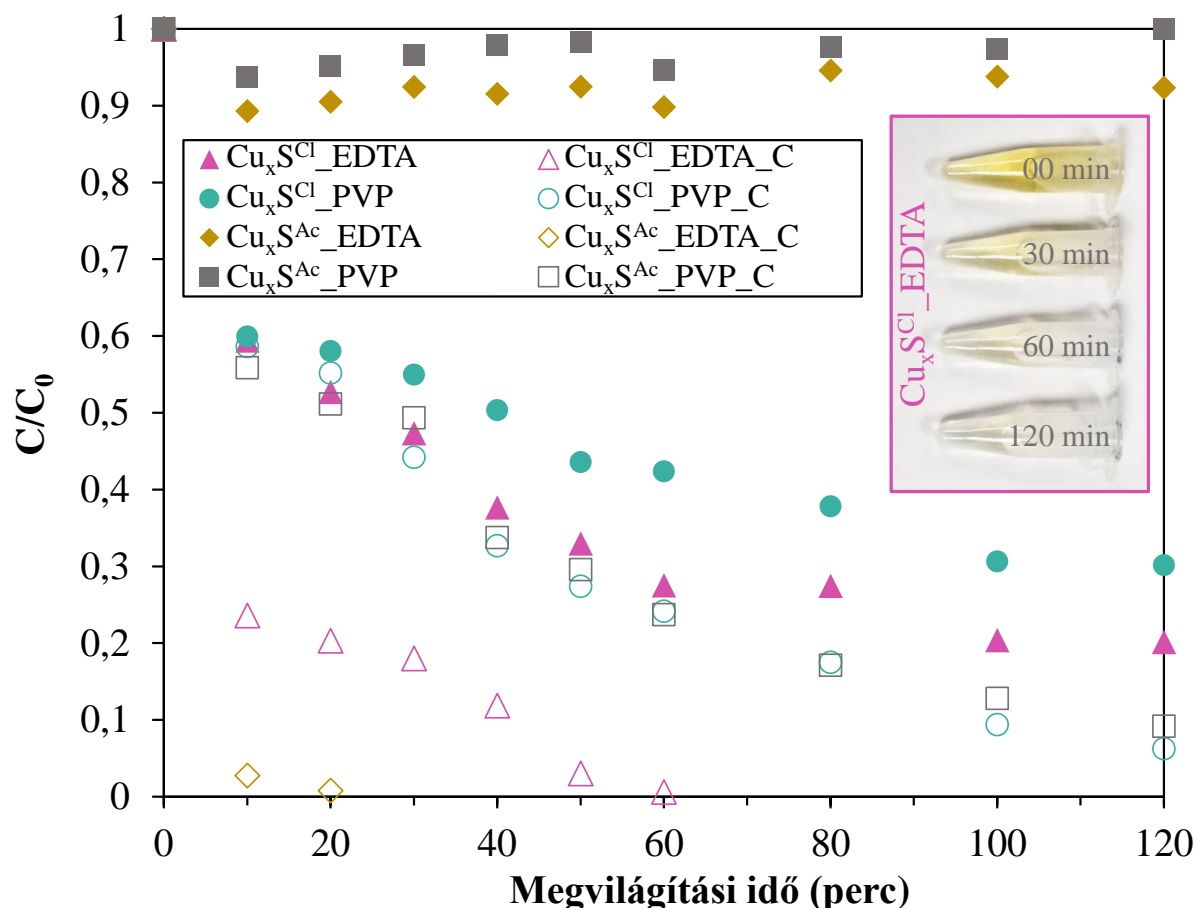
**24. ábra:** Az alap  $\text{Cu}_x\text{S}$  minták és az utólag hőkezelt megfelelőik fajlagos felület értékei; bal oldal:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból kapott minták, jobb oldal:  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  -ből kapott minták; mindkét kiinduló anyag két különböző stabilizálószer (EDTA és PVP) alkalmazásával

A  $\text{Cu}_x\text{S}$  minták (BET) fajlagos felületének értékei a hőkezeléssel növekedtek, ahogy azt a **24. ábra** is bemutatja, ez feltehetően azért történt meg, mert a hierarchikus felépítések

átrendeződtek; ez a jelenség befolyásolhatja a minták fotokatalitikus aktivitását és/vagy adszorpciós képességét. Az itt megfigyelhető átrendeződés ellentétes a klasszikus elmélettel, mivel a hőkezelés során az elsődleges kristályok mérete általában növekszik, ezáltal csökken a fajlagos felület, a fotokatalitikus aktivitással karöltve.

### 5.2.5. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata, metilnarancs látható fényben történő bontása során

Méréseink következő szakaszában többek között ennek a feltételezésnek a bizonyítására metilnarancs fotokatalitikus bontását végeztük el, látható fényvel történő megvilágítás mellett. Az előállított  $\text{Cu}_x\text{S}$  minták bontási hatékonyságát mutatja be a **25. ábra**, amely már első ránézésre is igencsak ígéretes eredményeket ábrázol.



**25. ábra:** Látható fényvel történő megvilágítás mellett mért fotokatalitikus aktivitási eredmények - metilnarancs modellszennyező alkalmazása - az előállított  $\text{Cu}_x\text{S}$  félvezetőkkel (teli jelzők) és a hőkezelést követő párjaikkal (üres jelzők); jobb felső sarok: kiemelt minta a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}}$ , amely az alapkatalizátorok közül a legnagyobb aktivitást mutatta (▲)



Az első megközelítés a különböző prekursor sókból előállított anyagok összehasonlítása volt (további hőkezelés nélkül): a  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ból kiindulva egyik félvezető sem volt aktív ( $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Ac}}_{\text{EDTA}}$  és  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Ac}}_{\text{PVP}}$ ). A  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból előállított minták ( $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}}$  és  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{PVP}}$ ) azonban jelentős aktivitást mutattak a metilnarancs lebomlása során, számszerűsítve a mutatott aktivitást, ezek a minták 78 és 30% -os konverziós értékeket értek el.

A következő lépésben, a hőkezelés hatására az összes minta aktivitása növekedést mutatott. Mivel a részecskék jellemzése (XRD, SEM) során tapasztalt eredmények nem magyarázzák teljes mértékben az aktivitásban tapasztalt különbségeket, ezért szükségesnek láttuk, vizsgálni az adszorpció mértékét, ami jelentősen befolyásolhatja a modellszennyező látszólagos fogyásának mértékét.

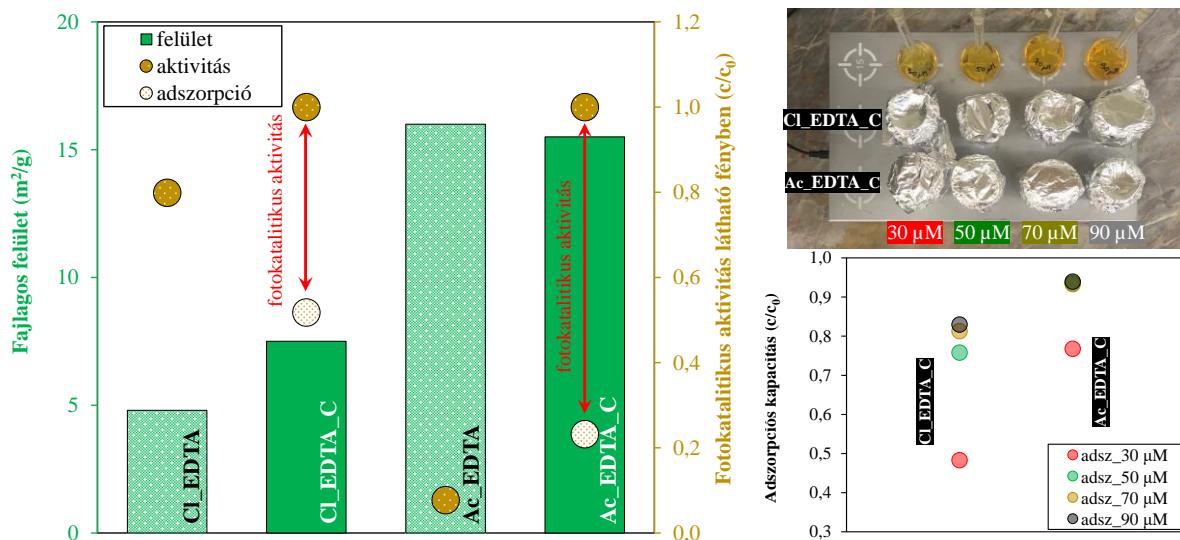
Ahogy azt a Raman vizsgálatok eredményeinek kiértékelése során sikerült megállapítani, a hibahelyek ( $\text{Cu}_{\text{vac}}\text{S}$ ) megjelenése szintén hatással lehet a fotokatalitikus aktivitás mértékére. Ezt a megfigyelést az alkatalizátorok is igazolták, mivel a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}}$  és  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Ac}}_{\text{PVP}}$  minták esetén a  $\text{Cu}_{\text{vac}}\text{S}$  csúcsa is magasabb volt a másik két mintához képest, ami szintén összhangban áll az aktivitási tesztek eredményeivel.

