



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

TDK dolgozat

Fotokatalitikus mag-héj nanokompozitok

Kéri Orsolya

Vegyéssz mérnök, analitikai és szerkezetvizsgáló szakirány
Msc. II. évf.

Témavezető: Dr. Szilágyi Imre Miklós

Tudományos munkatárs
BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék
MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport

2015

TARTALOMJEGYZÉK

Rövidítésjegyzék.....	4
1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi áttekintés.....	7
2.1. Fotokatalízis	7
2.2. Kristályos és amorf TiO ₂	8
2.3. TiO ₂ -ot tartalmazó fotokatalitikus kompozitok.....	8
2.4. Emulziós polimerizáció	10
2.5. Szol-gél módszer.....	12
2.6. Atomi rétegleválasztás (ALD).....	13
3. Kísérleti rész	16
3.1. Kísérleti terv.....	16
3.2. Nanoszemcsék előállítása.....	16
3.2.1. Stöber szilika	16
3.2.2. Poli(metil-metakrilát)	17
3.3. Amorf és kristályos TiO ₂ réteg leválasztása	17
3.4. Atomi rétegleválasztás a SiO ₂ és PMMA nanoszemcsékre	17
3.5. TiO ₂ leválasztás szol-gél módszerrel a SiO ₂ és PMMA nanoszemcsékre	18
3.6. Infravörös spektroszkópia (FT-IR).....	19
3.7. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) mérés, energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDX)	19
3.8. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) mérés	20
3.9. Röntgendiffrakciós (XRD) mérés	20
3.10. Fotokatalízis	20
4. Eredmények és kiértékelések	22
4.1. Nanoszemcsék SEM vizsgálata	22
4.2. Nanoszemcsék TEM vizsgálata	23
4.3. Nanoszemcsék FT-IR vizsgálata	24
4.4. Amorf és kristályos TiO ₂ réteg vizsgálata XRD-vel.....	26
4.5. Kompozit minták SEM-EDX vizsgálata	27
4.6. Kompozit minták XRD vizsgálata	28

4.7. Kompozit minták TEM vizsgálata	30
4.8. Kompozit minták FT-IR vizsgálata	34
4.9. Szol-gél minták XRD vizsgálata	36
4.10. Szol-gél minták TEM vizsgálata.....	36
4.11. Szol-gél minták SEM-EDX vizsgálata.....	38
4.12. Az előállított minták fotokatalitikus tulajdonságai	38
4.13. Az ALD-vel előállított amorf TiO ₂ fotokatalitikus hatása	41
5. Összefoglalás.....	42
6. Köszönetnyilvánítás	44
Irodalomjegyzék	45
Ábrajegyzék	49

Rövidítésjegyzék

ALD	Atomi réteg leválasztás
BME	Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
CMC	Kritikus micellaképződési koncentráció
CVD	Kémiai gőzfázisú leválasztás
EDX	Energiadiszperzív röntgenspektrometria
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
MTA-EK-MFA	Magyar Tudományos Akadémia – Energiatudományi Kutatóközpont – Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
MTA-TTK-AKI	Magyar Tudományos Akadémia – Természettudományi Kutatóközpont – Anyag- és Környezetkémiai Kutatóintézet
PECVD	Plazma-támogatott kémiai gőzfázisú leválasztás
PMMA	Poli(metil-metakrilát)
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
TEOS	Tetraetoxi-szilán
TTIP	Titán-izopropoxid
XRD	Röntgendiffrakció

1. Bevezetés

A fotokatalizátorok számos területen felhasználhatóak, többek között vízfertőtlenítésre, szerves szennyezők oxidálására, öntisztuló bevonatok előállítására napenergia alkalmazásával. A kristályos titán-dioxid egy fontos és széles körben alkalmazott fotokatalizátor, azonban közismert róla, hogy amorf formában nincsen fotokatalitikus aktivitása, csak kristályos anyagként. Nemrég azonban azt találták, hogy az atomi rétegleválasztással (ALD) előállított amorf TiO_2 mégis mutathat valamennyi aktivitást [1]. Az atomi rétegleválasztás során az egymást követő felület-kontrollált reakcióknak köszönhetően a vékonyfilm növesztése gázfázisból nanométer pontossággal lehetséges.

A munkám során ALD-vel nanoszemcsékre leválasztott amorf és kristályos TiO_2 fotokatalitikus tulajdonságait tanulmányoztam. Referenciaként a TiO_2 mellett ALD-vel előállított fotokatalitikusan nem aktív, amorf Al_2O_3 és fotokatalitikusan aktív, kristályos ZnO bevonatot is vizsgáltam, valamint szol-gél módszerrel leválasztott TiO_2 -ot is. A hordozó nanoszemcsék kiválasztásánál az elsődleges szempont az volt, hogy ne legyenek hatással a TiO_2 aktivitására, ne jöjjön létre a fényindukált töltések (e^- és h^+) szétválása a hordozó és a leválasztott rétegek között. Az első vizsgálatokhoz, amelyekben csak azt tanulmányoztam, hogy a leválasztott réteg amorf-e vagy kristályos, Si egykristály lemezt használtam hordozóként. A későbbi méréseknél viszont, ahol már a fotokatalitikus aktivitást is vizsgáltam, meghatározó volt a hordozó kiválasztása. A TiO_2 rétegek SiO_2 és PMMA (poli-(metil-metakrilát)) nanoszemcsékre lettek leválasztva. Az általam használt rétegleválasztási módszernél a SiO_2 és a polimer csak mint hordozó funkcionál, a kialakuló film szerkezetét nem befolyásolja és a fotokatalitikus aktivitást sem a várakozások szerint.

A Stöber szilika szemcsék bázis katalizált hidrolízissel állítottuk elő tetraetoxiszilánból, míg a PMMA szemcsék emulziós polimerizációval szintetizáltuk metil-metakrilátból. A TiO_2 ALD-vel történő leválasztása a SiO_2 -ra $80\text{ }^\circ\text{C}$ és $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on, a PMMA-ra $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on történt (a PMMA üvegesedési hőmérséklete $110\text{ }^\circ\text{C}$) titán-izopropoxid ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) és víz prekursorokból. A SiO_2 nanoszemcsékre az Al_2O_3 trimetil-alumínium [$\text{Al}(\text{CH}_3)_3$] és víz, a ZnO pedig dietil-cink [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2$] és víz prekursorokból lett leválasztva $80\text{ }^\circ\text{C}$ és $250\text{ }^\circ\text{C}$ -on is. A szol-gél módszerrel előállított TiO_2 tetra-n-butil-ortotitanát [$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$] és etanol prekursorokból lett leválasztva a SiO_2 és PMMA nanoszemcsékre. Mind a tiszta SiO_2 és PMMA, mind a belőlük kapott mag-héj szerkezetű

nanokompozitokat megvizsgáltam SEM-EDX, TEM, FT-IR és XRD módszerekkel. Végül a PMMA, SiO₂, PMMA/TiO₂, SiO₂/TiO₂, SiO₂/Al₂O₃, SiO₂/ZnO szemcsék fotokatalitikus aktivitását mértem meg, hogy eldönthessem, hogy az ALD-vel előállított amorf TiO₂-nak milyenek a fotokatalitikus tulajdonságai a kristályos TiO₂, illetve a referencia ZnO és Al₂O₃ rétegekhez képest. A fotokatalitikus reakciókat metil-narancs festék bomlásán keresztül vizsgáltam vizes közegben, amit UV-Vis spektrométerrel követtem nyomon.

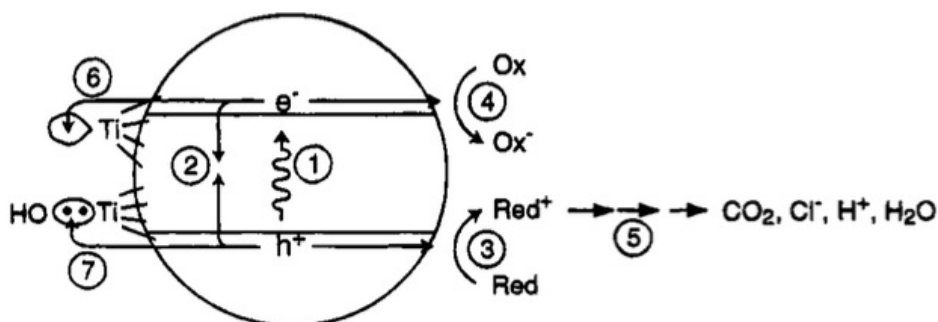
2. Irodalmi áttekintés

Mivel a munkám során TiO_2 -ot tartalmazó nanokompozitok előállításával és azoknak fotokatalitikus tulajdonságaival foglalkoztam, az irodalmi áttekintést a fotokatalízis általános ismertetésével kezdem, és azon belül foglalkozok a kristályos és amorf TiO_2 tulajdonságaival. A hordozó PMMA szemcsék előállítása emulziós polimerizációval történt, a SiO_2 szemcséké pedig szol-gél módszerrel, ezért ezeket röviden összefoglalom. A szol-gél módszer bemutatása azért is fontos, mert TiO_2 leválasztására is alkalmaztam. A TiO_2 növesztését atomi rétegleválasztással is elvégeztem, ezzel a módszerrel Al_2O_3 és ZnO rétegeket is előállítottam, így végül ezt tárgyalom.

2.1. Fotokatalízis

Már régóta foglalkoznak azzal, hogy a napfény energiáját hogyan lehet hatékonyan elektromos vagy kémiai energiává alakítani [2]. A fotokatalízis a fotokémiai reakciók felgyorsítását jelenti katalizátor jelenlétében.

Az elmúlt években jelentősen megnőtt az érdeklődés a félvezető-oxid fotokatalizátorok iránt (pl. WO_3 , ZnO , TiO_2), számos területen alkalmazzák őket. Az alábbi mechanizmus is ezeknek a működését írja le [3].



1. ábra: Fotokatalízis [3]

A fotokatalízis során a fotokatalizátor elnyeli a napfényből vagy mesterséges fényforrásból származó UV sugárzást (1. ábra). Amikor egy foton energiája eléri vagy meghaladja a tiltott sáv energiáját elnyelődik, és egy elektron (e^-) lép át a vegyértéksávból a vezetési sávba (1) egy lyukat hagyva maga mögött (h^+). Ez az elektron-lyuk pár képes

rekombinálódásra (2), ami közben a felesleges energiát le tudják adni pl. hőként vagy foton kibocsátásával. Egy másik lehetőség, hogy reagálnak a félvezető felületén adszorbeálódott elektron donor (3) vagy akceptor (4) anyagokkal. Az elektronok és lyukak a katalizátor felületén közvetlenül elreagálhatnak más vegyületekkel vagy vízzel reagálva $\bullet\text{OH}$ vagy $\bullet\text{O}_2^-$ is létrejöhet, amik további reakciókba léphetnek más molekulákkal (5). Ezzel párhuzamosan a vezetési sávban levő elektronok egy felületi szabad kötésen (6), a vegyérték sávban levő lyukak pedig egy felületi hidroxil-csoporton (7) csapdázódhatnak [3].

2.2. Kristályos és amorf TiO_2

A félvezető-oxid fotokatalizátorok elsődleges fókuszpontjában a TiO_2 található. A kristályos TiO_2 fotokatalitikus aktivitásával azóta foglalkoznak, mióta felfedezték a TiO_2 elektródokon való vízbontást. Azért a TiO_2 a legelterjedtebb félvezető-oxid fotokatalizátor, mert annak a vegyértéksáv és tiltott sáv energia szintjei a legmegfelelőbbek a vízbontáshoz, a WO_3 például csak a vízbontás egyik félfolyamatának katalizálására képes. A TiO_2 három módosulatban fordul elő: rutil, anatáz és brookit. Ezek közül az anatáznak a legjobb a fotokatalitikus hatása. A TiO_2 hátránya, hogy csak az UV tartományban nyel el.

A TiO_2 -ot sokféle környezeti problémánál alkalmazzák: felhasználják víz és levegő tisztítására, baktériumok és vírusok elpusztítására, olajszennyezések eltávolítására [4][5]. A TiO_2 -ot előszeretettel használják fel egyéb ipari alkalmazásokban is (pl. kozmetikai ipar, festékipar, gyógyszergyártás), köszönhetően fizikai és kémiai stabilitásának, alacsony árának, korrózióval szembeni ellenállóképességének és annak, hogy nem toxikus [6].

Az amorf TiO_2 -ot nem tartják fotokatalitikusan aktívnak. Az amorf anyagok rácsában számos hibahely található, amik rekombinációs centrumként funkcionálnak a fotokatalízis során, és rontják a reakció hatásfokát [7].

2.3. TiO_2 -ot tartalmazó fotokatalitikus kompozitok

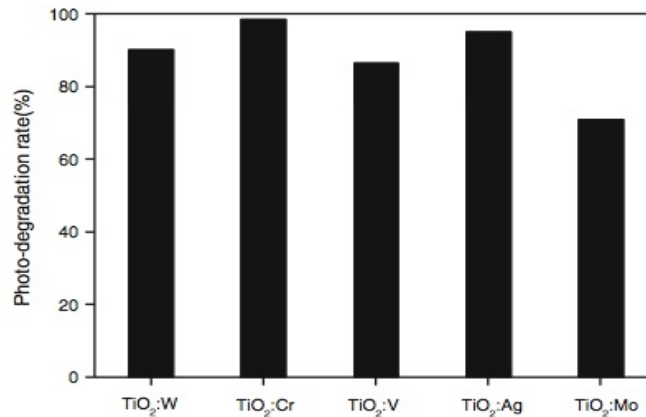
A kristályos TiO_2 fotokatalitikus aktivitása növelhető, ha heteroatommal (pl. C, N, F, S) adalékolják, mert úgy az abszorpciós sáv a látható fény tartományába eltolható. A kémiai állapota és elhelyezkedése az adaléknak a kompozitban meghatározó a tulajdonságok szempontjából. Az is bizonyított, hogy más félvezető-oxid jelenléte a TiO_2 mellett növelheti

az aktivitást, pl. töltésszétválás segítségével, és akár el is tolhatja a TiO_2 abszorpcióját az UV tartományból a látható tartományba is. A két vagy több félvezetőt tartalmazó hibrid katalizátoroknál a különböző elektronszerkezetek kombinálódása segítheti a fotokatalitikus folyamatokat [8][9]. Emellett a TiO_2 adalékolható még nemesfémekkel, ami a töltésszétválás miatt javítja a fotokatalitikus aktivitást, vagy festék molekulákkal, amik érzékenyítik látható fényre, és esetleg töltésszétválás is előfordulhat közöttük és a TiO_2 között.

Annak ellenére, hogy az amorf anyagok általában fotokatalitikusan inaktívak, történt néhány próbálkozás amorf TiO_2 -ot tartalmazó fotokatalitikus kompozitok előállítására, mivel azoknak az előállítása gyakran olcsóbban megvalósítható. Az egyik ilyen amorf TiO_2 előállítására alkalmazott módszer a kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD). Ennek során amorf TiO_2 -t pórusos hordozóra választottak le TiCl_4 és víz prekursorokból [10]. Az előállított minta baktériumokra gyakorolt hatását vizsgálták UV fényben, és azt tapasztalták, hogy fotokatalitikusan aktív a kompozit, de itt nem magyarázták meg, hogy ez minek köszönhető.

Alkalmaztak amorf TiO_2 előállítására plazma-támogatott kémiai gőzfázisú (PECVD) leválasztást is. Ennél a módszernél titán-izopropoxid és oxigén prekursorokból állították elő az amorf TiO_2 -ot [11]. A módszerrel egybefüggő $\text{TiO}_x\text{:OH}$ filmet alakítottak ki. Ennek a rétegnek a fotokatalitikus aktivitását metilén-kék festék elszíntelenítésével követték nyomon. Úgy gondolták, hogy az előállított amorf TiO_2 fotokatalitikusan aktív, viszont ezt nagyrészen a kialakuló porózus szerkezetnek tulajdonították. Abban az esetben, mikor hőkezelték a felületet és ennek köszönhetően nagyobb sűrűségű, nem annyira porózus szerkezet alakult ki, csökkent a fotokatalitikus aktivitás.

Amorf TiO_2 -ból és félvezető-oxidokból álló kompozitot állítottak már elő magnetron porlasztással is [12]. Az amorf TiO_2 filmet különböző fémek oxidjait tartalmazó üveg szubsztrátra választották le. A fotokatalitikus aktivitást itt is metilén-kék festék degradációjával figyelték meg. A W-, Cr-, V-, Ag- és Mo-oxidokkal együtt előállított katalizátoroknál nagyobb fotokatalitikus aktivitást mértek (2. ábra), mint a Zr-, Sn-, Sb-, Cu-, Ta-, Fe- és Ni-oxidjaival adagolt és a tiszta amorf TiO_2 esetén. Az aktivitást növekedését a tiltott sávban létrejövő új energiaszintek megjelenésével magyarázták.



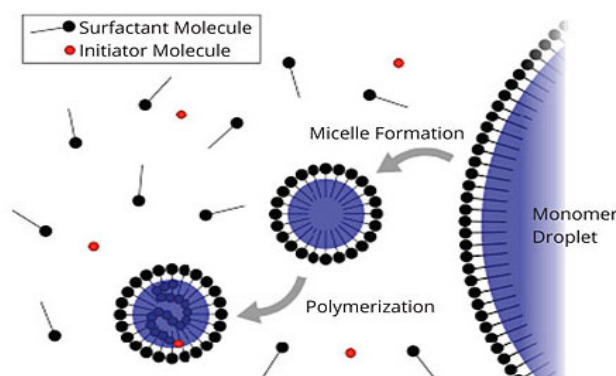
2. ábra: Fotodegradáció aránya különböző fém-oxidokkal adalékolt amorf TiO₂-nál [12]

Emellett szol-gél módszerrel előállított amorf TiO₂-ot tartalmazó kompozitok (pl. TiO₂/SiO₂ és TiO₂/Al₂O₃) esetén is nőtt a fotokatalitikus aktivitás. A szol-gél módszerrel előállított kompozitok ötvözik a TiO₂ jó aktivitását és a SiO₂, Al₂O₃ jó adszorpciós képességeit. Az így előállított katalizátorokkal erősebb fotodegradáció volt elérhető [13][14][15].

Az itt említett példánál egyik esetben sem az amorf TiO₂ volt önmagában fotokatalitikusan aktív. Egyes esetekben a kialakuló pórusos szerkezet okozta az aktivitást, máshol az új energiaszintek kialakulása.

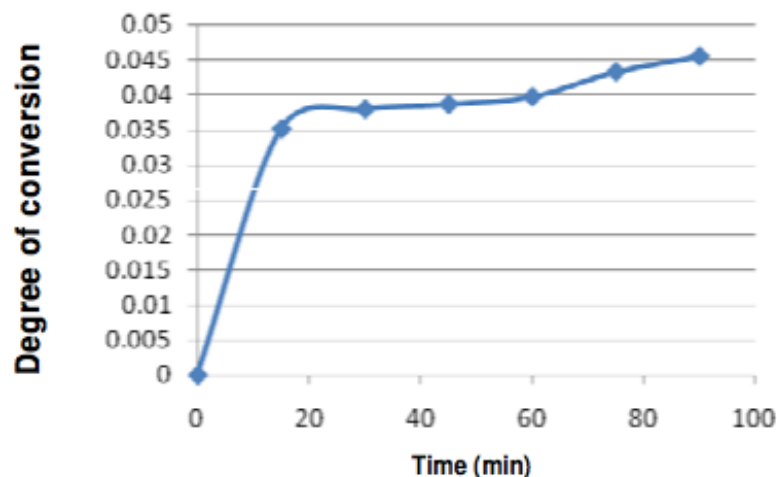
2.4. Emulziós polimerizáció

A vizes alapú polimerizációs eljárások, mint az emulziós polimerizáció nagyon elterjedtek az ipari eljárásokban, mivel környezetbarátak, könnyű elvezetni a reakció során keletkező hőt és egy könnyen kezelhető, kis viszkozitású oldatot kapunk a végén.



3. ábra: Emulziós polimerizáció [16]

Az emulziós polimerizáció a gyökös polimerizációk egyik fajtája. Általában a kiindulási emulzió a monomert, vizet, felületaktív anyagot és vízdoldható iniciátort tartalmazza. Ezek többnyire olaj a vízben típusú emulziók, ahol az olaj a monomer [17]. A felületaktív anyagból, ha a kritikus micellaképződési koncentrációt (CMC) eléri a mennyisége, micellák képződnek. A monomerek egy része képes ezekbe belépni (3. ábra). A polimerizáció során első lépésben elszaporodnak a szabad gyökök az iniciátornak köszönhetően, és ezek reagálnak a monomerrel. Ez a hidrofobicitás növekedéséhez vezet, és így már a molekulák belépnek a micellák belsejébe, és ott tovább reagálnak a már bent lévő monomerekkel. Így a nukleáció a micellák belsejében indul meg [18]. A kialakuló részecskék fokozatosan növekednek, és azok a micellák, amelyeknek nincs a belsejében részecske, feloszlanak, hogy több helyet biztosítsanak. Egy bizonyos méret fölött már nem tudnak tovább növekedni a micellák, így ez szabja meg, hogy meddig tart a láncnövekedés.



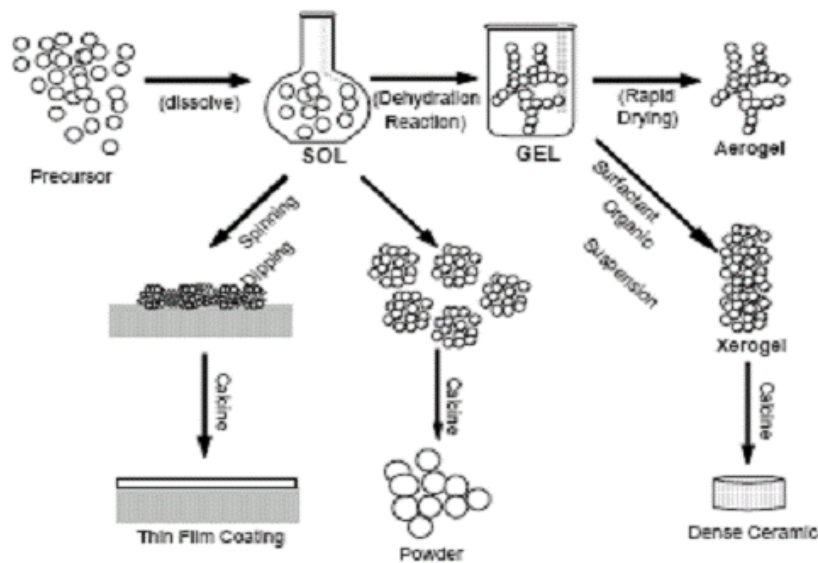
4. ábra: Polimerizáció konverziós foka (monomer: metil-metakrilát, felületaktív anyag: nátrium-sztearát, iniciátor: kálium-perszulfát, hőmérséklet: 70 °C, kevertetés: 700-750 rpm, nitrogén atmoszféra) [18]

A keletkező polimer részecskék száma függ a felületaktív anyag és iniciátor arányától az emulzióban, ezek közül is elsősorban a felületaktív anyag koncentrációja határozza meg a polimerizációt. Az emulzió összetétele és a nukleáció ideje meghatározza a kialakuló részecskék méretét és alakját, ami pedig befolyásolja a reológiai és egyéb tulajdonságokat. Ezzel a módszerrel viszonylag szűk méreteloszlási tartomány érhető el az előállított szemcséknél.

2.5. Szol-gél módszer

A szol-gél módszer egy gyakran alkalmazott nedves kémiai technológia. A módszer olcsó, és alacsony hőmérsékleten is jól kontrollálhatóak a kialakuló anyag tulajdonságai. Kiváló eljárás szerves polimerek, szemcsék kialakítására, és szerves-szerves hibrid anyagok előállítására. Jó homogenitás és tisztaság érhető el a szintézisek során, könnyen befolyásolható az anyag mérete és formája. A szol-gél módszernek egyre növekvő szerepe van új fotokatalizátorok előállításában, kémiai szenzorok, membránok, szilárd fázisú elektrokémiai eszközök gyártásában [19].

Prekurzorként általában fém-alkoxidokat (R-O-M) és fém-kloridokat alkalmaznak, amelyek változatos hidrolízis és polikondenzációs lépéseken mennek át. A módszer általában sav-katalizált.



5. ábra: Szol-gél módszer [20]

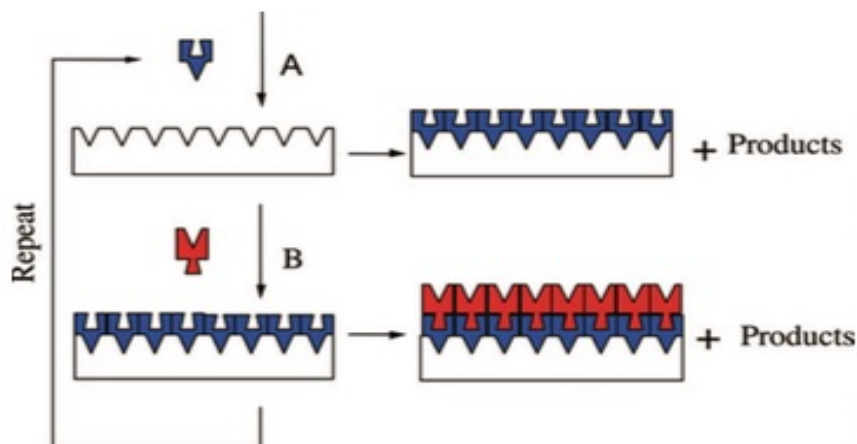
Már a prekurzor szolból (5. ábra) is lehet nanoszemcséket tartalmazó filmeket készíteni forgatásos vagy mártásos bevonással, cseppentéssel (ún. spin, dip és drop coating). A szolt ha önmagában kiszárítjuk, nanoszemcsék állíthatók elő. A fém-oxid részecskék kialakulásához szükséges a fém centrumok összekapcsolódása oxo- (M-O-M) vagy hidroxó-hidakon (M-OH-M) keresztül. Ezt követően a szol átalakulhat egy géles állapotba, amiben folyadék és szilárd fázis is található. A gél ezután meg kell szárítani, ami a gél összehúzódásához és besűrűsödéséhez vezet. Ez a lépés nagyban meghatározza a

végző soron kialakuló mikroszerkezetet. A szárítás sebességétől is függ a kialakuló szerkezet, ha gyorsan szárítjuk ki, akkor aerogélhez jutunk. Lassabb szárítással először xerogélhez lehet jutni, amiből tömör kerámiák alakíthatóak ki. Bizonyos esetekben szükség lehet hőkezelésre is a további polikondenzáció eléréséhez és az anyag mechanikai tulajdonságainak javításához.

A szol-gél módszert gyakran alkalmazzák SiO_2 és TiO_2 szemcsék, filmek és az ezt a két oxidot tartalmazó kompozitok előállítására [15]. Mivel a szol-gél módszer általában viszonylag alacsony hőmérsékletű, végeztek leválasztásokat polimerekre [21].

2.6. Atomi rétegleválasztás (ALD)

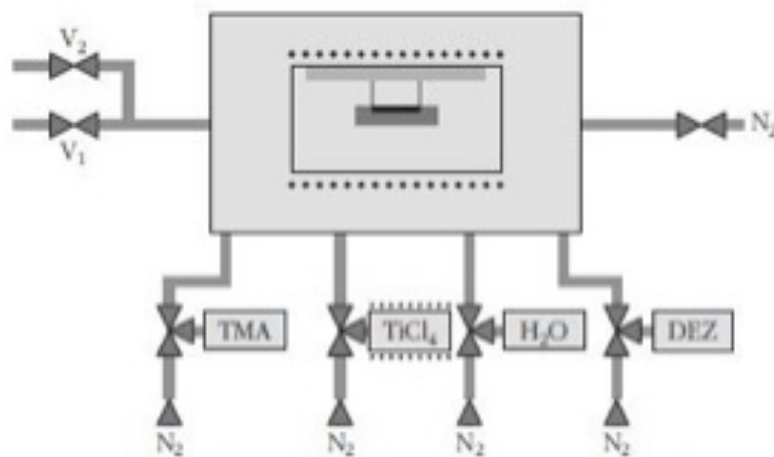
A félvezetőiparban lejátszódó folyamatos miniatürizálás miatt egyre inkább szükség van arra, hogy a leválasztott rétegek vastagsága nanométer pontossággal kontrollálható legyen. Arra is szükség van, hogy nagyon különböző és változatos szubsztrátok egyenletesen legyenek bevonhatóak az adott réteggel. Az atomi rétegleválasztás a félvezető iparban és egyéb területeken egyre inkább terjedő módszer, mivel vele a fent említett elvárások nanométeres pontossággal és erősen nanostrukturált felületen teljesíthetőek. Az ALD egy olyan gázfázisból történő kémiai rétegépítésre alkalmas módszer, mely váltakozó felületi reakciók sorozatából áll és ezek során a film atomi rétegenként épül fel. Az illékony reagensek, prekursorok egymást váltva pulzusszerűen kerülnek a reaktortérbe, kemisorbeálódnak a hordozó felületén, és reakcióba lépnek egymással [22][23].



6. ábra: ALD ciklus vázlatosan[24]

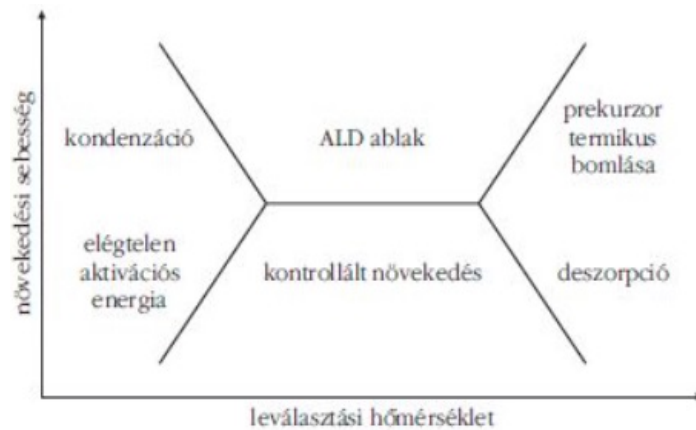
A folyamat négy jól elkülönített lépésből áll (6. ábra), ezek egymás után ciklikusan következnek. Az első lépésben a gáz/gőz halmazállapotú prekursor belép a vákuumtérbe, kemisorbeálódik a hordozó felületén (a felületen levő funkciós csoporttal való reakció lejátszódik). Ezután a reaktor öblítődik az inert gázzal, így az el nem reagált anyagok vagy reakciótermékek eltávolíthatók. A felületen kötődött prekuzorral a következő lépésben beengedett reagens reakcióba lép, ami után újabb öbítés történik a nem reagált anyagok és melléktermékek eltávolítására.