A **24. ábra** és a **25. ábra** által bemutatott eredmények összegzése arra enged következtetni, hogy bár a nagyobb fajlagos felület növeli a fotokatalitikus aktivitást, s bár a Raman-mérések során megfigyelt hibahelyek koncentrációjának változása is egyértelműen befolyásolja az aktivitás mértékét, összességében ezek az eredmények nem magyarázzák meg teljes mértékben a mért konverziós értékeket.

Az eredmények összefüggéseinek kiteljesedése érdekében a minták adszorpciós képességét kiegészítő mérésekkel kívántuk vizsgálni, hogy megállapítható legyen az esetleges adszorpció hozzájárulásának mértéke a metilnarancs fogyási mutatóihoz.

#### *5.2.6. Az adszorpciós kapacitás prekuzortól való függése*

Az adszorpciós tesztek a két legmagasabb konverzió értékkel rendelkező mintával végeztük el  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}_C}$  és  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Ac}}_{\text{EDTA}_C}$ , referenciaként pedig a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}_{\text{EDTA}}$  és a  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Ac}}_{\text{EDTA}}$  minták eredményeihez is hasonlítottuk a tapasztaltakat. Az adszorpciós tesztek négy különböző koncentrációjú (30, 50, 70 és 90  $\mu\text{M}$ ) metilnarancs vizes oldatában hajtottuk végre, s végül a kapott eredményeket mintapáronként összehasonlítottuk, ahogy azt a **26. ábra** szemlélteti.



**26. ábra:** A legnagyobb aktivitást mutató minták adszorpciós kapacitásának meghatározása, a valós fotokatalitikus aktivitás meghatározása érdekében; a  $Cu_xS^{Cl\_EDTA\_C}$  és  $Cu_xS^{Ac\_EDTA\_C}$  mintákon az adszorpció mértékét négy koncentráción vizsgáltuk (30, 50, 70 és 90  $\mu M$ ), egy teljes bontási ciklusnak megfelelő 120 perces időintervallumban

Az ábra szemlélteti, hogy noha a fajlagos felület összefügghet a minták adszorpciós képességével, önmagában ez a jelenség nem magyarázza a megnövekedett konverziós értéket. A minták adszorpciós kapacitásának a levonása után megfigyelhető, hogy jelentős a fotokatalitikus aktivitás mértéke (piros intervallum), tehát beigazolódik, hogy nem csupán az adszorpcióval magyarázható a metilnarancs fogyása.

Bár azonos trend mutatkozik meg mindkét minta esetén, a különböző koncentrációk által felállított sorrendekben, mégis felfedezhető egy különbség, miszerint egy eltolódást mutatnak a  $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$ -ból kiindult mintával kapott adszorpciós értékek ( $Cu_xS^{Ac}$  átlag  $C/C_0=0,89$ ). Ezeknél a mintáknál nagyobb a mért adszorpciós kapacitás, mint a  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ -ból kiindult mintáknál mért értékeknél ( $Cu_xS^{Cl}$  átlag  $C/C_0=0,72$ ).

## 6. ÖSSZEFOGLALÁS

A víztisztítási technológiák hiányosságainak kiküszöbölésére egy lehetőség a heterogén fotokatalízis. A módszer egy zöld, fenntartható kiegészítése lehet jól kidolgozott folyamatoknak, hogy kiküszöbölhetővé váljanak olyan valós problémák, mint a gyógyszerhatóanyagok és növényvédőszeresek lebontása élővizeinkben.

A tisztítási folyamathoz szükséges félvezetők, fotokatalizátorként való alkalmazhatósága leginkább gerjesztési küszöbükthől függ, amely megmutatja, hogy milyen hullámhossz tartományban mutathat aktivitást az adott fotokatalizátor. A leginkább kutatott és legnépszerűbb félvezető a  $\text{TiO}_2$ , melynek egyetlen nagy hátránya, hogy jelentős aktivitást csak az UV tartományban mutat, felvet számos olyan kérdést, melyre valószínűleg egy látható tartományban (400-750 nm) aktív fotokatalizátor a válasz, hiszen ez a földfelszínt érő napfény megközelítőleg 45% teszi ki.

Doktori munkám során a réz alapú katalizátorok ígéretes fizikai és kémiai tulajdonságainak köszönhetően, olyan  $\text{Cu}_x\text{O}$  és  $\text{Cu}_x\text{S}$  rendszerek vizsgálatával foglalkoztam, melyek látható fényben való fotokatalitikus aktivitás reményével kecsegtettek. Célunk tehát olyan réz alapú fotokatalizátorok előállítási paramétereinek a vizsgálata volt, melyekkel befolyásolni, azaz szabályozni tudjuk azok fotokatalitikus aktivitását modell szennyező anyagok (elsősorban színezékek) bontása során.

A doktori munkám során két, egymással párhuzamba hozható kísérlet sorozatot végeztem el. Az egyik szakaszában a  $\text{Cu}_x\text{O}$  rendszerek, a másik szakaszában pedig a  $\text{Cu}_x\text{S}$  rendszerek vizsgálatát végeztem, bizonyos kiválasztott paraméterek (hőmérséklet, stabilizálószer, prekursor, redukálószer) fotokatalitikus aktivitásra gyakorolt hatásának a megfigyelésére fókuszálva.

$\text{Cu}_x\text{O}$  esetében megállapítottuk, hogy az alkalmazott stabilizálószernek fontos szerepe van a részecskék morfológiájára: a PVP jelenlétében rombikuboktaéderes, EDTA jelenlétében pedig kocka morfológia alakult ki. Továbbá megfigyeltük, hogy a stabilizálószer és az alkalmazott szintézis hőmérséklet együttes függésében kialakulhatnak réz nanorészecskék a mintákban. A Cu nanorészecskék jelenléte kettős hatást fejthet ki, a prekursor só függvényében hiszen, a  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}$  sorozat esetén a réz megjelenése akadályozta az aktivitás további növekedését ( $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}$ \_PVP sorozat), ellentétben a  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}$  sorozat esetén tapasztaltakkal, ahol pozitív hatású volt, hiszen itt 100 %-os konverziót értünk el ( $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}$ \_80\_PVP).

A szemcseméret-csökkenés előnyösnek bizonyult a fotoaktivitásban, mely összefüggésben áll a részecskék hidrodinamikai átmérőjével. A szemcseméret változása függ

az alkalmazott prekursor minőségétől és a szintézis hőmérséklettől, megfigyeltük ugyanis, hogy:  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  prekursor esetén az átlagos a szemcseméret csökkent a szintézis hőmérséklet növelésével, ezzel ellentétben amikor  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -ot használtunk, a hőmérséklet növelésével a részecskeméret növekedését fedeztük fel.

A redukáló cukrok hatásának vizsgálatokor bebizonyosodott, hogy ennek a paraméternek is nagyon nagy befolyásoló hatása van a fotokatalitikus aktivitásra, a mintákban a szabad hordozók ( $\text{h}^+$ ) koncentrációja megnövekedhet réz hibahelyek megjelenése miatt, ami a fotokatalitikus aktivitás növekedéséhez vezethet.