A leválasztás felület-kontrollált, mivel a felület funkciós csoportja és az adszorbeátum között erős kémiai kötés alakul ki. Egy ciklus során elméletileg tehát egy atomi illetve molekuláris réteg épül fel.



7. ábra: ALD reaktor vázlatos elrendezése[22]

A leválasztás hőmérséklete alapvetően a prekursoroktól függ, viszont jellemzően egy adott hőmérséklet tartományba kell eszen, ez az ún. ALD ablak (8. ábra). A módszer egyik előnye, hogy akár szobahőmérsékleten is végbemehet a leválasztás. Ezzel elkerülhető a termikus bomlás, hőérzékeny anyagokra is ki lehet alakítani a réteget. A másik nagy előnye, hogy a réteg egyenletesen, kontrollált módon növeszhető. Ehhez nagyon fontos a jó beállítások megtalálása. A módszerrel lehetővé válik összetettebb nanométeres struktúrák, adalékolt félvezetők, többrétegű rendszerek kialakítására is.



8. ábra: Növekedési sebesség függése a hőmérséklettől az ALD során[22]

Atomi rétegleválasztást már számos különböző hordozón végeztek. Atomi rétegleválasztással előállíthatóak tiszta fém bevonatok (pl. W) oxidok felületén, leválaszthatóak különböző oxidok fémekre, más oxidokra vagy akár szerves hordozókra is (pl. Al_2O_3 leválasztás szén nanocsőre vagy grafénre) [23][25][26]. Mivel az ALD-vel alacsony hőmérsékleten is végezhetőek leválasztások, számos polimert is használtak már hordozóként (polietilén, poli-(vinil-klorid), poli-(metil-metakrilát), polipropilén) [24] és egyéb hordozókat is, amelyek hőérzékenyek (pl. lótusz levelet) [1]. Az ALD-t alkalmazták fotokatalizátorok előállításánál is, ilyenkor általában TiO_2 réteget választottak le [27][28].

3. Kísérleti rész

3.1. Kísérleti terv

A kísérleti tervet témavezetőmmel, Dr. Szilágyi Imre Miklóssal együtt dolgoztam ki. A munkámat a SiO₂ és PMMA részecskék előállításával kezdtem. A SiO₂ szemcsék előállítását Kócs Lenkével együtt végeztem el a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Kolloidkémiai csoportjában, a PMMA előállítását pedig Hári Józseffel és Kárpáti Leventével a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék Műanyag és Gumiipari Laboratóriumában. A kapott szemcséket XRD, FT-IR, SEM-EDX módszerekkel vizsgáltam a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék berendezéseivel.

A szemcsék előállítása után a leválasztások elvégzése volt a következő lépés. Az atomi rétegleválasztásokat az MTA-EK-MFA intézetében Baji Zsófiával végeztem el, míg a szol-gél módszerrel történő leválasztást Kócs Lenkével. A kompozit mintákat szintén megvizsgáltam XRD, FT-IR, SEM-EDX módszerekkel. Mind a csupasz, mind a kompozit szemcsékről készültek TEM felvételek Németh Péter segítségével az MTA-TTK-AKI intézetben. Végül a minták fotokatalitikus aktivitását vizsgáltam a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken, metil-narancs festék roncsolásának követésével. A mérések kiértékelését minden esetben én végeztem el.

3.2. Nanoszemcsék előállítása

3.2.1. Stöber szilika

A szintézis során tetraetoxi-szilán (TEOS) báziskatalizált hidrolízisével keletkeznek a SiO₂ részecskék etanolos közegben. A kialakuló részecske mérete a reakcióhoz használt ammóniaoldat mennyiségével szabályozható.

200 ml etanol és 12 ml 25%-os vizes ammóniaoldat elegyéhez 8 ml TEOS-t egy részletben adtam hozzá, majd összeöntés után szobahőmérsékleten 24 órán keresztül kevertetni kellett az oldatot. A felesleges ammóniaoldatot el kellett párologtani az oldatból. A szilárd szemcsékhez a szol kiszáritásával jutottam [29].

3.2.2. Poli(metil-metakrilát)

A PMMA szemcséket metil-metakrilátból emulziós polimerizáció segítségével állítottuk elő. A reakcióhoz a monomeren kívül emulgeátorra (nátrium-lauril-szulfát) és iniciátorra (kálium-peroxi-diszulfát) is van szükség.

A metil-metakrilátból 25,81 g-ot, vízből 180 g-ot, nátrium-lauril-szulfátból 0,18 g-ot és kálium-peroxi-diszulfátból szintén 0,18 g-ot mértem be gömblombikba. A reakciót nitrogén gáz bevezetése mellett kellett elvégezni folyamatos kevertetéssel 80 °C-os hőmérsékleten. A reakció végét a monomer szagának eltűnése jelezte. A polimer az oldat szobahőmérsékletre hűtése után 400 ml 1 M HCl oldat segítségével volt kicsapatható [30].

A polimert vízzel többször átmostam a felületaktív anyag (Na-lauril-szulfát) maradékának eltávolításához, majd centrifugáltam 3000 rpm-es fordulatszámon 10 percig. A vizet dekantálva leöntöttem és utána levegőn hagytam megszáradni a szemcséket.

3.3. Amorf és kristályos TiO₂ réteg leválasztása

Az MTA-EK-MFA Mikrotechnológiai Laboratóriumában egy Picosun SUNALE R-100 típusú atomi réteg leválasztó berendezésen végeztük el a filmnövesztést. Az ALD módszerrel végzett leválasztások során először a célom az volt, hogy megállapítsam milyen hőmérsékletig amorf a leválasztott TiO₂ réteg. Ehhez először kísérleteket végeztem 80 °C, 160 °C, 200 °C 250 °C és 300 °C-os hőmérsékleten végzett leválasztásokkal.

A felhasznált prekursorok titán-izopropoxid és víz voltak. Az ALD ciklusban az első prekuzor (TTIP) beengedése 0,1 s-ig történt, majd 3 s öblítés következett. Ezután a második reagens (víz) beengedése következett szintén 0,1 s-ig, és végül ismét egy 4 s-os öblítéssel ért véget a ciklus [31].

3.4. Atomi rétegleválasztás a SiO₂ és PMMA nanoszemcsékre

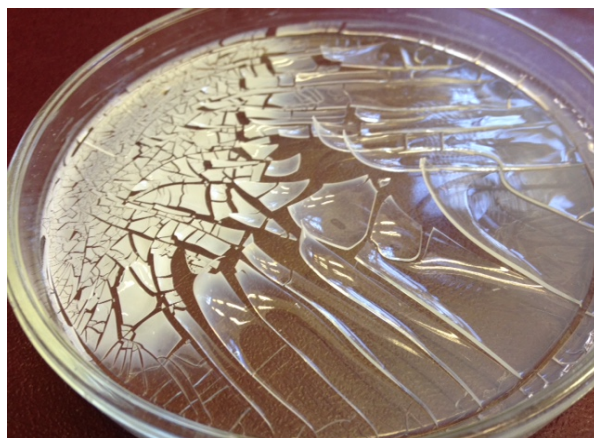
Miután megmértem, hogy milyen hőmérséklettől kristályos a leválasztott TiO₂, megtörtént a TiO₂ leválasztása a SiO₂ szemcsékre 80 °C és 300 °C-on. Mivel a PMMA 110 °C-os üvegesedési hőmérséklettel rendelkezik, arra csak 80 °C-on történt leválasztás, mert afölött már nem stabil a morfológiája és szerkezete. Az Al₂O₃ és ZnO csak a SiO₂ szemcsékre lett leválasztva 80 °C és 250 °C-os hőmérsékleten.

A TiO_2 titán-izopropoxid $[\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4]$ és víz, az Al_2O_3 trimetil-alumínium $[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]$ és víz, míg a ZnO dietil-cink $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2]$ és víz prekursorokból lett növesztve. Minden leválasztásnál az ALD ciklusban az első prekuzor beengedése 0,5 s-ig történt, majd 15 s öblítés következett. Ezután a második reagens beengedése következett szintén 0,5 s-ig, és végül ismét egy szintén 15 s-os öblítéssel ér véget a ciklus. A TiO_2 esetén 250 ciklusig tartott egy leválasztás, az Al_2O_3 és ZnO esetén pedig 100 ciklusig [31].

3.5. TiO_2 leválasztás szol-gél módszerrel a SiO_2 és PMMA nanoszemcsékre

Az elkészített hordozókra elvégeztem TiO_2 leválasztását szol-gél módszerrel is [15]. A későbbiekben a célom az ALD-vel leválasztott réteg vizsgálata lesz, ehhez jó összehasonlítási alapként szolgálnak a más módszerrel leválasztott vékonyrétegek.

A szol-gél módszerrel való leválasztást elvégeztem a PMMA és a SiO_2 szemcsékre is. Először a TiO_2 szolt kellett előállítani. 55,5 ml etanolt, 11,7 ml tetra-n-butil-ortotitánsavat, 0,7 ml 65 %-os salétromsavat és 0,5 ml ioncserélt (ún. MilliQ) vizet egy főzőpohárba kellett összeönteni. Az összeöntött oldatokat 2 órán keresztül, 60 °C-on kevertettük. A kapott TiO_2 szol 10-10 ml-éhez 50 mg PMMA-t és 50 mg SiO_2 -ot adtunk. A minták hozzáadása után az oldatokat 5 órán keresztül, 50 °C-os hőmérsékleten kevertettük. A kevertetés befejeztével Petri-csészébe töltöttük azokat és szabad levegőn hagytuk megszáradni (9. ábra).



9. ábra: A megszáradt $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ gél

3.6. Infravörös spektroszkópia (FT-IR)

Infravörös spektroszkópiánál a minta anyaga és infravörös hullámhossztartományba (780 nm - 300 μm) eső elektromágneses sugárzás kölcsönhatását vizsgáljuk. Az infravörös spektrumon a molekula rezgési és forgási átmeneteire jellemző elnyelési sávok láthatóak. Egy N atomból álló molekulának 3N-6 (lineáris molekula esetében 3N-5) normálrezgése van. A normálrezgéseknél az atomok azonos fázisban és frekvenciával rezegnek, csak eltérő amplitúdóval. A berendezés Michelson-féle interferométerrel működik. Ezzel először az ún. interferogramot vesszük fel, majd utána az interferogramból nyerjük Fourier transzformációval az infravörös spektrumot [32].

A méréseket egy Biorad Excalibur Series FTS 3000 készüléken végeztem el, WinIR Pro szoftver segítségével. A mérési tartomány 4000 – 400 cm^{-1} volt. A mintákat a méréshez pasztilláztam. A pasztillákba 1 mg-ot mértem be a mintákból és kb. 300 mg-ot KBr-ból.

3.7. Pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) mérés, energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDX)

A pásztázó elektronmikroszkópos méréseknél egy elektronnyaláb és a minta anyagának kölcsönhatását vizsgáljuk. Az elektronok mintába való ütközésekor keletkező szekunder vagy visszaszórt elektronok alapján készítünk képet. A mérésnél nincs hagyományos értelemben vett leképezés. A mikroszkópban vákuum létrehozására van szükség, hogy a kilépő elektronok ne szóródjanak. Általában vezető minták mérésére van lehetőség, a nem-vezető minták felülete feltöltődik. Nem-vezető minták mérhetőek, ha felületüket bevonjuk egy vékony pl. Au/Pd vagy C réteggel. Pásztázó elektronmikroszkópos mérésnél vizsgálható a felület morfológiája és a felszínhez közeli réteg összetétele. Az összetételt EDX méréssel lehet vizsgálni, azaz energiadiszperzív röntgenspektrometriával, ahol az anyagban az elektronok elnyelése során keletkező karakterisztikus röntgensugárzást mérjük. Ezzel a méréssel kimutatható, hogy a minták felületén található-e Ti, Al vagy Zn, azaz sikeres volt-e a leválasztás.

A méréseket JEOL JSM 5500-LV SEM típusú készüléken végeztem el. A SiO₂ és PMMA minták felületét porlasztott Au/Pd réteggel vontam be a mérés előtt, mivel ezek nem-vezetőek. A bevonatok leválasztását 6 mA-es áramerősség mellett végeztem 180 s-ig. Ilyen áramerősség mellett a réteg 3 nm/min sebességgel nő, tehát a leválasztott bevonat kb. 9

nm-es. Az EDX méréseket 20 *kV*-os feszültség mellett, mintánként három ponton végeztem el, és ezeknek az átlagát vettem az összetétel meghatározásához [33].

3.8. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) mérés

A transzmissziós elektronmikroszkóp a fénymikroszkópokhoz hasonló felépítésű, a mérésnél hagyományos értelemben vett leképezés történik. Ennél a mérésnél is a SEM-hez hasonlóan a minta és egy elektronnyaláb kölcsönhatását használják ki, az elektronok fókuszálásával valódi nagyított képet lehet létrehozni. A TEM-ben leggyakrabban alkalmazott elektronenergia a 100-400 *keV* tartományba esik, tipikus vizsgálható mintavastagság ≤ 200 *nm*, nagyfelbontású vizsgálatoknál ≤ 10 *nm* [34].

A méréseket egy Morgagni 268 típusú TEM készüléken végeztük el 100 *kV*-os feszültségen. A mérésekhez speciális hozdozóra, ún. TEM-rácsra van szükség. Ez esetünkben vörösrézről készült, köralakú és kb. 3 *mm* átmérőjű volt, a felülete ún. Formvar hártáival volt bevonva. A minták etanolos szuszpenzióját erre kellett felcseppenteni.

3.9. Röntgendiffrakciós (XRD) mérés

A mintákat a leválasztás után röntgen-pordiffrakciós (XRD) méréssel is vizsgáltam. A röntgen-pordiffrakciós mérésekkel a kristályos anyagok szerkezete vizsgálható, így a segítségével megállapítható, hogy amorf vagy kristályos az anyag. A röntgen sugarak, mivel hullámhosszuk összemérhető a rács síkjainak távolságával, a kristályos anyagon áthaladva elhajlanak. Az atomok röntgensugárszóró képessége arányos az elektronjaik számával, ezért a kapott jel egyedileg jellemző az egyes anyagokra [33].

A méréseknél egy PANalytical X'Pert Pro MPD röntgen-pordiffraktométert használtam. A méréseket 5-65° között 0,01°-os lépésközzel végeztem. Egy-egy ponton 20 s-ig állt a mérőműszer. A függőleges rés 10 *mm*-es, a vízszintes 2°-os volt. A méréseknél Cu K_{α} sugárzást használtunk.

3.10. Fotokatalízis

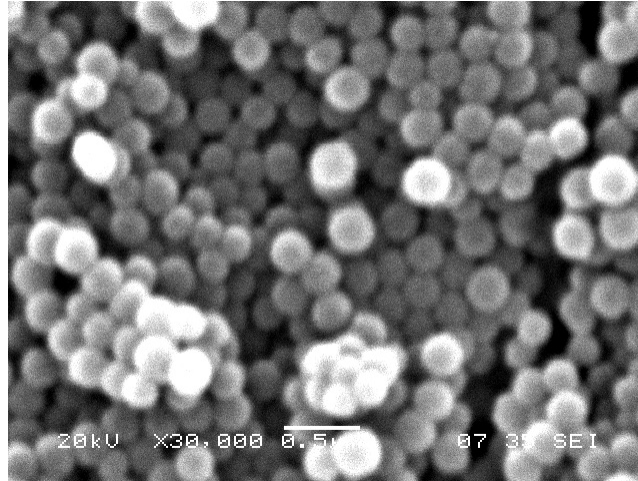
A minták fotokatalitikus aktivitását metil-narancs festék vizes közegű, UV fényben való roncsolásának követésével vizsgáltam[35][36]. A reakciókat UV-Vis mérésekkel

követtem nyomon egy JASCO V550 spektrofotométerrel, reaktorként magát a 4 ml-es kvarc küvettát használtam. A mérések során 1 mg mintához 3 ml metil-narancs oldatot adtam hozzá. A felhasznált metil-narancs vizes oldata $4,06 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú volt.

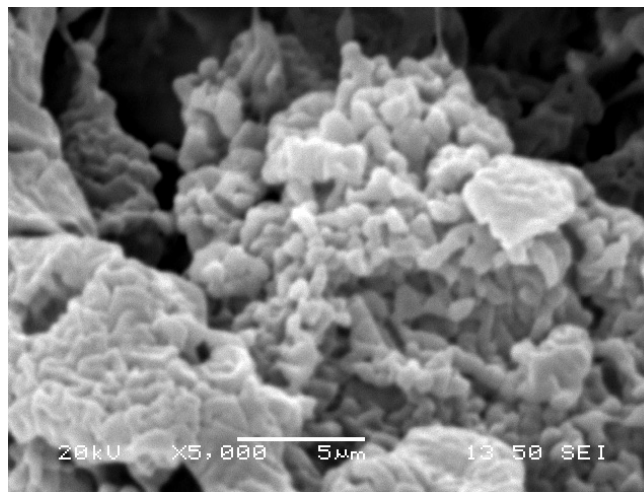
A mérések során először 1 órát hagytam arra, hogy adszorbeálódjon a festék a minta felületén, és beálljon a mért abszorbancia állandó értékre. Az adszorpció egyensúly beállítását 10 percenkénti méréssel ellenőriztem. Ezután bekapcsoltam az UV lámpát, és 4 órán keresztül fél óránként mértem az abszorbanciát. A mérések során a metil-narancs 464 cm^{-1} -es csúcsának abszorbancia értékét követtem nyomon. Az eredmények összehasonlíthatósága érdekében a relatív abszorbancia értékeket ábrázoltam az idő függvényében (A/A_0 , ahol A az adott időpontban mért abszorbancia, A_0 a lámpák bekapcsolása előtti kiindukási abszorbancia).

4. Eredmények és kiértékelések

4.1. Nanoszemcsék SEM vizsgálata



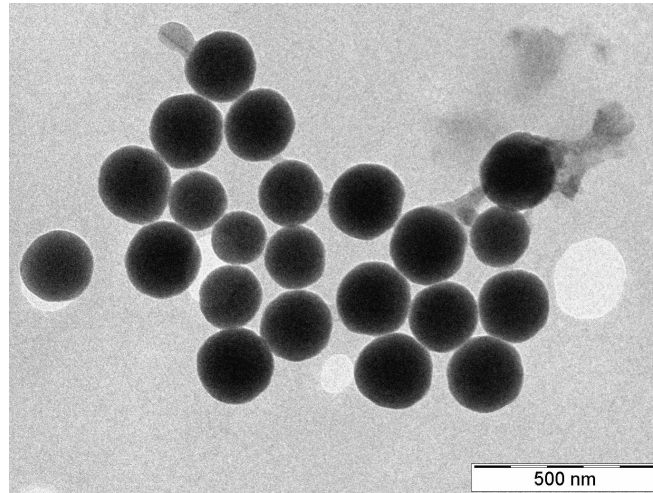
10. ábra: SiO₂ SEM felvétele



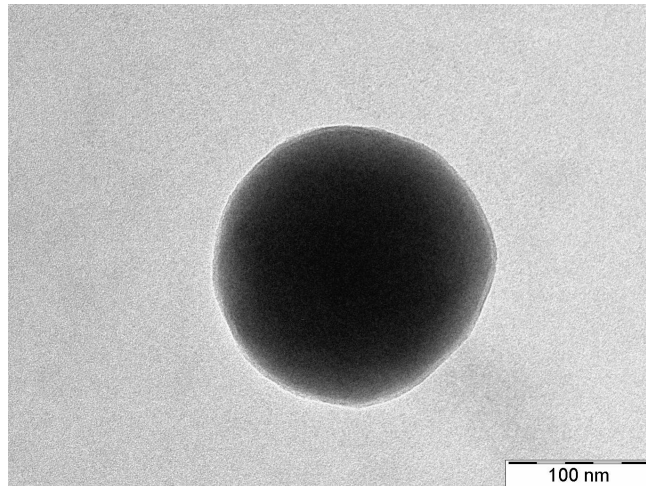
11. ábra: PMMA SEM felvétele

A SEM képek alapján elmondható, hogy a szintézisek sikeresek voltak (10-11. ábra). Látható, hogy körülbelül 100-200 nm-es SiO₂ szemcséket sikerült előállítani. A PMMA szemcsék aggregálódtak, ezért a SEM felvételek alapján csak tágabb tartományban (50-300 nm) volt eldönthető, hogy mekkora szemcséket sikerült előállítani. A pontosabb meghatározás miatt a mintákról TEM felvételek is készültek.

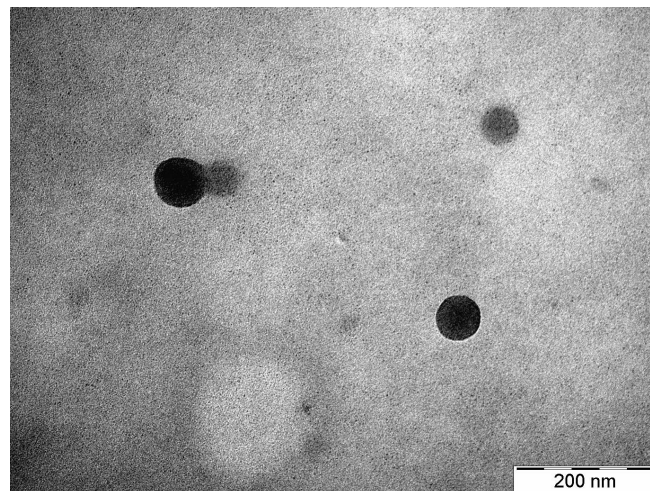
4.2. Nanoszemcsék TEM vizsgálata



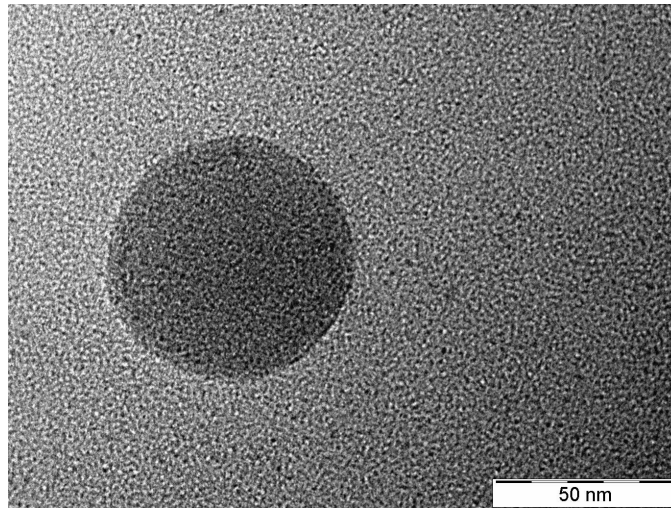
12. ábra: SiO₂ 10000-szeres nagyítású TEM képe



13. ábra: SiO₂ 40000-szeres nagyítású TEM képe



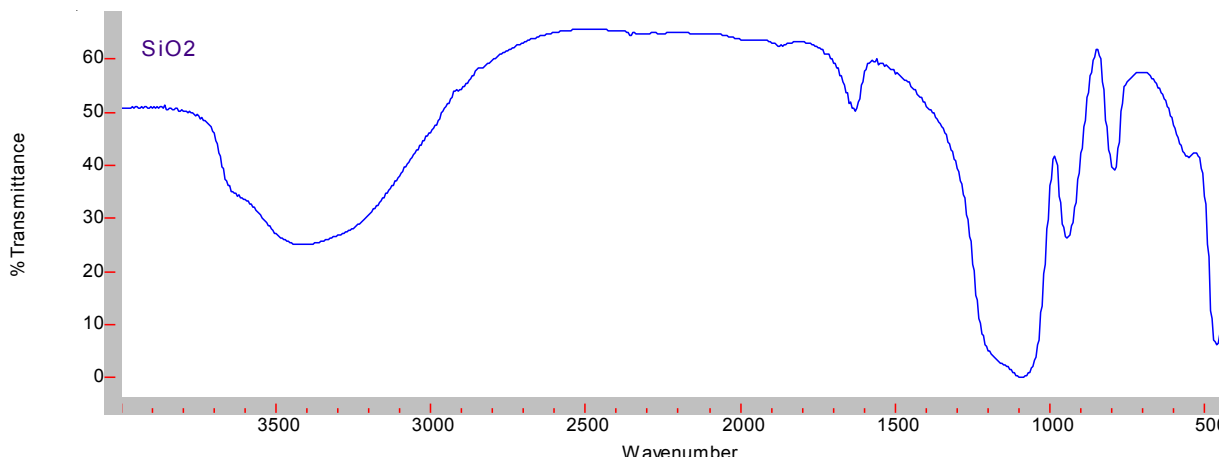
14. ábra: PMMA 20000-szeres nagyítású TEM képe



15. ábra: PMMA 100000-szeres nagyítású TEM képe

A TEM felvételek alapján pontosabban meghatározható a nanoszemcsék mérete. A SiO₂-ből körülbelül 100-150 nm-es és PMMA-ból 50-100 nm-es kerek szemcséket sikerült előállítani (12-15. ábra).

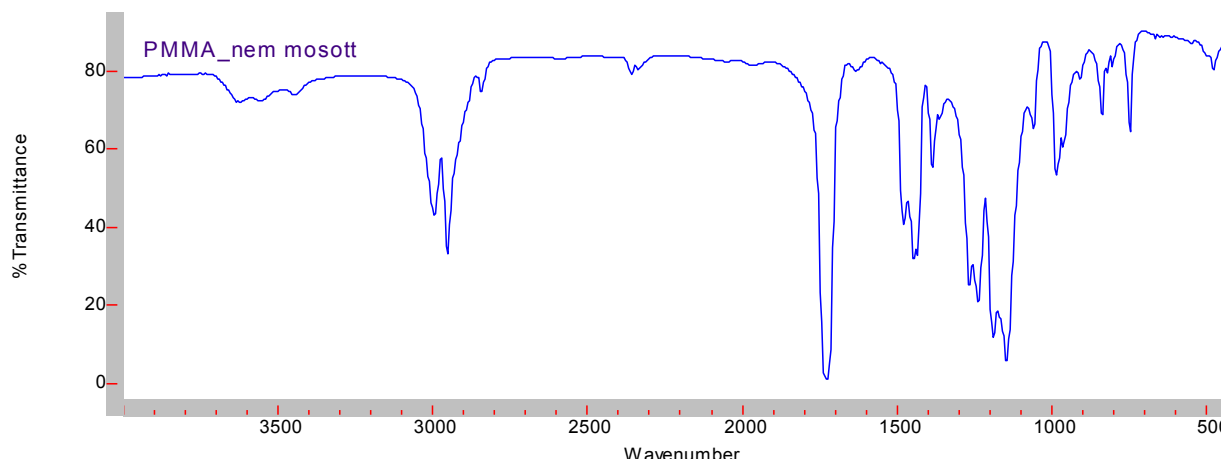
4.3. Nanoszemcsék FT-IR vizsgálata



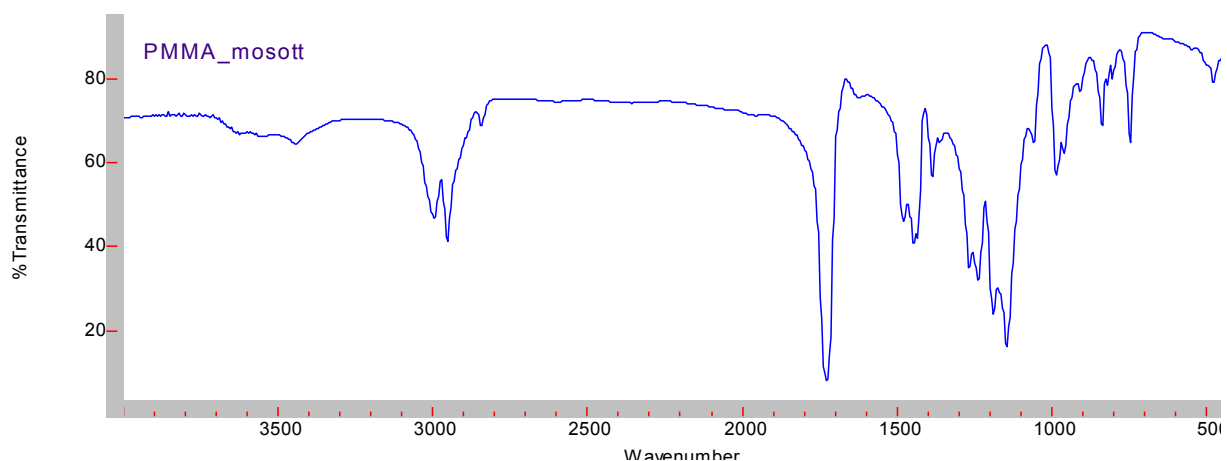
16. ábra: SiO₂-ről készült FT-IR felvétel

A SiO₂ FTIR spektrumában található elnyelési sávokat (16. ábra) irodalmi adatok alapján azonosítottam. A kapott csúcsok a következő rezgéseknek felelnek meg: 3437 cm⁻¹ - H₂O nyúlási rezgés, 1632 cm⁻¹ - H₂O hajlító rezgés, 3246 cm⁻¹ - Si-OH nyúlási rezgés, 1111 és 1118 cm⁻¹ - Si-O-Si aszimmetrikus nyúlási rezgés, 956 cm⁻¹ - Si-O⁻ nyúlási rezgés, 800cm⁻¹

- Si-O-Si szimmetrikus nyúlási rezgés, 474 cm^{-1} - O-Si-O hajlító rezgés, 380 cm^{-1} - Si-OH bólogató rezgés [37].