$\text{Cu}_x\text{S}$  rendszereknél, az első kísérleti szakaszban kiválasztottuk, a későbbiekben szolvotermális úton előállított részecskék előállítás hőmérsékletét. A  $\text{Cu}_x\text{S}$  mintasorozat előállítása során is, hasonlóan a  $\text{Cu}_x\text{O}$  vizsgálatánál két prekuzort használunk ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Megfigyeltük, hogy az alkalmazott kiindulási anyag függvényében változik a minták kristályszerkezete ((100) kristályoldalára jellemző reflexió intenzívebb), valamint megjelennek hibahelyek a félvezetőben ( $\text{Cu}_{\text{vac}}\text{S}$ ), melyek a fotokatalitikus aktivitást nagyságát is befolyásolják.

Az alkalmazott stabilizálószer függvényében különböző morfológiai sajátosságok alakulnak ki: EDTA jelenlétében az előállított mikrorészecskék morfológiája lemezes, míg PVP alkalmazása mellett a lemezes morfológiájú részecskék hierarchikus struktúrákat építenek fel - mely együttesen gömb alakú morfológiát mutat.

Ebben az esetben vizsgáltuk a minták viselkedését egy utólagos hőkezelési lépést követően, és megfigyelhető volt, hogy az alkalmazott stabilizálószer és prekursor együttes függése hatással van a minták morfológiájára.  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{Cl}}$  mintasorozat esetén a PVP-vel stabilizált mintán a hőkezelés hatására a morfológia roncsolódását figyeltük meg; EDTA-val stabilizálás esetén pedig, a hőkezelés hatására gömborientált szabályos, lapokból felépülő csillagszerű struktúrák alakultak ki.

## 7. SUMMARY

One way to overcome the shortcomings of classical water treatment technologies is heterogeneous photocatalysis. This method can be a green, sustainable solution in the removal of active pharmaceuticals and pesticides in natural waters.

The properties required from the semiconductors to be applied as photocatalyst depends mostly on their excitation threshold, which shows the wavelength range in which the given photocatalyst can show photoactivity. The most researched and most popular semiconductor is  $\text{TiO}_2$ , whose only major draw-back is that it shows significant activity only in the UV range, while 45% of the incident sunlight is in the visible range.

Due to the promising physical and chemical properties of copper-based catalysts,  $\text{Cu}_x\text{O}$  and  $\text{Cu}_x\text{S}$  were investigated which promised photocatalytic activity under visible light irradiation. Our aim was to investigate the synthesis parameters of copper-based photocatalysts, which can influence and control their photocatalytic activity during the decomposition of model contaminants (in the present case dyes).

My work consisted in performing two series of parallel experiments. First,  $\text{Cu}_x\text{O}$  was investigated alongside  $\text{Cu}_x\text{S}$ , focusing on the effect of selected synthesis parameters (temperature, stabilizing agent, precursor, reducing agent) on the photocatalytic activity. In the case of  $\text{Cu}_x\text{O}$ , it was found that the used stabilizer played an important role in the morphology of the particles: if PVP was used rhombicuboctahedrons were obtained, while cube-shaped particles dominated in the presence of EDTA. Furthermore, it was observed that copper nanoparticles were formed in the samples depending on the used stabilizer and synthesis temperature. The presence of these copper nanoparticles had a double effect, depending on the precursor salt: in the  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}$  series prevented a further increase in activity ( $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Ac}}_{\text{PVP}}$  series), while in case of  $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}$  series 100% conversion ( $\text{Cu}_2\text{O}^{\text{Cl}}_{80_{\text{PVP}}}$ ) was achieved, not observing any inhibition from Cu.

Particle size reduction has been shown to be beneficial in photoactivity, which is related to the hydrodynamic diameter of the particles. The change in particle size depended on the quality of the precursor and the synthesis temperature, as we observed: for  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precursor the average particle size decreased with increasing synthesis temperature, in contrast to  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , where increasing the particle size growth was detected.

When studying the effect of reducing sugars, it was shown that this parameter also influenced the photocatalytic activity due to the concentration of free carriers ( $\text{h}^+$ ) in the samples which can be related to the appearance of copper defect sites.

In the case of  $\text{Cu}_x\text{S}$ , in the first experimental phase, the synthesis temperature was selected. In the preparation of the  $\text{Cu}_x\text{S}$  sample series, similarly to the analysis of  $\text{Cu}_x\text{O}$ , two precursors were used ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). We observed that the crystal structure of the samples varied depending on the used starting material (the reflection associated with the intense) and defect sites appeared in the semiconductor ( $\text{Cu}_{\text{vac}}\text{S}$ ), which also affected the magnitude of the photocatalytic activity.

Depending on the used stabilizer, different morphological features emerged in the presence of EDTA: the morphology of the microparticles produced was lamellar, while in the presence of PVP, the particles showed spherical morphology (hierarchical microstructures).

The behavior of the samples after the heat treatment step was investigated, and it was observed that the combined dependence of the stabilizer and the precursor used influenced the morphology of the samples. In the case of the  $\text{Cu}_x\text{S}^{\text{C1}}$  sample series, the morphology was deteriorated, in the PVP-stabilized sample upon heat treatment; interestingly when EDTA was spherical-oriented, regular, plate-like structures were formed by heat treatment.

## 8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani mindenkinek, aki valamilyen formában része és segítsége volt a doktori képzésemnek, ezáltal fejlődésemnek. Köszönetemet szeretném kifejezni témavezetőimnek Dr. Hernádi Klárának, hogy lehetőséget kaptam tőle, hogy a Szegedi Tudományegyetem hallgatója legyek és köszönöm Dr. Pap Zsoltnak, hogy kilenc évvel ezelőtt elkezdett terelgetni a kutató munka rögzös útján. Köszönöm nekik a sok segítséget és a szakmai tanácsokat, a türelmet. Hálás vagyok ugyanakkor Dr. Kovács Gábornak, aki szintén sokat segített az elindulásban ezen az úton.

Köszönöm a Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékének és a Környezetkémiai Kutatócsoportnak a lehetőséget, hogy helyet és segítséget adtak a kutatásom elvégzésében. Köszönöm a Babeş-Bolyai Tudományegyetem keretein belül működő Interdiszciplináris Bio-Nano Tudományok Intézet tagjainak, hogy visszafogadtak és lehetőségem volt velük együtt dolgozni. Köszönöm a kollégáimnak, legyenek azok hallgató társak, diákok, tanárok, hogy tanulhattam tőlük, sokat köszönhetek önöknek, nektek.

Leírhatatlanul hálás vagyok a Családomnak és szeretteimnek, a sok biztatásért, lelkesítésért, türelemért és áldozatért, amit tőlük kaptam. Köszönöm, hogy itt tarthatok az utamon, mindent köszönök!

Végül pedig szeretném megköszönni a pénzügyi támogatóknak, hogy biztosították a labor működését, az eredményeim konferenciákon való bemutatását és szakmai fejlődésemet. Köszönöm a GINOP pályázat (GINOP-2.3.2-15-2016-00013), az Új Nemzeti Kiválóság Program (ÚNKP-19-3-SZTE-78), a Nemzet Fiatal Tehetségeiért Ösztöndíj Program (NTP-NFTÖ-19-B-0175 és NTP-NFTÖ-20-B-0328), a Makovecz Hallgatói Ösztöndíj Program, A Szegedi Tehetséggondozó Tanács SZTE Talent Ösztöndíj Program, a Külgazdasági és Külügyminisztérium - Márton Áron Kutatói Program, valamint a Campus Mundi Ösztöndíj Program (FOP-3.4.2-VEKOP-15-2015-00001) támogatását.