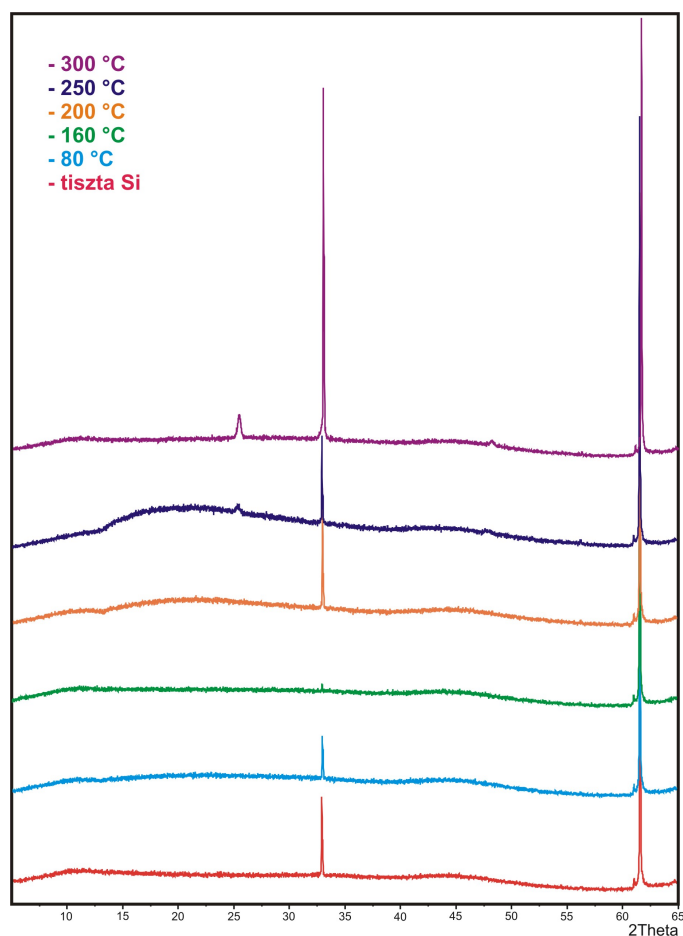
17. ábra: Nem mosott PMMA-ról készült FT-IR felvétel



18. ábra: Mosott PMMA-ról készült FT-IR felvétel

A nem mosott és mosott PMMA szemcsékről kapott FTIR spektrumok között nem látható jelentős különbség (17-18. ábra), már az intenzív mosás előtt sem tartalmaztak kimutatható szennyeződést a szemcsék. A 2300 cm^{-1} körül jelentkező csúcs a széndioxidhoz tartozik, ezt az optikai úthossz változó mennyiségű CO_2 szennyeződése okozza. A PMMA-ról kapott spektrumhoz tartozó rezgések: 3437 cm^{-1} - H_2O nyúlási rezgés, 1632 cm^{-1} - H_2O hajlási rezgés, 2997 cm^{-1} - C-H kötés nyúlási rezgés (- CH_3 csoport), 2952 cm^{-1} - C-H kötés nyúlási rezgés (- CH_2 csoport), 1444 cm^{-1} - C-H kötés hajlási rezgés (- CH_3 csoport), 1732 cm^{-1} - akrilát karboxil-csoport, 1388 és 754 cm^{-1} - α -metil csoport rezgés 1150 - 1250 cm^{-1} - C-O-C nyúlási rezgés, 1062 , 978 és 843 cm^{-1} - PMMA karakterisztikus rezgés [38].

4.4. Amorf és kristályos TiO₂ réteg vizsgálata XRD-vel



19. ábra: Különböző hőmérsékleteken leválasztott TiO₂

A fenti ábrán láthatóak a tiszta Si egykristály lemezeiről és az utána arra különböző hőmérsékleten leválasztott TiO₂ rétegekről kapott XRD eredmények (19. ábra). A tiszta Si lemeznél a Si-ra jellemző két jól látható csúcs van (33° és 62°). A Si-ot az ICDD 00-040-0932 ellenőrzőkártya alapján sikerült azonosítani. A 80 °C, 160 °C és 200 °C-os hőmérsékleten leválasztott TiO₂ esetén látható, hogy továbbra is csak a két Si-ra jellemző csúcs található a kapott diffraktogramon. Ez azt jelenti, hogy az ezeken a hőmérsékleteken leválasztott rétegek amorfak. Az első minta, ahol megjelennek új csúcsok, az a 250 °C-os hőmérsékletű leválasztás. Itt 25° és 48°-nál jelenik meg új csúcs, ezek a 300 °C-os leválasztás esetén is megtalálhatóak. Ezek a csúcsok a TiO₂-ra jellemzőek, tehát megállapítható, hogy 250 °C-tól már biztosan kristályos szerkezetű a leválasztott TiO₂ réteg. A TiO₂-ot az ICDD 01-083-2243 ellenőrzőkártya alapján azonosítottam [39].

4.5. Kompozit minták SEM-EDX vizsgálata

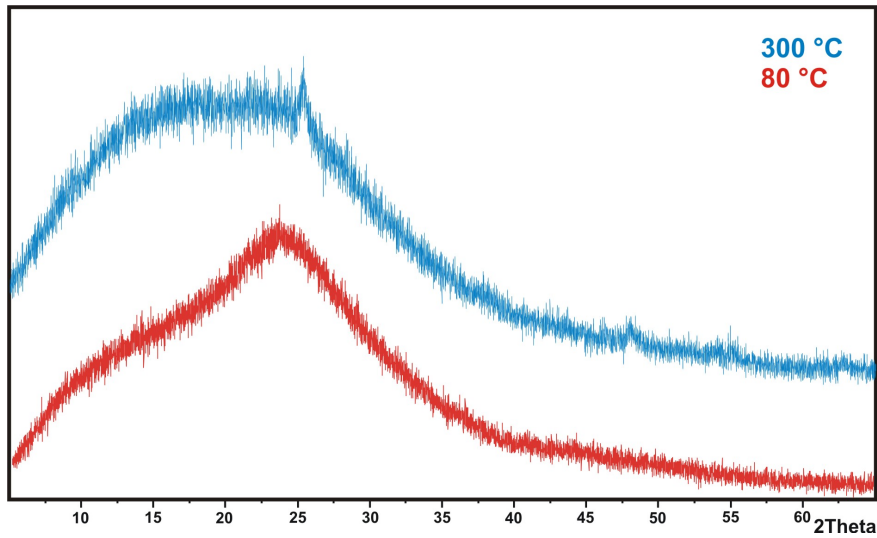
1. táblázat: TiO₂ ALD réteget tartalmazó kompozit minták SEM-EDX eredményei					
SiO₂/TiO₂ 80°C	Összetétel [atom%]	SiO₂/TiO₂ 300°C	Összetétel [atom%]	PMMA/TiO₂ 80°C	Összetétel [atom%]
Si	33,22	Si	28,72	C	75,26
O	65,45	O	67,92	O	24,56
Ti	1,33	Ti	3,36	Ti	0,18

Az elemanalízis során a minták összetételét vizsgáltam és ezzel igazoltam is egyben a leválasztás sikerességét. A SiO₂-ot és TiO₂-ot tartalmazó mintáknál a Si, O és Ti, a PMMA-t és TiO₂-ot tartalmazó mintáknál a C, O és Ti arányát vizsgáltam (1. táblázat). Mindhárom minta felületén található Ti, tehát sikeres volt a leválasztás. A kapott eredmények az elvárt sztöchiometriának is megfeleltek. Látható, hogy a SiO₂/TiO₂ kompozitoknál a magasabb hőmérsékleten végzett leválasztásnál nagyobb mennyiségű Ti található a minta felszínén. A PMMA-nál viszonylag kevés a Ti a felületen.

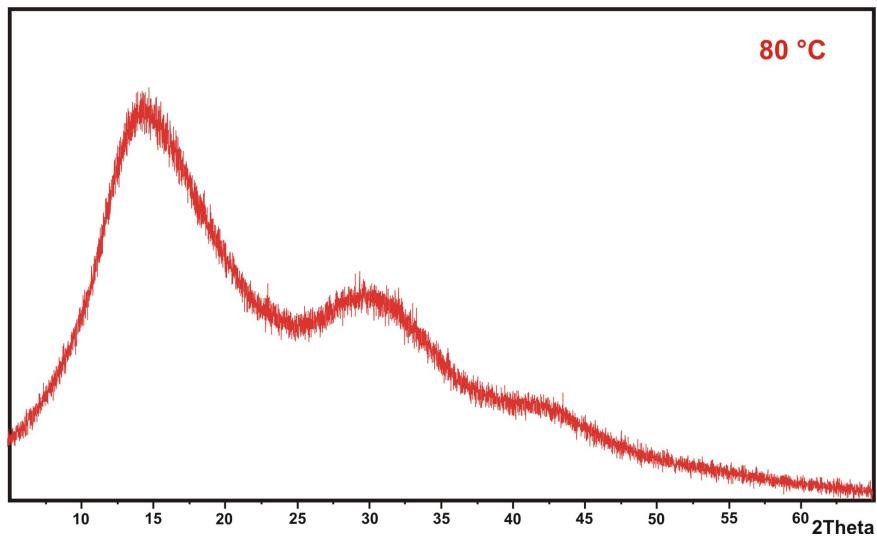
2. táblázat: Al₂O₃ és ZnO ALD réteget tartalmazó kompozit minták SEM-EDX eredményei							
SiO₂/Al₂O₃ 80°C	Összetétel [atom%]	SiO₂/Al₂O₃ 250°C	Összetétel [atom%]	SiO₂/ZnO 80°C	Összetétel [atom%]	SiO₂/ZnO 250°C	Összetétel [atom%]
Si	16,51	Si	17,55	Si	12,49	Si	16,26
O	74,63	O	72,33	O	63,52	O	63,95
Al	8,86	Al	10,12	Zn	23,99	Zn	19,79

Az Al₂O₃ és ZnO leválasztásoknál is igazolta az EDX mérés, hogy sikeres volt a leválasztás (2. táblázat). Az Al₂O₃-ot tartalmazó mintáknál a Si, O és Al, a ZnO-ot tartalmazó mintáknál a Si, O és Zn arányát vizsgáltam. Itt is a megfeleltek az elvárt sztöchiometriának az eredmények. Az Al₂O₃ leválasztások esetén magasabb hőmérsékleten leválasztott réteg esetén több Al volt található a felületen. Érdekeség viszont, hogy a ZnO leválasztásánál az magasabb hőmérsékletű leválasztás esetén nem nőtt a Zn mennyisége, sőt valamivel kevesebb Zn-et tartalmazott a minta.

4.6. Kompozit minták XRD vizsgálata



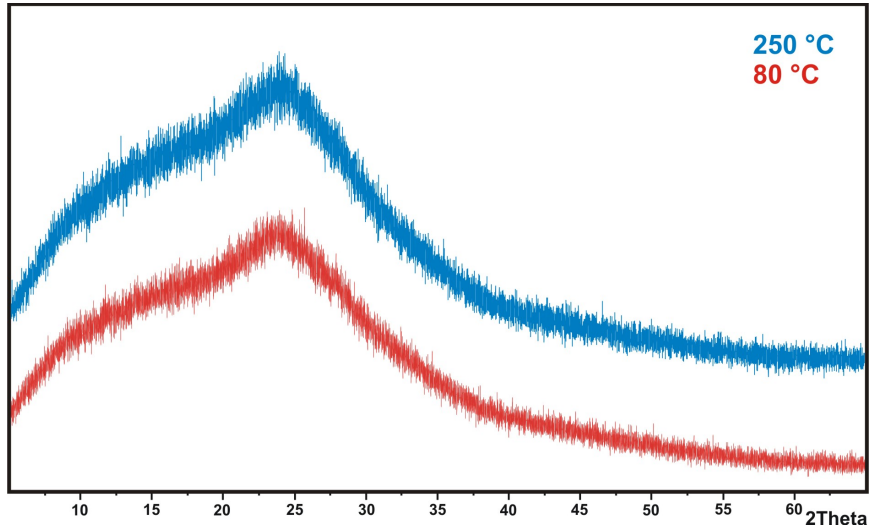
20. ábra: 80 °C és 300 °C-on SiO₂-ra leválasztott TiO₂



21. ábra: 80 °C-on PMMA-ra leválasztott TiO₂

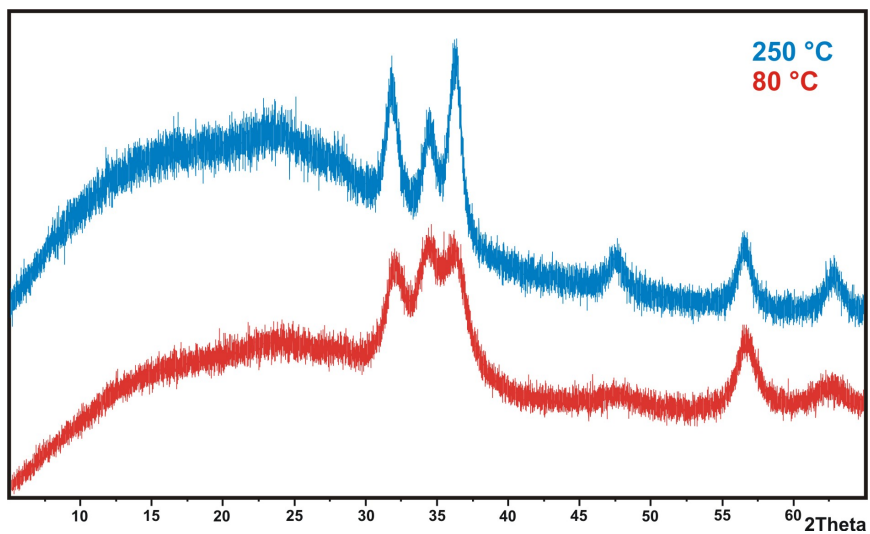
Az XRD méréssel igazolni tudtam, hogy az elvárásoknak megfelelően a SiO₂-ra leválasztott réteg 80 °C-on amorf és 300 °C-on kristályos anyag volt (20-21. ábra), így lehetőség volt egymáshoz hasonlítani az amorf és a kristályos TiO₂ ALD rétegek fotokatalitikus hatását. A TiO₂-ot az ICDD 01-083-2243 ellenőrzőkártya alapján azonosítottam [33].

A PMMA/TiO₂ mintánál 80 °C-on történt az ALD leválasztás, és ennek megfelelően látható, hogy nincsenek kristályos szerkezetre utaló csúcsok, a leválasztott réteg amorf volt.



22. ábra: 80 °C és 250 °C-on leválasztott Al₂O₃ XRD képe

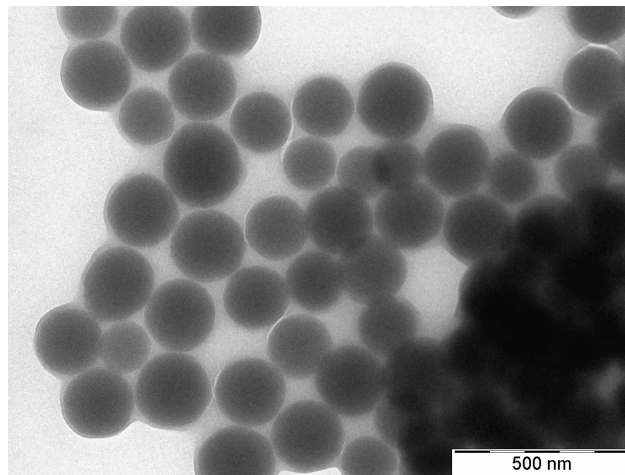
A vizsgálatok során szerettem volna amorf és kristályos Al₂O₃-ot is leválasztani. Az ábrán jól látható, hogy nincsenek kristályos Al₂O₃-ra jellemző csúcsok (22. ábra), tehát mindkét hőmérsékleten amorf lett a leválasztott réteg.