## 9. IRODALOMJEGYZÉK

- [1] A.C. Kondor, G. Jakab, A. Vancsik, T. Filep, J. Szeberényi, L. Szabó, G. Maász, Á. Ferincz, P. Dobosy, Z. Szalai, Occurrence of pharmaceuticals in the danube and drinking water wells: Efficiency of riverbank filtration, *Environ. Pollut.* 265 (2020). doi:10.1016/j.envpol.2020.114893.
- [2] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today.* 147 (2009) 1–59. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018.
- [3] J.L. Wang, L.J. Xu, Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Formation of hydroxyl radical and application, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 42 (2012) 251–325. doi:10.1080/10643389.2010.507698.
- [4] S. Xie, Q. Zhang, G. Liu, Y. Wang, Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* 52 (2015).
- [5] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, M. Macoveanu, A. Kettrup, Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes - a comparative study, *Dye. Pigment.* 60 (2004) 61–68. doi:10.1016/S0143-7208(03)00129-3.
- [6] T. Fujioka, H. Kodamatani, T. Yoshikawa, D. Inoue, K. Ikehata, Assessment of 265-nm UV-LED for direct photolysis and advanced oxidation of N-nitrosamines and 1,4-dioxane, *Environ. Technol. Innov.* 20 (2020) 101147. doi:10.1016/j.eti.2020.101147.
- [7] J.J. Rueda-Márquez, I. Levchuk, I. Salcedo, A. Acevedo-Merino, M.A. Manzano, Post-treatment of refinery wastewater effluent using a combination of AOPs (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis and catalytic wet peroxide oxidation) for possible water reuse. Comparison of low and medium pressure lamp performance, *Water Res.* 91 (2016) 86–96. doi:10.1016/j.watres.2015.12.051.
- [8] T.S. Alkhouraji, Advanced oxidation process based on water radiolysis to degrade and mineralize diclofenac in aqueous solutions, *Sci. Total Environ.* 688 (2019) 708–717. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.06.164.
- [9] J. XUE, J. WANG, Radiolysis of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution by gamma radiation, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 1153–1157. doi:10.1016/S1001-0742(08)62203-2.
- [10] M. Muneer, M.I. Kanjal, M. Iqbal, M. Saeed, M.K. Khosa, N.Z. Ud Den, S. Ali, A. Nazir, Gamma and UV radiations induced treatment of anti-cancer methotrexate drug in



- aqueous medium: Effect of process variables on radiation efficiency evaluated using bioassays, *Appl. Radiat. Isot.* 166 (2020). doi:10.1016/j.apradiso.2020.109371.
- [11] E.J. Rosenfeldt, K.G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten, Comparison of the efficiency of {radical dot}OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Water Res.* 40 (2006) 3695–3704. doi:10.1016/j.watres.2006.09.008.
- [12] M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos, Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environ. Int.* 35 (2009) 402–417. doi:10.1016/j.envint.2008.07.009.
- [13] R.C. Martins, R.M. Quinta-Ferreira, Remediation of phenolic wastewaters by advanced oxidation processes (AOPs) at ambient conditions: Comparative studies, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 3243–3250. doi:10.1016/j.ces.2011.02.023.
- [14] Y. Yang, X. Li, C. Zhou, W. Xiong, G. Zeng, D. Huang, C. Zhang, W. Wang, B. Song, X. Tang, X. Li, H. Guo, Recent advances in application of graphitic carbon nitride-based catalysts for degrading organic contaminants in water through advanced oxidation processes beyond photocatalysis: A critical review, *Water Res.* 184 (2020). doi:10.1016/j.watres.2020.116200.
- [15] F. Akira, H. Kenichi, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature.* 238 (1972) 37–38.
- [16] A. Di Mauro, C. Farrugia, S. Abela, P. Refalo, M. Grech, L. Falqui, V. Privitera, G. Impellizzeri, Synthesis of ZnO/PMMA nanocomposite by low-temperature atomic layer deposition for possible photocatalysis applications, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 118 (2020). doi:10.1016/j.mssp.2020.105214.
- [17] S. Majumder, S. Chatterjee, P. Basnet, J. Mukherjee, ZnO based nanomaterials for photocatalytic degradation of aqueous pharmaceutical waste solutions – A contemporary review, *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 14 (2020). doi:10.1016/j.enmm.2020.100386.
- [18] J. Leichtweis, S. Silvestri, E. Carissimi, New composite of pecan nutshells biochar-ZnO for sequential removal of acid red 97 by adsorption and photocatalysis, *Biomass and Bioenergy.* 140 (2020). doi:10.1016/j.biombioe.2020.105648.
- [19] A. Di Mauro, M.E. Fragalà, V. Privitera, G. Impellizzeri, From thin films to nanostructures, *Mater. Sci. Semicond. Process. J.* 69 (2017) 44–51.
- [20] M. Grätzel, F.P. Rotzinger, The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium (IV), *Chem. Phys. Lett.* 118 (1985) 474–

477.

- [21] S. Banerjee, J. Gopal, P. Muraleedharan, A.K. Tyagi, B. Raj, Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy, *Curr. Sci.* 90 (2006) 1378–1383.
- [22] A.E. Cassano, O.M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catal. Today.* 58 (2000) 167–197. doi:10.1016/S0920-5861(00)00251-0.
- [23] M.L. Satuf, R.J. Brandi, A.E. Cassano, O.M. Alfano, Scaling-up of slurry reactors for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Catal. Today.* 129 (2007) 110–117. doi:10.1016/j.cattod.2007.06.056.
- [24] J.A. Rengifo-Herrera, J. Kiwi, C. Pulgarin, N. S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards *E. coli* inactivation and phenol oxidation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 205 (2009) 109–115. doi:10.1016/j.jphotochem.2009.04.015.
- [25] W. Li, Z. Wang, D. Kong, D. Du, M. Zhou, Y. Du, T. Yan, J. You, D. Kong, Visible-light-induced dendritic BiVO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts for advanced oxidation process, *J. Alloys Compd.* 688 (2016) 703–711. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.249.
- [26] P. Wu, R. Xie, J.A. Imlay, J.K. Shang, Visible-light-induced photocatalytic inactivation of bacteria by composite photocatalysts of palladium oxide and nitrogen-doped titanium oxide, *Appl. Catal. B Environ.* 88 (2009) 576–581. doi:10.1016/j.apcatb.2008.12.019.
- [27] L. V. Bora, R.K. Mewada, Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 76 (2017) 1393–1421. doi:10.1016/j.rser.2017.01.130.
- [28] Y. Sang, H. Liu, A. Umar, Photocatalysis from UV/Vis to near-infrared light: Towards full solar-light spectrum activity, *ChemCatChem.* 7 (2015) 559–573. doi:10.1002/cctc.201402812.
- [29] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids, *Chem. Rev.* 104 (2004) 139–173. doi:10.1021/cr020357g.
- [30] F. Pop, F. Riobé, S. Seifert, T. Cauchy, J. Ding, N. Dupont, A. Hauser, M. Koch, N. Avarvari, Tetrathiafulvalene-1,3,5-triazines as (Multi)donor-acceptor systems with tunable charge transfer: Structural, photophysical, and theoretical investigations, *Inorg. Chem.* 52 (2013) 5023–5034. doi:10.1021/ic3027336.
- [31] C. Pak, J.Y. Woo, K. Lee, W.D. Kim, Y. Yoo, D.C. Lee, Extending the limit of low-energy photocatalysis: Dye reduction with PbSe/CdSe/CdS core/shell/shell nanocrystals