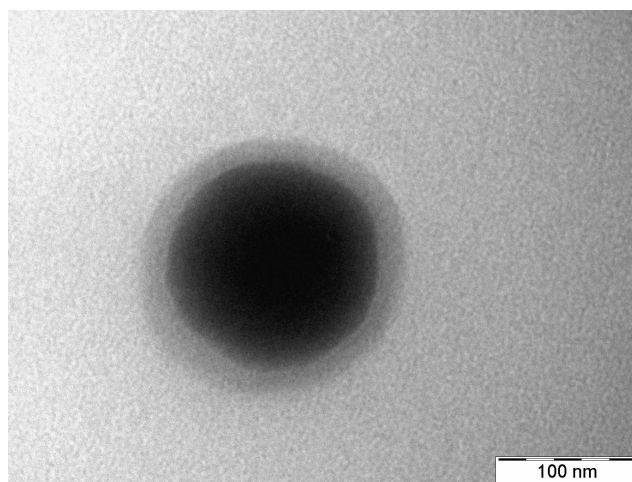
23. ábra: 80 °C és 250 °C-on leválasztott ZnO XRD képe

Az Al_2O_3 -hoz hasonlóan itt sem az elvárásoknak megfelelően alakultak a kapott eredmények. Látható, hogy mindkét spektrumon megtalálhatóak a kristályos ZnO-ra (cinkit) jellemző csúcsok (23. ábra), tehát mind $80\text{ }^\circ\text{C}$, mind $250\text{ }^\circ\text{C}$ -on kristályos lett a leválasztott réteg. Ezeknél a mintáknál így nincs lehetőség kristályos és amorf réteg összehasonlítására, csak referenciaként használtam fel őket. A ZnO-ot az ICDD 00-036-1451 ellenőrzőkártya alapján azonosítottam.

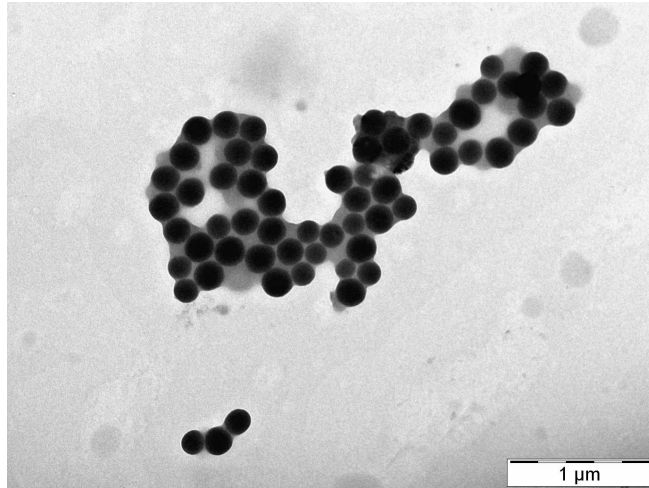
4.7. Kompozit minták TEM vizsgálata



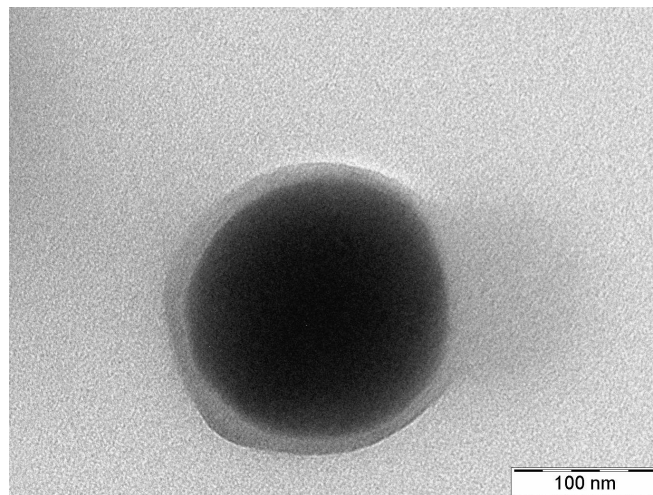
24. ábra: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ – $80\text{ }^\circ\text{C}$ TEM felvétel (10000-szeres nagyítás)



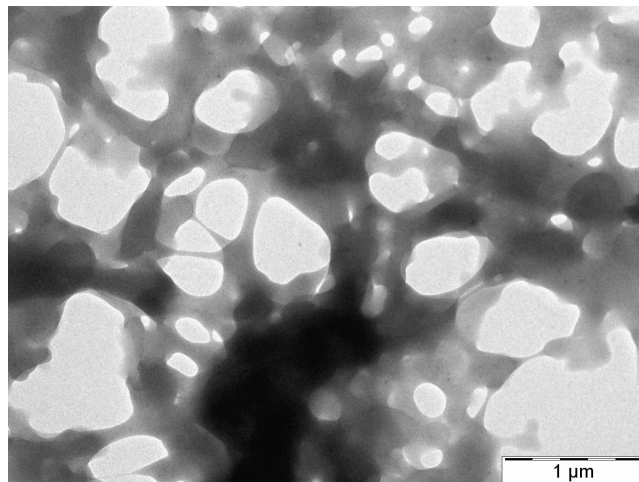
25. ábra: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ – $80\text{ }^\circ\text{C}$ TEM felvétel (40000-szeres nagyítás)



26. ábra: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ – 300 °C TEM felvétel (4000-szeres nagyítás)



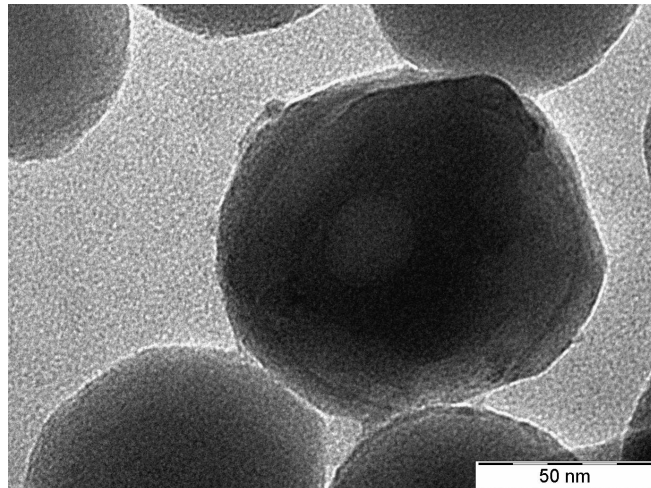
27. ábra: $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ – 300 °C TEM felvétel (40000-szeres nagyítás)



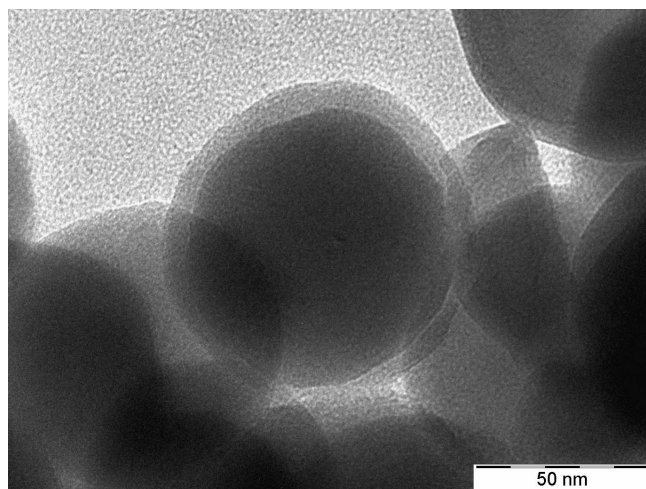
28. ábra: PMMA/ TiO_2 TEM felvétel

A $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ mintáknál minden esetben azt tapasztaltam, hogy mag-héj szerkezetű szemcsék alakultak ki (24-27. ábra). A SiO_2 szemcsék egy része aggregálódott a leválasztás során, de a képeken látszódik, hogy ezek között a szemcsék között is található TiO_2 réteg. A különálló szemcséknél pedig látszódik, hogy azokat teljesen és egységesen bevonja a leválasztott réteg, ami körülbelül 20 nm vastag.

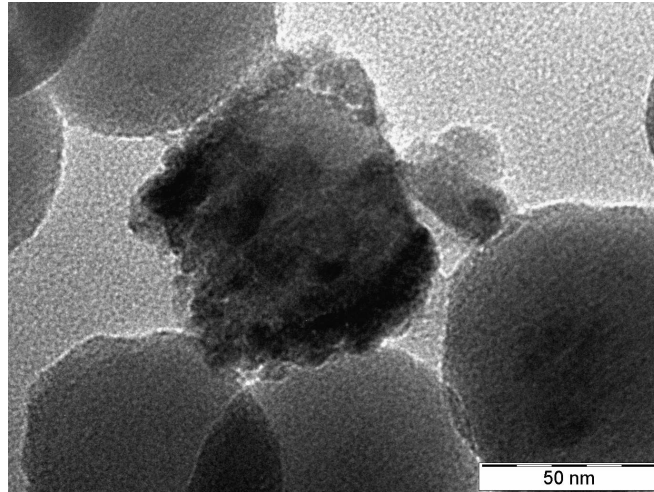
A PMMA esetén a leválasztás után már nem láthatóak az eredetileg előállított szemcsék (28. ábra). A felvétel alapján elmondható, hogy már 80 °C-os hőmérsékleten is meglágyult/megolvadt a polimer. Feltehetően a nanoszemcsés morfológia miatt alacsonyabb hőmérsékletre tolódhatott az üvegesedési átmenet, illetve az ALD reakciók exoterm hőszínezete miatt történhetett ez. Így itt nem tudtak mag-héj szerkezetű szemcsék kialakulni, mindazonáltal létrejött egy pórusos PMMA/ TiO_2 kompozit.



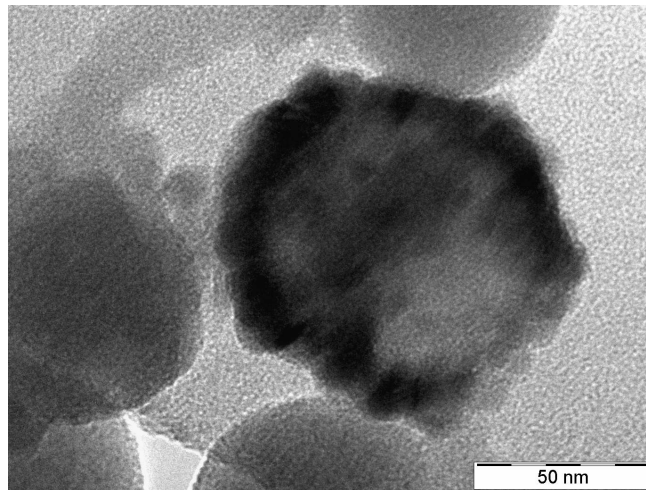
29. ábra: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 80 °C TEM felvétel



30. ábra: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 250 °C TEM felvétel



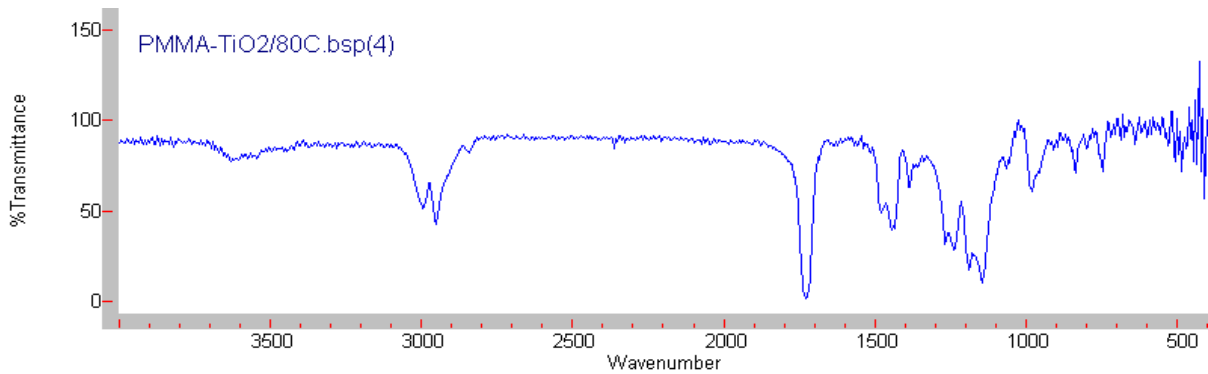
31. ábra: SiO_2/ZnO – 80 °C TEM felvétel



32. ábra: SiO_2/ZnO – 250 °C TEM felvétel

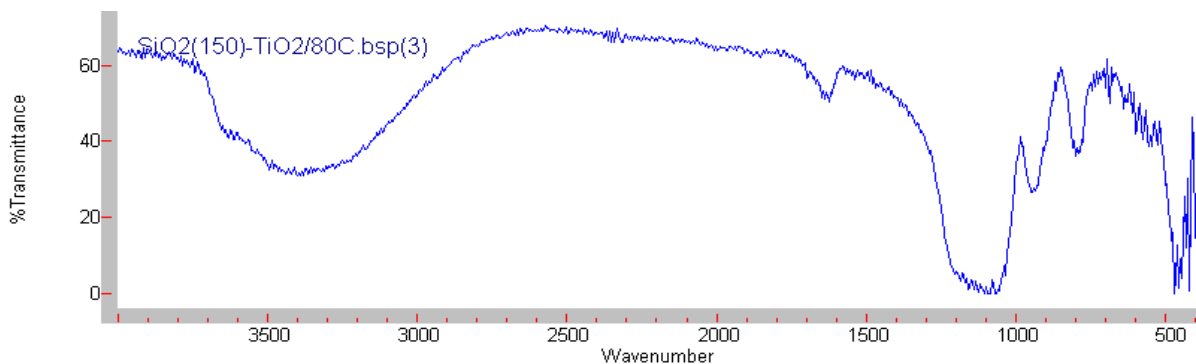
A $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ és SiO_2/ZnO kompozitoknál a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ kompozitokhoz hasonló szerkezet látható (29-32. ábra). A nanoszemcséket ezeknél a leválasztásoknál is sikerült bevonni. Az Al_2O_3 -ot tartalmazó mintáknál a leválasztott réteg vastagsága viszonylag egyenletes, a film homogén (kb. 10 nm). Ezzel szemben a ZnO-ot tartalmazó minták esetén a nukleáció nem egyenletes filmként történt, hanem apró néhány nanométeres ZnO szemcsék jöttek létre először, majd ezekből alakult ki az érdekesebb film.

4.8. Kompozit minták FT-IR vizsgálata

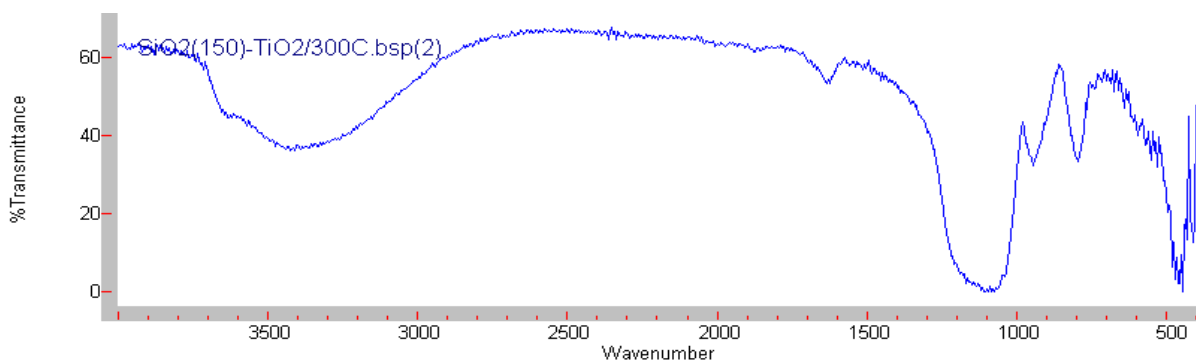


33. ábra: PMMA/TiO₂ FT-IR felvétel

A korábban a tiszta PMMA szemcséről készített felvételhez képest nem látható jelentős különbség a PMMA/TiO₂ kompozitról kapott spektrumon (17-18. és 33. ábra). 500 és 800 cm⁻¹ között várhatóak a Ti-O és Ti-O-Ti kötések rezgések elnyelési sávjai, azonban a TiO₂ mennyisége a PMMA-hoz képest csupán néhány tized % volt, ezért az FTIR spektrumon a TiO₂-hoz köthető jelek kevésbé jelennek meg [40].