- of varying morphologies under infrared irradiation, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 25407–25414. doi:10.1021/jp309371n.
- [32] H. Zhang, Q.Q. Gu, Y.W. Zhou, S.Q. Liu, W.X. Liu, L. Luo, Z. Da Meng, Direct Z-scheme photocatalytic removal of ammonia via the narrow band gap MoS<sub>2</sub>/N-doped graphene hybrid catalyst upon near-infrared irradiation, *Appl. Surf. Sci.* 504 (2020). doi:10.1016/j.apsusc.2019.144065.
- [33] Z.X. Li, F.B. Shi, T. Zhang, H.S. Wu, L.D. Sun, C.H. Yan, Ytterbium stabilized ordered mesoporous titania for near-infrared photocatalysis, *Chem. Commun.* 47 (2011) 8109–8111. doi:10.1039/c1cc12539g.
- [34] S.Y. Jeong, H.M. Shin, Y.R. Jo, Y.J. Kim, S. Kim, W.J. Lee, G.J. Lee, J. Song, B.J. Moon, S. Seo, H. An, S.H. Lee, Y.M. Song, B.J. Kim, M.H. Yoon, S. Lee, Plasmonic Silver Nanoparticle-Impregnated Nanocomposite BiVO<sub>4</sub> Photoanode for Plasmon-Enhanced Photocatalytic Water Splitting, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 7088–7093. doi:10.1021/acs.jpcc.8b00220.
- [35] T. Liu, B. Liu, L. Yang, X. Ma, H. Li, S. Yin, T. Sato, T. Sekino, Y. Wang, RGO/Ag<sub>2</sub>S/TiO<sub>2</sub> ternary heterojunctions with highly enhanced UV-NIR photocatalytic activity and stability, *Appl. Catal. B Environ.* 204 (2017) 593–601. doi:10.1016/j.apcatb.2016.12.011.
- [36] X. Liu, Z. Wang, Y. Wu, Z. Liang, Y. Guo, Y. Xue, J. Tian, H. Cui, Integrating the Z-scheme heterojunction into a novel Ag<sub>2</sub>O@rGO@reduced TiO<sub>2</sub> photocatalyst: Broadened light absorption and accelerated charge separation co-mediated highly efficient UV/visible/NIR light photocatalysis, *J. Colloid Interface Sci.* 538 (2019) 689–698. doi:10.1016/j.jcis.2018.12.070.
- [37] Q. Fu, Radiation (SOLAR), *Encycl. Atmos. Sci.* (2003) 1859–1863. doi:10.1016/b0-12-227090-8/00334-1.
- [38] X. Wu, S. Fang, Y. Zheng, J. Sun, K. Lv, J.C. Yu, W.K. Ho, Thiourea-modified TiO<sub>2</sub> nanorods with enhanced photocatalytic activity, *Molecules*. 21 (2016). doi:10.3390/molecules21020181.
- [39] W. Wang, P. Xu, M. Chen, G. Zeng, C. Zhang, C. Zhou, Y. Yang, D. Huang, C. Lai, M. Cheng, L. Hu, W. Xiong, H. Guo, M. Zhou, Alkali Metal-Assisted Synthesis of Graphite Carbon Nitride with Tunable Band-Gap for Enhanced Visible-Light-Driven Photocatalytic Performance, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 15503–15516. doi:10.1021/acssuschemeng.8b03965.
- [40] J. Lin, Y. Li, The influence of inorganic anions on photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction, *Catal.*

- Sci. Technol. 10 (2020) 959–966. doi:10.1039/c9cy02180a.
- [41] A.M. Czoska, S. Livraghi, M. Chiesa, E. Giamello, S. Agnoli, G. Granozzi, E. Finazzi, C. Di Valentiny, G. Pacchioni, The nature of defects in fluorine-doped TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 8951–8956. doi:10.1021/jp8004184.
- [42] J. Zhang, Y. Wu, M. Xing, S.A.K. Leghari, S. Sajjad, Development of modified N doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides, *Energy Environ. Sci.* 3 (2010) 715–726. doi:10.1039/b927575d.
- [43] M. Samiee, J. Luo, Enhancing the visible-light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by heat treatments in reducing environments, *Mater. Lett.* 98 (2013) 205–208. doi:10.1016/j.matlet.2013.02.053.
- [44] T. Morikawa, Y. Irokawa, T. Ohwaki, Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-xNx loaded with copper ions under visible light irradiation, *Appl. Catal. A Gen.* 314 (2006) 123–127. doi:10.1016/j.apcata.2006.08.011.
- [45] L.X. Sang, Z.Y. Zhang, C.F. Ma, Photoelectrical and charge transfer properties of hydrogen-evolving TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrodes annealed in different gases, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 4732–4738. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.071.
- [46] J.H. Bang, K.S. Suslick, Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1039–1059. doi:10.1002/adma.200904093.
- [47] C. Zhao, A. Krall, H. Zhao, Q. Zhang, Y. Li, Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite photocatalysts for simultaneous H<sub>2</sub> production and CO<sub>2</sub> reduction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 9967–9976. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.003.
- [48] M. Bowker, C. Morton, J. Kennedy, H. Bahruji, J. Greves, W. Jones, P.R. Davies, C. Brookes, P.P. Wells, N. Dimitratos, Hydrogen production by photoreforming of biofuels using Au, Pd and Au-Pd/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *J. Catal.* 310 (2014) 10–15. doi:10.1016/j.jcat.2013.04.005.
- [49] M.P. Languer, F.R. Scheffer, A.F. Feil, D.L. Baptista, P. Migowski, G.J. Machado, D.P. De Moraes, J. Dupont, S.R. Teixeira, D.E. Weibel, Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 14440–14450. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.09.018.
- [50] Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, P. Pusztai, T. Radu, Z. Kónya, A. Dombi, K. Hernádi, Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution using different commercial TiO<sub>2</sub> catalysts deposited with finely size-tailored Au nanoparticles: Critical dependence on Au particle size, *Materials*

- (Basel). 7 (2014) 7615–7633. doi:10.3390/ma7127615.
- [51] Z. Pap, Z.R. Tóth, V. Danciu, L. Baia, G. Kovács, Differently shaped au nanoparticles: A case study on the enhancement of the photocatalytic activity of commercial TiO<sub>2</sub>, *Materials (Basel)*. 8 (2015) 162–180. doi:10.3390/ma8010162.
- [52] A. Gazsi, G. Schubert, T. Bánsági, F. Solymosi, Photocatalytic decompositions of methanol and ethanol on Au supported by pure or N-doped TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 271 (2013) 45–55. doi:10.1016/j.jphotochem.2013.08.009.
- [53] G. Kovács, S. Fodor, A. Vulpoi, K. Schrantz, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, Z. Pap, L. Baia, Polyhedral Pt vs. spherical Pt nanoparticles on commercial titanias: Is shape tailoring a guarantee of achieving high activity?, *J. Catal.* 325 (2015) 156–167. doi:10.1016/j.jcat.2015.02.008.
- [54] I. Chiu, S.X. Lin, C.T. Kao, R.J. Wu, Promoting hydrogen production by loading PdO and Pt on N-TiO<sub>2</sub> under visible light, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 14574–14580. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.07.034.
- [55] J. Xing, Y.H. Li, H.B. Jiang, Y. Wang, H.G. Yang, The size and valence state effect of Pt on photocatalytic H<sub>2</sub> evolution over platinized TiO<sub>2</sub> photocatalyst, *Int. J. Hydrogen Energy*. 39 (2014) 1237–1242. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.11.041.
- [56] A. Bumajdad, M. Madkour, Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 7146–7158. doi:10.1039/c3cp54411g.
- [57] N. Naseri, H. Kim, W. Choi, A.Z. Moshfegh, Optimal Ag concentration for H<sub>2</sub> production via Ag:TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin film photoanode, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 3056–3065. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.041.
- [58] S. Fodor, G. Kovács, K. Hernádi, V. Danciu, L. Baia, Z. Pap, Shape tailored Pd nanoparticles' effect on the photocatalytic activity of commercial TiO<sub>2</sub>, *Catal. Today*. 284 (2017) 137–145. doi:10.1016/j.cattod.2016.11.011.
- [59] Y. Cho, W. Choi, C.H. Lee, T. Hyeon, H.I. Lee, Visible light-induced degradation of carbon tetrachloride on dye-sensitized TiO<sub>2</sub>, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 966–970. doi:10.1021/es001245e.
- [60] P. V. Kamat, Picosecond Charge-Transfer Events in the Photosensitization of Colloidal TiO, *Langmuir*. 6 (1990) 512–513.
- [61] P. V. Kamat, J.P. Chauvet, R.W. Fessenden, Photoelectrochemistry in particulate systems. 4. Photosensitization of a TiO<sub>2</sub> semiconductor with a chlorophyll analogue, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1389–1394. doi:10.1021/j100398a035.