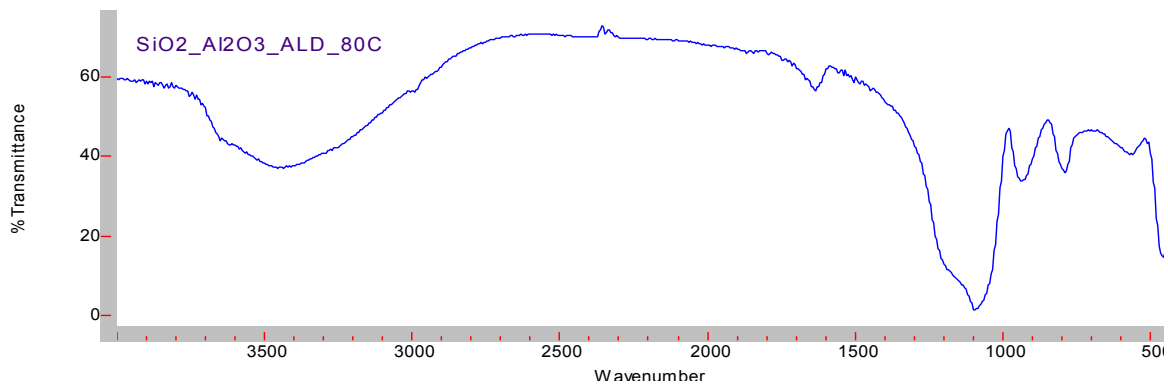


34. ábra: SiO₂/TiO₂ - 80 °C FT-IR felvétel

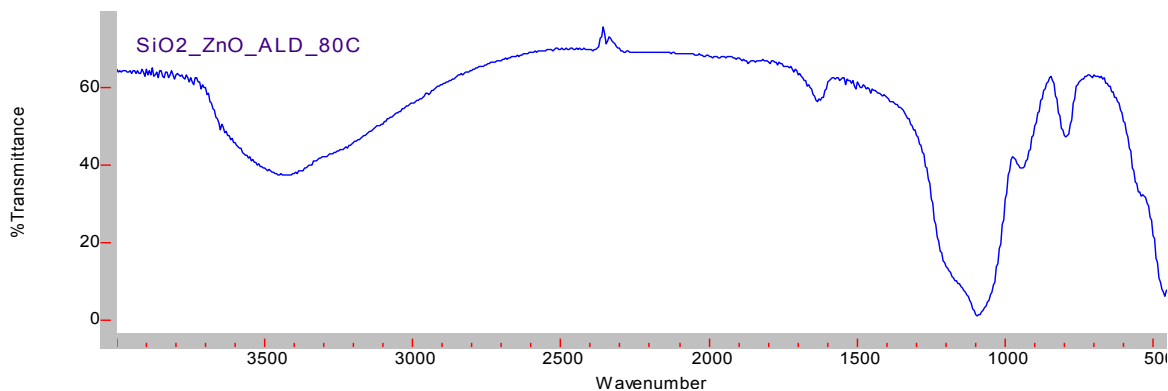


35. ábra: SiO₂/TiO₂ - 300 °C FT-IR felvétel

A kétféle hőmérsékleten előállított $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ kompozitokról készített FT-IR felvételeket egymáshoz viszonyítva (34-35. ábra) nem látható különbség, és a tiszta SiO_2 -hoz (16. ábra) képest is csak a $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ tartományban van eltérés. Ez a PMMA/TiO_2 kompozitnál említett Ti-O és Ti-O-Ti kötések rezgésének 500 és 800 cm^{-1} közötti elnyelési sávjaival magyarázható [41].



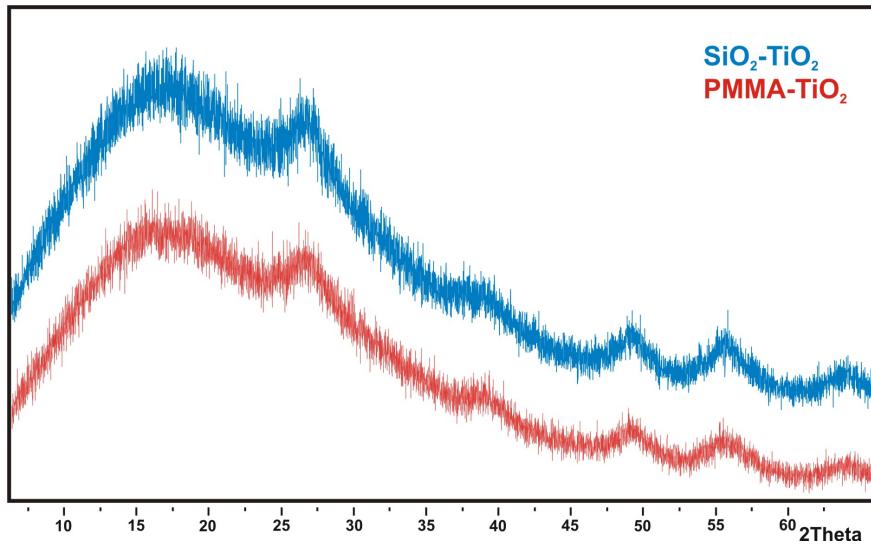
36. ábra: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ - $80\text{ }^\circ\text{C}$ FT-IR felvétel



37. ábra: SiO_2/ZnO - $80\text{ }^\circ\text{C}$ FT-IR felvétel

A leválasztott $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ és SiO_2/ZnO kompozitoknál a $80\text{ }^\circ\text{C}$ és $250\text{ }^\circ\text{C}$ -os leválasztás között a spektrumon nem látható különbség, ezért csak a $80\text{ }^\circ\text{C}$ -on előállított mintákról készült felvételeket mutatom be (36-37. ábra). Az Al_2O_3 és ZnO rácsrezgésekre jellemző sávok $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ környékén jelentkeznek [42][43], viszont itt a SiO_2 -nak is van elnyelése, ezért a Al_2O_3 és ZnO sávjai nehezen láthatóak. Mindenesetre észrevehetőek az ALD rétegekre jellemző jelek a $500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ tartományban (pl. csúcsok relatív intenzitása, eltérő lefutása)

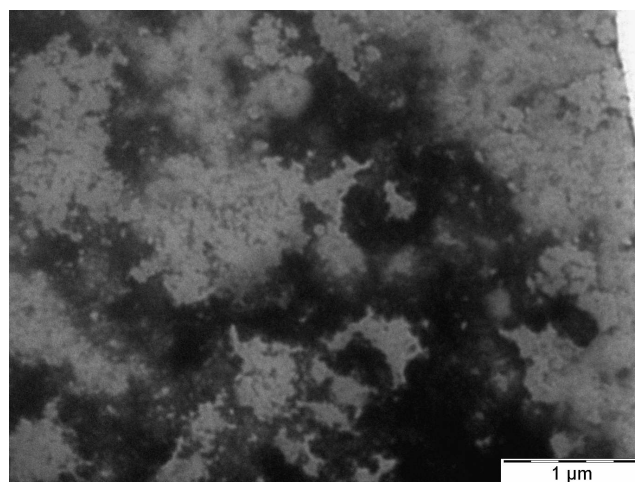
4.9. Szol-gél minták XRD vizsgálata



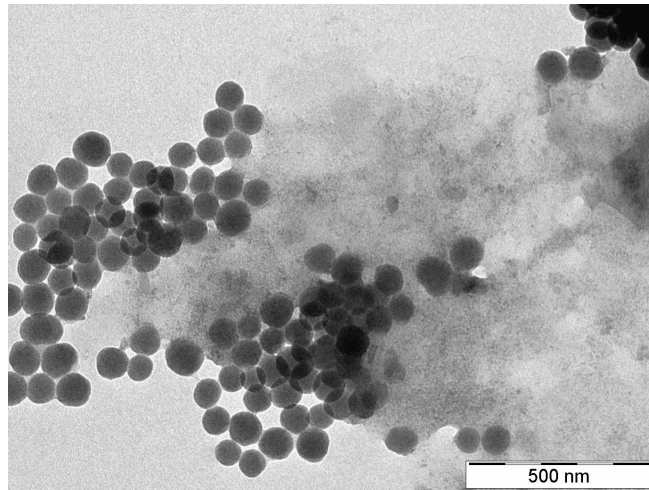
38. ábra: Szol-gél minták XRD felvétele

Látható a 38. ábrán, hogy kristályos szekezetre jellemző XRD csúcsok jelennek meg mind a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, mind a PMMA/TiO_2 kompozit esetén, tehát a szol-gél módszerrel leválasztott TiO_2 kristályos. A TiO_2 -ot az ICDD 01-083-2243 ellenőrzőkártya alapján azonosítottam.

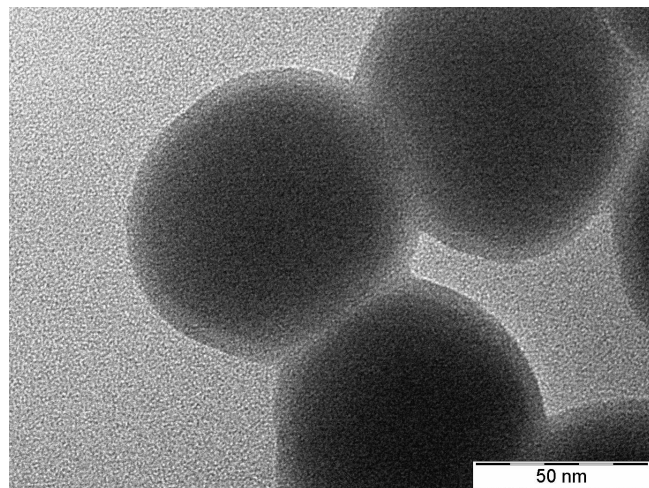
4.10. Szol-gél minták TEM vizsgálata



39. ábra: Szol-gél PMMA-TiO_2 TEM felvétel



40. ábra: Szol-gél $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ TEM felvétel (10000-szeres nagyítás)



41. ábra: Szol-gél $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ TEM felvétel (100000-szeres nagyítás)

A PMMA-ról kapott felvételen látható, hogy itt nem alakult ki mag-héj szerkezetű kompozit (39. ábra). A TiO_2 -ból és PMMA szemcsékből egy egybefüggő mátrix alakult ki.

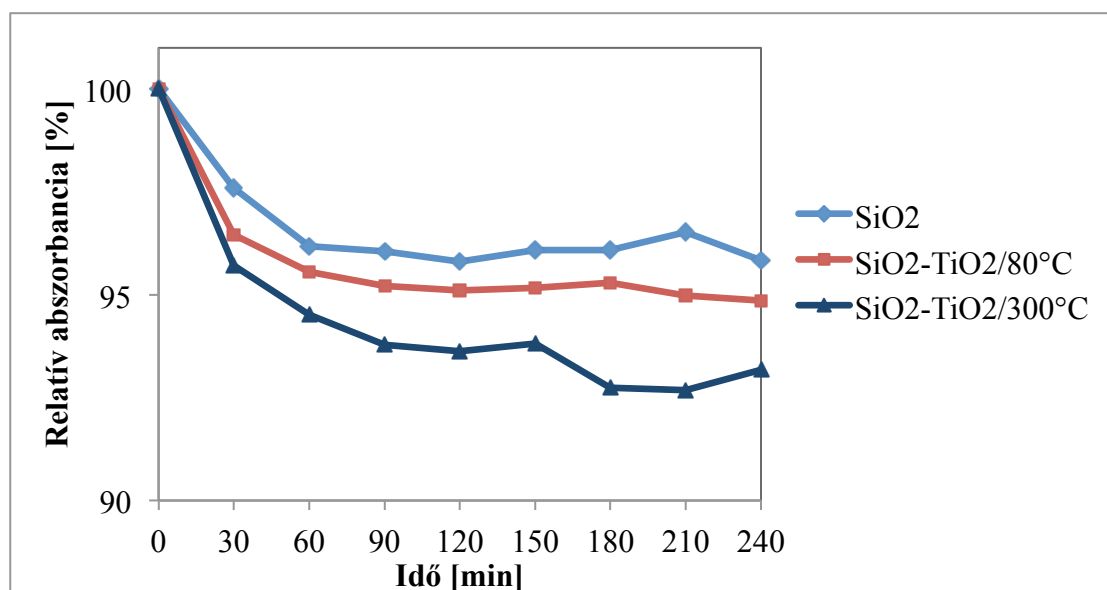
A SiO_2 esetén már más a helyzet. A különálló szemcséknél jól látható, hogy teljesen és egyenletesen bevonja őket a TiO_2 (40-41. ábra). Az aggregálódott szemcsék esetén viszont több TiO_2 található közöttük, mint az ALD esetén. A SiO_2 szemcsék egy szabálytalan TiO_2 mátrixban helyezkednek el.

4.11. Szol-gél minták SEM-EDX vizsgálata

Szol-gél minták SEM-EDX eredményei			
SiO ₂ /TiO ₂	Összetétel [atom%]	PMMA/TiO ₂	Összetétel [atom%]
Si	5,87	C	27,01
O	45,73	O	40,01
Ti	48,40	Ti	32,98

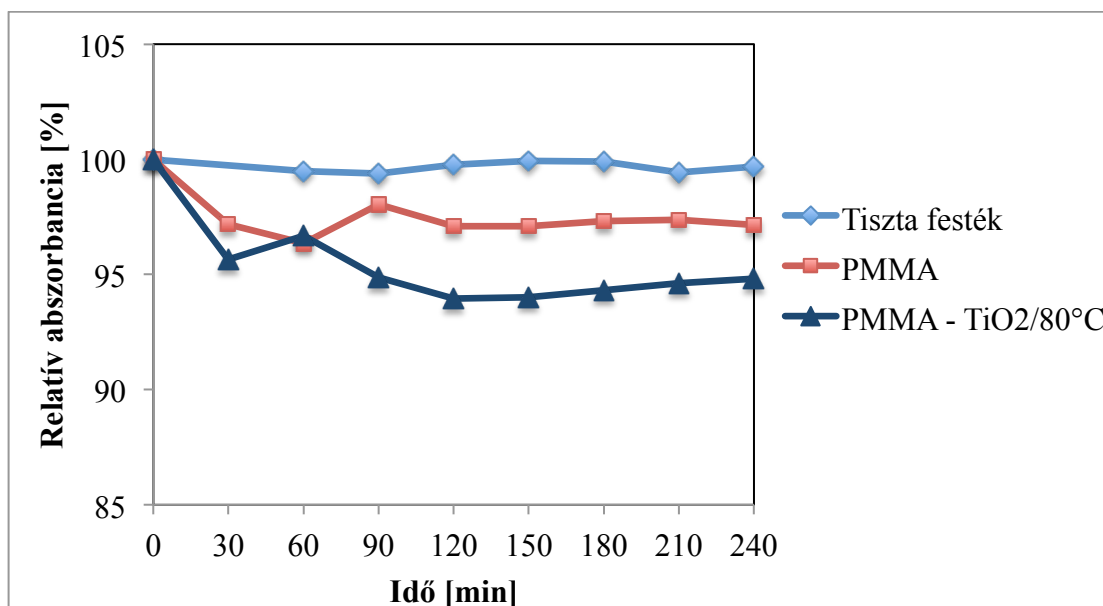
A SiO₂-ot tartalmazó mintáknál a Si, O és Ti, a PMMA-t tartalmazó mintáknál a C, O és Ti arányát vizsgáltam. Az egyértelműen látható, hogy a szol-gél mintáknál sokkal (két nagyságrenddel) nagyobb a Ti aránya, mint az ALD-vel előállítottaknál.