- [62] K. Awazu, M. Fujimaki, C. Rockstuhl, J. Tominaga, H. Murakami, Y. Ohki, N. Yoshida, T. Watanabe, A plasmonic photocatalyst consisting of silver nanoparticles embedded in titanium dioxide, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1676–1680. doi:10.1021/ja076503n.
- [63] J. Yu, L. Qi, M. Jaroniec, Hydrogen production by photocatalytic water splitting over Pt/TiO<sub>2</sub> nanosheets with exposed (001) facets, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 13118–13125. doi:10.1021/jp104488b.
- [64] H. Gao, C. Liu, H.E. Jeong, P. Yang, Plasmon-enhanced photocatalytic activity of iron oxide on gold nanopillars, *ACS Nano*. 6 (2012) 234–240. doi:10.1021/nn203457a.
- [65] J. Li, S.K. Cushing, J. Bright, F. Meng, T.R. Senty, P. Zheng, A.D. Bristow, N. Wu, Ag@Cu<sub>2</sub>O core-shell nanoparticles as visible-light plasmonic photocatalysts, *ACS Catal.* 3 (2013) 47–51. doi:10.1021/cs300672f.
- [66] F. Teng, M. Chen, N. Li, X. Hua, K. Wang, T. Xu, Effect of TiO<sub>2</sub> surface structure on the hydrogen production activity of the Pt@CuO/TiO<sub>2</sub> photocatalysts for water splitting, *ChemCatChem*. 6 (2014) 842–847. doi:10.1002/cctc.201300874.
- [67] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 24 (2015) 16–42. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- [68] A. Klein, Energy band alignment in chalcogenide thin film solar cells from photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Condens. Matter*. 27 (2015). doi:10.1088/0953-8984/27/13/134201.
- [69] C. Mondal, M. Ganguly, J. Pal, A. Roy, J. Jana, T. Pal, Morphology controlled synthesis of SnS<sub>2</sub> nanomaterial for promoting photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) under visible light, *Langmuir*. 30 (2014) 4157–4164. doi:10.1021/la500509c.
- [70] D. Gultekin, M. Alaf, M.O. Guler, H. Akbulut, Synthesis of ZnO, SnO<sub>2</sub> nanoparticles and preparation of ZnO-SnO<sub>2</sub> nanocomposites, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 12 (2012) 9175–9182. doi:10.1166/jnn.2012.6752.
- [71] L. Wang, H. Zhai, G. Jin, X. Li, C. Dong, H. Zhang, B. Yang, H. Xie, H. Sun, 3D porous ZnO-SnS p-n heterojunction for visible light driven photocatalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 16576–16585. doi:10.1039/c7cp01687e.
- [72] A.E. Kandjani, Y.M. Sabri, S.R. Periasamy, N. Zohora, M.H. Amin, A. Nafady, S.K. Bhargava, Controlling Core/Shell Formation of Nanocubic p-Cu<sub>2</sub>O/n-ZnO Toward Enhanced Photocatalytic Performance, *Langmuir*. 31 (2015) 10922–10930. doi:10.1021/acs.langmuir.5b01019.
- [73] 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 = Cl, Br, I) materials, *Appl. Surf. Sci.* 479 (2019) 745–756. doi:10.1016/j.apsusc.2019.02.136.
- [74] D.S. Bhachu, Savio J.A. Moniz, S. Sathasivam, D.O. Scanlon, A. Walsh, S.M. Bawaked, M. Mokhtar, A.Y. Obaid, I.P. Parkin, J. Tang, C.J. Carmalt, Bismuth Oxyhalides: Synthesis, Structure and Photoelectrochemical Activity, *Chem. Sci.* 7 (2016) 4832–4841.
- [75] H. Cheng, B. Huang, Y. Dai, Engineering BiOX (X = Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications, *Nanoscale.* 6 (2014) 2009–2026. doi:10.1039/c3nr05529a.
- [76] Z. Kása, E.E. Almási, K. Hernádi, T. Gyulavári, L. Baia, G. Veréb, Z. László, Z. Pap, New insights into the photoactivity of shape-tailored BiVO<sub>4</sub> semiconductors via photocatalytic degradation reactions and classical reduction processes, *Molecules.* 25 (2020). doi:10.3390/molecules25204842.
- [77] C. Martinez Suarez, S. Hernández, N. Russo, BiVO<sub>4</sub> as photocatalyst for solar fuels production through water splitting: A short review, *Appl. Catal. A Gen.* 504 (2015) 158–170. doi:10.1016/j.apcata.2014.11.044.
- [78] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub> with different crystalline phases, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 162–167. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.02.008.
- [79] T. Tachikawa, T. Ochi, Y. Kobori, Crystal-Face-Dependent Charge Dynamics on a BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst Revealed by Single-Particle Spectroelectrochemistry, *ACS Catal.* 6 (2016) 2250–2256. doi:10.1021/acscatal.6b00234.
- [80] M. Ou, H. Nie, Q. Zhong, S. Zhang, L. Zhong, Controllable synthesis of 3D BiVO<sub>4</sub> superstructures with visible-light-induced photocatalytic oxidation of NO in the gas phase and mechanistic analysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 28809–28817. doi:10.1039/c5cp04730g.
- [81] Z. Kása, K. Saszet, A. Dombi, K. Hernádi, L. Baia, K. Magyari, Z. Pap, Thiourea and Triton X-100 as shape manipulating tools or more for Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photocatalysts?, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 74 (2018) 21–30. doi:10.1016/j.mssp.2017.10.001.
- [82] M. Abdullah, Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6820–6825. doi:10.1021/j100380a051.
- [83] M.Y. Khan, M. Ahmad, S. Sadaf, S. Iqbal, F. Nawaz, J. Iqbal, Visible light active indigo

- dye/graphene/WO<sub>3</sub> nanocomposites with excellent photocatalytic activity, *J. Mater. Res. Technol.* 8 (2019) 3261–3269. doi:10.1016/j.jmrt.2019.05.015.
- [84] Q.W. Cao, Y.F. Zheng, X.C. Song, Enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of RhB by AgIO<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> composites, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 70 (2017) 359–365. doi:10.1016/j.jtice.2016.10.030.
- [85] Z. Liu, W.F. Chen, X. Zhang, J. Zhang, P. Koshy, C.C. Sorrell, Structural and Microstructural Effects of Mo<sup>3+</sup>/Mo<sup>5+</sup> Codoping on Properties and Photocatalytic Performance of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 11781–11790. doi:10.1021/acs.jpcc.9b02667.
- [86] M. Yin, C.-K. Wu, Y. Lou, C. Burda, J.T. Koberstein, Y. Zhu, S. O'Brien, Copper Oxide Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 9506–9511. doi:10.1021/ja050006u.
- [87] Q. Lu, Y. Yu, Q. Ma, B. Chen, H. Zhang, 2D Transition-Metal-Dichalcogenide-Nanosheet-Based Composites for Photocatalytic and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reactions, *Adv. Mater.* 28 (2016) 1917–1933. doi:10.1002/adma.201503270.
- [88] H. Abdullah, D.H. Kuo, Y.H. Chen, High-efficient n-type TiO<sub>2</sub>/p-type Cu<sub>2</sub>O nanodiode photocatalyst to detoxify hexavalent chromium under visible light irradiation, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 8209–8223. doi:10.1007/s10853-016-0096-0.
- [89] Y. Cao, Y.J. Wang, K.G. Zhou, Z. Bi, Morphology control of ultrafine cuprous oxide powder and its growth mechanism, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 20 (2010) s216–s220. doi:10.1016/S1003-6326(10)60042-8.
- [90] H. Zhang, X. Ren, Z. Cui, Shape-controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanocrystals assisted by PVP and application as catalyst for synthesis of carbon nanofibers, *J. Cryst. Growth.* 304 (2007) 206–210. doi:10.1016/j.jcrysgr.2007.01.043.
- [91] D. Jiang, C. Xing, X. Liang, L. Shao, M. Chen, Synthesis of cuprous oxide with morphological evolution from truncated octahedral to spherical structures and their size and shape-dependent photocatalytic activities, *J. Colloid Interface Sci.* 461 (2016) 25–31. doi:10.1016/j.jcis.2015.09.034.
- [92] Y. Dong, Y. Li, C. Wang, A. Cui, Z. Deng, Preparation of cuprous oxide particles of different crystallinity, *J. Colloid Interface Sci.* 243 (2001) 85–89. doi:10.1006/jcis.2001.7857.
- [93] Y. Wang, S. Lany, J. Ghanbaja, Y. Fagot-Revurat, Y.P. Chen, F. Soldera, D. Horwat, F. Mücklich, J.F. Pierson, Electronic structures of Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, and CuO: A joint experimental and theoretical study Electronic structures of Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>, and CuO: A joint experimental and theoretical study, *Phys. Rev. B.* 94 (2016) 245418.



doi:10.1103/Phys.

- [94] Q.M. Liu, T. Yasunami, K. Kuruda, M. Okido, Preparation of Cu nanoparticles with ascorbic acid by aqueous solution reduction method, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (English Ed. 22 (2012) 2198–2203. doi:10.1016/S1003-6326(11)61449-0.
- [95] K. Chen, D. Xue, Crystallisation of cuprous oxide, *Int. J. Nanotechnol.* 10 (2013) 4. doi:10.1504/IJNT.2013.050875.
- [96] F. Liu, J. Wu, K. Chen, D. Xue, Morphology Study by Using Scanning Electron Microscopy, *Education*. (2010) 1781–1792. doi:10.1063/1.4935042.
- [97] M. Almeida, L. Alcácer, Growth of large single crystals of triethylammonium BIS-tetracyanoquinodimethane - TEA (TCNQ)<sub>2</sub>, *J. Cryst. Growth.* 62 (1983) 183–188. doi:10.1016/0022-0248(83)90023-4.
- [98] X. Dai, Z. Han, G.I.N. Waterhouse, H. Fan, S. Ai, Ordered graphitic carbon nitride tubular bundles with efficient electron-hole separation and enhanced photocatalytic performance for hydrogen generation, *Appl. Catal. A Gen.* (2018) 200–206. doi:10.1016/j.apcata.2018.09.001.
- [99] B. Bhushan, Y.C. Jung, Micro- and nanoscale characterization of hydrophobic and hydrophilic leaf surfaces, *Nanotechnology.* 17 (2006) 2758–2772. doi:10.1088/0957-4484/17/11/008.
- [100] A. Eskandari, P. Sangpour, M.R. Vaezi, Hydrophilic Cu<sub>2</sub>O nanostructured thin films prepared by facile spin coating method: Investigation of surface energy and roughness, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 1204–1209. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.07.008.
- [101] Z. Chen, Y. Guo, S. Fang, A facial approach to fabricate superhydrophobic aluminum surface, *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 1–6. doi:10.1002/sia.3126.
- [102] C. Dong, Y. Gu, M. Zhong, L. Li, K. Sezer, M. Ma, W. Liu, Fabrication of superhydrophobic Cu surfaces with tunable regular micro and random nano-scale structures by hybrid laser texture and chemical etching, *J. Mater. Process. Technol.* 211 (2011) 1234–1240. doi:10.1016/j.jmatprotec.2011.02.007.
- [103] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 1–31. doi:10.1016/S0254-0584(00)00217-0.
- [104] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brötz, A. Klein, W. Jaegermann, Interface properties and band alignment of Cu<sub>2</sub>S/CdS thin film solar cells, *Thin Solid Films.* 431–432 (2003) 477–482. doi:10.1016/S0040-6090(03)00190-1.
- [105] A.A. Sagade, R. Sharma, Copper sulphide (Cu<sub>x</sub>S) as an ammonia gas sensor working at room temperature, *Sensors Actuators, B Chem.* 133 (2008) 135–143.

doi:10.1016/j.snb.2008.02.015.

- [106] S.W. Hsu, W. Bryks, A.R. Tao, Effects of carrier density and shape on the localized surface plasmon resonances of Cu<sub>2-x</sub>S Nanodisks, *Chem. Mater.* 24 (2012) 3765–3771. doi:10.1021/cm302363x.
- [107] Y. Zhao, H. Pan, Y. Lou, X. Qiu, J. Zhu, C. Burda, Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S nanocrystals: Optical and structural properties of copper-deficient copper(I) sulfides, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 4253–4261. doi:10.1021/ja805655b.
- [108] L. Hierro, C. Camarena, M.C. Díaz, A. De La Vega, E. Frauca, G. Muñoz Bartolo, A. González De Zárate, F. Bortolotti, M. Guido, J. Larrauri, P. Jara, Synthesis of CdS Sensitized TiO<sub>2</sub> Photocatalysts: Methylene Blue Adsorption and Enhanced Photocatalytic Activities, *Pediatrika.* 27 (2007) 20.
- [109] V.K. Gupta, D. Pathania, S. Agarwal, P. Singh, Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin-CuS nanocomposite under solar light, *J. Hazard. Mater.* 243 (2012) 179–186. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.10.018.
- [110] Y.L. Qin, W.W. Zhao, Z. Sun, X.Y. Liu, G.L. Shi, Z.Y. Liu, D.R. Ni, Z.Y. Ma, Photocatalytic and adsorption property of ZnS–TiO<sub>2</sub>/RGO ternary composites for methylene blue degradation, *Adsorpt. Sci. Technol.* 37 (2019) 764–776. doi:10.1177/0263617418810932.
- [111] M.C. Brelle, J.C. McNulty, J.Z. Zhang, C.L. Torres-Martinez, R.K. Mehra, Synthesis and characterization of Cu<sub>x</sub>S nanoparticles. Nature of the infrared band and charge-carrier dynamics, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 101–117. doi:10.1351/pac200072010101.
- [112] Q. Tian, J. Hu, Y. Zhu, R. Zou, Z. Chen, S. Yang, R. Li, Q. Su, Y. Han, X. Liu, Sub-10 nm Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Cu<sub>2-x</sub>S Core–Shell Nanoparticles for Dual-Modal Imaging and Photothermal Therapy, (2013) 8571–8577. doi:dx.doi.org/10.1021/ja4013497.
- [113] S. V Bagul, S.D. Chavhan, R. Sharma, Growth and characterization of Cu<sub>x</sub>S(x = ¼ 1.0, 1.76, and 2.0) thin films grown by solution growth technique (SGT), 68 (2007) 1623–1629. doi:10.1016/j.jpccs.2007.03.053.
- [114] L. Reijnen, B. Meester, A. Goossens, J. Schoonman, Nanoporous TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>1.8</sub>S heterojunctions for solar energy conversion, *Mater. Sci. Eng. C.* 19 (2002) 311–314. doi:10.1016/S0928-4931(01)00406-4.
- [115] H.M. Pathan, J.D. Desai, C.D. Lokhande, Modified chemical deposition and physico-chemical properties of copper sulphide (Cu<sub>2</sub>S) thin films, *Appl. Surf. Sci.* 202 (2002) 47–56. doi:10.1016/S0169-4332(02)00843-7.
- [116] S.S. Kalanur, H. Seo, Synthesis of Cu<sub>x</sub>S Thin Films with Tunable Localized Surface

- Plasmon Resonances, *ChemistrySelect*. 3 (2018) 5920–5926. doi:10.1002/slct.201800441.
- [117] Z. Yang, S. Zhang, X. Zheng, Y. Fu, J. Zheng, Controllable synthesis of copper sulfide for nonenzymatic hydrazine sensing, *Sensors Actuators, B Chem.* 255 (2018) 2643–2651. doi:10.1016/j.snb.2017.09.075.
- [118] K. Chen, D. Xue, Chemoaffinity-mediated crystallization of Cu<sub>2</sub>O: A reaction effect on crystal growth and anode property, *CrystEngComm*. 15 (2013) 1739–1746. doi:10.1039/c2ce26500a.
- [119] G. Cheng, S. Xie, B. Lan, X. Zheng, F. Ye, M. Sun, X. Lu, L. Yu, Phase controllable synthesis of three-dimensional star-like MnO<sub>2</sub> hierarchical architectures as highly efficient and stable oxygen reduction electrocatalysts, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 16462–16468. doi:10.1039/c6ta04530h.
- [120] Q. Wang, T. Li, P. Xie, J. Ma, MgO nanolayering of Cu<sub>2</sub>O semiconductors enhances photoreactivity: Superoxide radicals boost, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2648–2657. doi:10.1016/j.jece.2017.05.023.
- [121] H.T. Boey, W.L. Tan, N.H.H. Abu Bakar, M. Abu Bakar, J. Ismail, Formation and Morphology of Colloidal Chitosan-Stabilized Copper Sulfides, *J. Phys. Sci.* 18 (2007) 87–101.
- [122] A.E.O. Fisher, D.P. Naughton, Copper(II) complex of the chelating agent EDTA bis(tyrosine), *J. Struct. Chem.* 47 (2006) 87–90. doi:10.1007/s10947-006-0270-3.
- [123] P. Lianos, J.K. Thomas, Small CdS particles in inverted micelles, *J. Colloid Interface Sci.* 117 (1987) 505–512. doi:10.1016/0021-9797(87)90411-5.
- [124] Y.C. Zhang, T. Qiao, X.Y. Hu, A simple hydrothermal route to nanocrystalline CuS, *J. Cryst. Growth*. 268 (2004) 64–70. doi:10.1016/j.jcrysgro.2004.04.118.
- [125] G. Shen, D. Chen, K. Tang, X. Liu, L. Huang, Y. Qian, General synthesis of metal sulfides nanocrystallines via a simple polyol route, *J. Solid State Chem.* 173 (2003) 232–235. doi:10.1016/S0022-4596(03)00031-8.
- [126] Q. Wang, Z. Xu, H. Yin, Q. Nie, Fabrication of transition metal sulfides nanocrystallites via an ethylenediamine-assisted route, *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 73–77. doi:10.1016/j.matchemphys.2004.10.003.
- [127] A. Jagminas, G. Niaura, A. Judžentienė, R. Juškėnas, Spectroscopic evidence of a novel array ac fabrication within the alumina template pores from acidic Cu(II)-thiourea solution, *Appl. Surf. Sci.* 239 (2004) 72–78. doi:10.1016/j.apsusc.2004.04.040.
- [128] S. Hussian, S.A. Patil, A.A. Memon, D. Vikraman, B.A. Naqvi, S.H. Jeong, H.-S. Kim,

- H.-S. Kim, J. Jung, CuS/WS<sub>2</sub> and CuS/MoS<sub>2</sub> heterostructures for high performance counter electrodes in dye-sensitized solar cells, *Sol. Energy*. 171 (2018) 122–129. doi:<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.05.074>.
- [129] R. Suja, D. Geetha, P. Ramesh, Preparation and characterization of CuS Nanomaterials by solvothermal method, *Int. J. Sci. Eng. Res.* 4 (2013). <http://www.ijser.org>.
- [130] L. Hmurcik, R.A. Serway, Heat-treatment studies on thin-film CdS/Cu<sub>x</sub>S solar cells, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 9073–9079. doi:10.1063/1.330418.
- [131] B. Ingham, M.F. Toney, X-ray diffraction for characterizing metallic films, *Met. Film. Electron. Opt. Magn. Appl. Struct. Process. Prop.* (2013) 3–38. doi:10.1533/9780857096296.1.3.
- [132] D. Flak, A. Braun, B.S. Mun, J.B. Park, M. Parlinska-Wojtan, T. Grauleb, M. Rekas, Spectroscopic assessment of the role of hydrogen on surface defects, on the electronic structure and transport properties of TiO<sub>2</sub>, ZnO and SnO<sub>2</sub> nanoparticles, (2014). doi:10.1016/j.ultsonch.2014.04.018.
- [133] K. Chen, S. Song, D. Xue, Faceted Cu<sub>2</sub>O structures with enhanced Li-ion battery anode performances, *CrystEngComm*. 17 (2015) 2110–2117. doi:10.1039/c4ce02340d.
- [134] B. Ipek, M.J. Wulfers, H. Kim, F. Göttl, I. Hermans, J.P. Smith, K.S. Booksh, C.M. Brown, R.F. Lobo, Formation of [Cu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub><sup>+</sup> and [Cu<sub>2</sub>O]<sub>2</sub><sup>+</sup> toward C-H Bond Activation in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-39, *ACS Catal.* 7 (2017) 4291–4303. doi:10.1021/acscatal.6b03005.
- [135] D.E. Mihaiescu, A.M. Grumezescu, P.C. Balaure, D.E. Mogosanu, V. Traistaru, Biointerface research in applied chemistry release profile, 5837 (2011) 191–195.
- [136] E. Skwarek, O. Goncharuk, D. Sternik, W. Janusz, K. Gdula, V.M. Gun'ko, Synthesis, Structural, and Adsorption Properties and Thermal Stability of Nanohydroxyapatite/Polysaccharide Composites, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017). doi:10.1186/s11671-017-1911-5.
- [137] Y. Yao, N. Nijem, J. Li, Y.J. Chabal, D.C. Langreth, T. Thonhauser, Analyzing the frequency shift of physisorbed CO<sub>2</sub> in metal organic framework materials, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 85 (2012) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.85.064302.
- [138] Z. Pap, V. Danciu, Z. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombi, K. Mogyorósi, The influence of rapid heat treatment in still air on the photocatalytic activity of titania photocatalysts for phenol and monuron degradation, *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 461–470. doi:10.1016/j.apcatb.2010.10.017.
- [139] T. Mudalige, H. Qu, D. Van Haute, S.M. Ansar, A. Paredes, T. Ingle, Characterization

- of Nanomaterials: Tools and Challenges, *Nanomater. Food Appl.* (2018) 313–353. doi:10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7.
- [140] G. Wang, R. van den Berg, C. de Mello Donega, K.P. de Jong, P.E. de Jongh, Silica-supported Cu<sub>2</sub>O nanoparticles with tunable size for sustainable hydrogen generation, *Appl. Catal. B Environ.* 192 (2016) 199–207. doi:10.1016/j.apcatb.2016.03.044.
- [141] E. Hutter, J.H. Fendler, Exploitation of localized surface plasmon resonance, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1685–1706. doi:10.1002/adma.200400271.
- [142] W. van der Stam, A.C. Berends, C. de Mello Donega, Prospects of Colloidal Copper Chalcogenide Nanocrystals, *ChemPhysChem.* 17 (2016) 552–552. doi:10.1002/cphc.201600094.
- [143] G. Kavoulakis, Y.C. Chang, G. Baym, Fine structure of excitons in O, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 55 (1997) 7593–7599. doi:10.1103/PhysRevB.55.7593.
- [144] T. Kazimierczuk, D. Fröhlich, S. Scheel, H. Stolz, M. Bayer, Giant Rydberg excitons in the copper oxide Cu<sub>2</sub>O, *Nature.* 514 (2014) 343–347. doi:10.1038/nature13832.
- [145] K. Borgohain, N. Murase, S. Mahamuni, Synthesis and properties of Cu<sub>2</sub>O quantum particles, *J. Appl. Phys.* 92 (2002) 1292–1297. doi:10.1063/1.1491020.
- [146] F. Moncada, L. Pedraza-González, J. Charry, M.T. Márcio, A. Reyes, Covalent bonds in positron dihalides, *Chem. Sci.* 11 (2020) 44–52. doi:10.1039/c9sc04433g.
- [147] A. Kusior, P. Jelen, J. Mazurkow, P. Nieroda, M. Radecka, Synthesis of anisotropic Cu<sub>2</sub>-xS-based nanostructures by thermal oxidation, *J. Therm. Anal. Calorim.* 138 (2019) 4321–4329. doi:10.1007/s10973-019-08622-w.
- [148] L. Sinatra, A.P. Lagrow, W. Peng, A.R. Kirmani, A. Amassian, H. Idriss, O.M. Bakr, A Au/Cu<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub> system for photo-catalytic hydrogen production. A pn-junction effect or a simple case of in situ reduction?, *J. Catal.* 322 (2015) 109–117. doi:10.1016/j.jcat.2014.11.012.
- [149] T. Hurma, S. Kose, XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film, *Optik (Stuttg).* 127 (2016) 6000–6006. doi:10.1016/j.ijleo.2016.04.019.
- [150] S.N.R. Inturi, T. Boningari, M. Suidan, P.G. Smirniotis, Visible-light-induced photodegradation of gas phase acetonitrile using aerosol-made transition metal (V, Cr, Fe, Co, Mn, Mo, Ni, Cu, Y, Ce, and Zr) doped TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 333–342. doi:10.1016/j.apcatb.2013.07.032.
- [151] P. Pascariu, M. Homocianu, C. Cojocar, P. Samoila, A. Airinei, M. Suche, Preparation of La doped ZnO ceramic nanostructures by electrospinning–calcination method: Effect of La<sup>3+</sup> doping on optical and photocatalytic properties, *Appl. Surf. Sci.* 476 (2019) 16–

27. doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.077.

- [152] Z. Wan, M. Hu, B. Hu, T. Yan, K. Wang, X. Wang, Vacancy induced photocatalytic activity of La doped In(OH)<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> reduction with water vapor, *Catal. Sci. Technol.* 10 (2020) 2893–2904. doi:10.1039/d0cy00029a.