4.12. Az előállított minták fotokatalitikus tulajdonságai



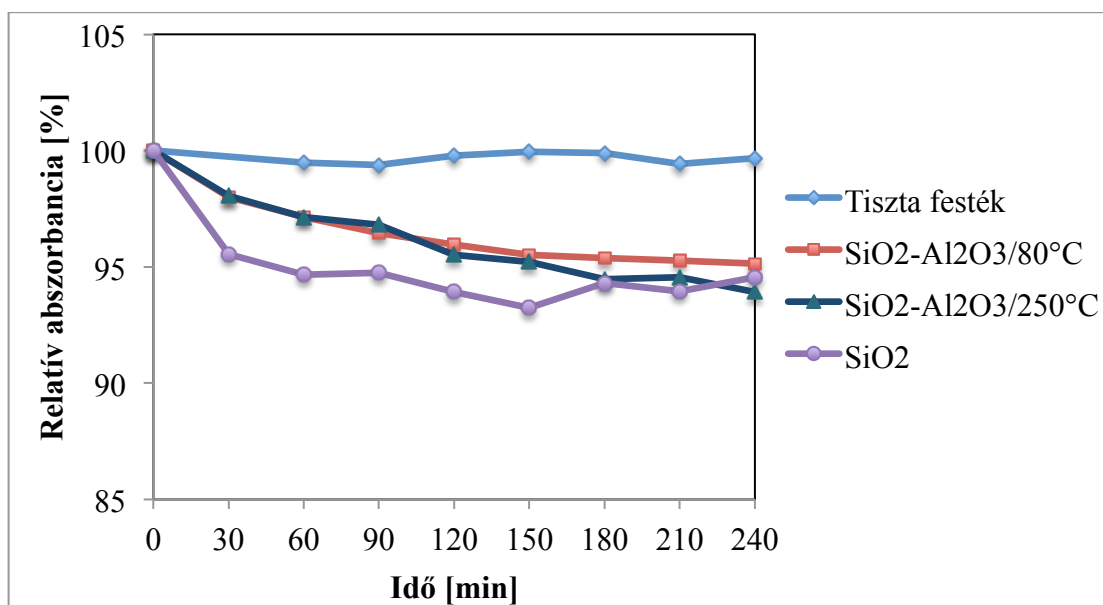
42. ábra: ALD SiO₂/TiO₂ minták fotokatalitikus görbéi

A 42. ábrán látható, hogy a legjobb aktivitást a kristályos TiO₂-dal bevont SiO₂ mutatja a kompozitok közül. Az amorf TiO₂ réteggel bevont szemcse görbéje is végig a tiszta SiO₂ szemcse görbéje alatt halad, ugyanakkor kisebb volt a fotokatalitikus hatása, mint a kristályos TiO₂-ot tartalmazó kompozitnak.



43. ábra: ALD PMMA/TiO₂ minta fotokatalitikus görbéje

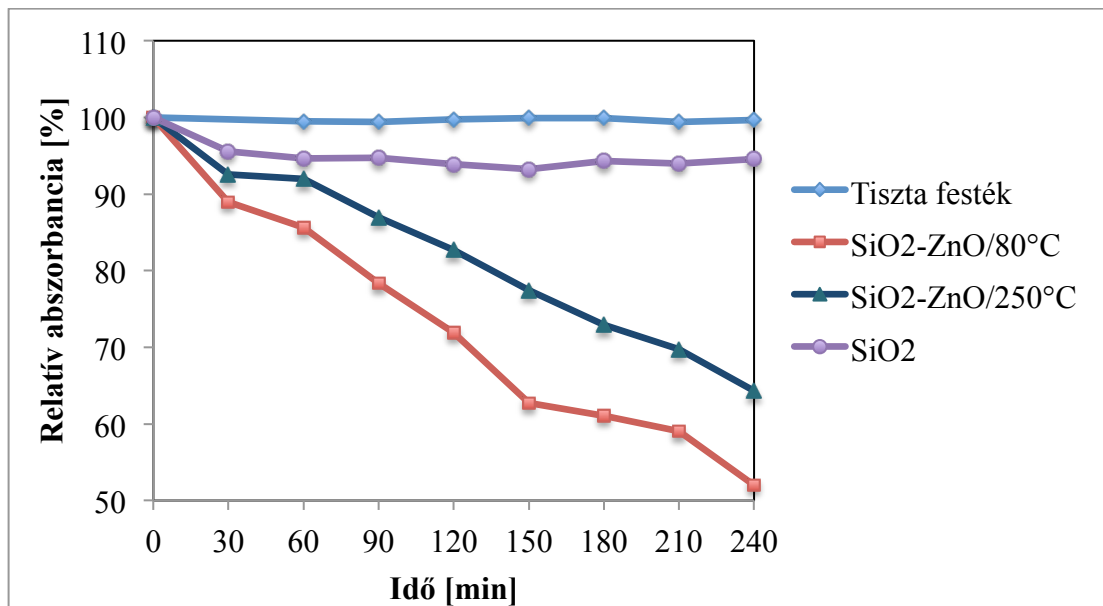
Az látható a 43. diagramon, hogy a PMMA/amorf TiO₂ kompozit aktivitása egyértelműen jobb, mint a tiszta PMMA szemcséé, tehát az amorf TiO₂ mutat valamennyi fotokatalitikus aktivitást.



44. ábra: ALD SiO₂/Al₂O₃ minták fotokatalitikus görbéi

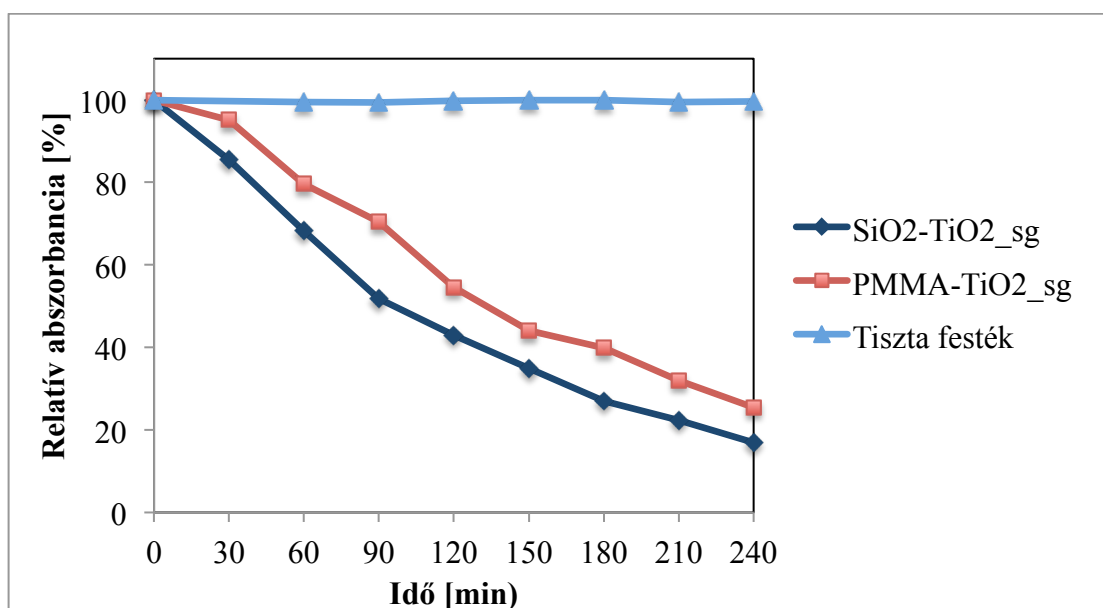
Az Al₂O₃-tól azt vártam, hogy nem befolyásolja a fotokatalízist, mivel nem fotokatalitikusan aktív. A 44. ábrán látható, hogy az Al₂O₃-ot tartalmazó kompozitok esetén

nemhogy javult, hanem még kissé romlott is a fotokatalitikus hatás, hiszen az Al_2O_3 elfedte a SiO_2 felszínét.



45. ábra: ALD SiO_2/ZnO minták fotokatalitikus görbéi

A ZnO jelenléte egyértelműen javítja a fotokatalitikus aktivitást (45. ábra). A degradáció itt sokkal nagyobb mértékű, mint a tiszta SiO_2 szemcsénél. Az EDX eredmények alapján már megállapítottam, hogy a 80 °C-os leválasztás esetén több Zn-et tartalmaz a minta, ezért nem meglepő eredmény, hogy ennek nagyobb az aktivitása.



46. ábra: Szol-gél minták fotokatalízise

A szol-gél minták egyértelműen mutatnak fotokatalitikus aktivitást, a festék degradációja a szol-gél kompozitok esetén nagyobb, mint az ALD-s minták esetén. Ezeknél a mintáknál a leválasztott TiO_2 kristályos, és sokkal nagyobb mennyiségben van jelen a mintákban, mint az ALD-vel előállított kompozitoknál. A $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ kompozitnál nagyobb mértékű volt a degradáció, mint a PMMA/TiO_2 esetén, feltehetően a nagyobb fajlagos felület miatt.

4.13. Az ALD-vel előállított amorf TiO_2 fotokatalitikus hatása

A legjobb aktivitást egyértelműen a szol-gél kompozitok mutatják, azok közül is a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ minta. Ez azzal magyarázható, hogy a szol-gél kompozitok sokkal nagyobb mennyiségű kristályos TiO_2 -ot tartalmaznak, mint az ALD-vel előállított kompozitok. Az ALD-vel leválasztott TiO_2 rétegek közül a legnagyobb fotokatalitikus aktivitás a 300 °C -on SiO_2 -ra leválasztott TiO_2 -nál figyelhető meg, mivel ezen a hőmérsékleten már kristályos a réteg. A kristályos ZnO rétegnél viszont jóval kisebb az aktivitása, hiszen az EDX mérések alapján a ZnO aránya jóval nagyobb volt a SiO_2 -hoz képest, mint a kristályos TiO_2 -é. Az ALD amorf rétegeknél látható, hogy az Al_2O_3 leválasztása csak rontott a tiszta SiO_2 -nál kapott értékekhez képest. Ennek segítségével viszont jól látható, hogy a leválasztott amorf TiO_2 ALD réteg egyértelműen mutat fotokatalitikus aktivitást, mivel már a SiO_2 hordozó esetén is valamivel jobb, de a PMMA -nál egyértelműen végig a tiszta szemcse görbéje alatt megy a kompozit fotokatalitikus görbéje.

Az amorf TiO_2 aktivitását befolyásolja a hordozó, mert míg a SiO_2 -nál kisebb mértékű a különbség a SiO_2 és $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ fotokatalitikus hatása között, a PMMA és PMMA/TiO_2 esetén ez jobban látható.

Összefoglalva az ALD-vel előállított amorf TiO_2 egyértelműen mutat fotokatalitikus aktivitást. Ez kisebb, mint a kristályos TiO_2 aktivitása, de világosan kimutatható. Amorf TiO_2 -t az általam alkalmazott 80 °C -nál még alacsonyabb hőmérsékleten is elő lehet állítani, ha pl. TiCl_4 a Ti -prekursor, és/vagy plazma ALD-t alkalmazunk. Ez lehetőséget nyit hőérzékeny szubsztrátok (pl. polimerek) fotokatalitikus és így öntisztító amorf ALD TiO_2 filmmel történő bevonására. Az általam elért eredmény fontos a fotokatalízis elmélete szempontjából is, hiszen árnyalja az amorf TiO_2 fotokatalitikus hatásával kapcsolatos általános vélekedést. Egyben rámutat arra, hogy az ALD alkalmazása a nanotechnológiában új és meglepő tulajdonságokhoz és alkalmazásokhoz vezethet.

5. Összefoglalás

A munkám során ALD-vel előállított, amorf és kristályos TiO_2 -ot tartalmazó fotokatalitikus mag-héj nanokompozitok tulajdonságait tanulmányoztam. Referenciaként a TiO_2 mellett ALD-vel előállított fotokatalitikusan nem aktív, amorf Al_2O_3 és fotokatalitikusan aktív, kristályos ZnO bevonatot is vizsgáltam, valamint szol-gél módszerrel leválasztott kristályos TiO_2 -ot. A félvezető-oxid rétegek SiO_2 és PMMA (poli-(metil-metakrilát)) nanoszemcsékre lettek leválasztva. A hordozók kiválasztásánál az elsődleges szempont az volt, hogy ne legyenek hatással a fotokatalitikus aktivitására, ne jöjjön létre a fényindukált töltések (e^- és h^+) szétválása a hordozó és a rajta lévő rétegek között.

A körülbelül 100-150 nm átmérővel rendelkező Ströber szilika szemcsék bázis katalizált hidrolízissel állítottam elő tetraetoxiszilánból, míg az 50-100 nm átmérőjű PMMA szemcsék emulziós polimerizációval szintetizáltam metil-metakrilátból. TiO_2 -t ALD-vel 80 °C és 300 °C-on növesztettem a SiO_2 szemcsékre, 80 °C-on a PMMA szemcsékre, Al_2O_3 -ot és a ZnO-ot 80 °C és 250 °C-on a SiO_2 szemcsékre. Szol-gél módszerrel TiO_2 került leválasztásra a SiO_2 és PMMA szemcsékre. Mind a tiszta SiO_2 és PMMA nanoszemcsék, mind a belőlük kapott mag-héj szerkezetű nanokompozitokat megvizsgáltam SEM-EDX, TEM, FT-IR és XRD módszerekkel. Végül a PMMA, SiO_2 , PMMA/ TiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ és SiO_2/ZnO szemcsék fotokatalitikus aktivitását mértem meg, hogy eldönthessem, hogy az ALD-vel előállított amorf TiO_2 -nak milyenek a fotokatalitikus tulajdonságai a kristályos TiO_2 , illetve a referencia ZnO és Al_2O_3 rétegekhez képest. A fotokatalitikus reakciókat metil-narancs festék bomlásán keresztül vizsgáltam, amit UV-Vis spektrométerrel követtem nyomon.

ALD-vel előállított TiO_2 80 °C-on amorf, 300 °C-on pedig kristályos volt, az Al_2O_3 mind 80 °C, mind 250 °C-on amorf, míg a ZnO mindkét hőmérsékleten kristályos volt. A szol-gél módszerrel előállított TiO_2 kristályos volt. A SiO_2 szemcséket sikerült teljesen bevonni az ALD és szol-gél módszerrel leválasztott oxidokkal, és mag-héj szerkezetű kompozitokat előállítani. A PMMA, bár üvegesedési átmenete 110 °C körül van, már a 80 °C-os ALD reakció során meglágyult, megolvadt, részint a hőmérsékletnek, részint az exoterm ALD reakciónak köszönhetően. De így is sikerült pórusos PMMA/ TiO_2 nanokompozitot létrehozni ALD-vel.

Az ALD-vel 80 és 250 °C-on készített SiO_2/ZnO és a szol-gél módszerrel előállított $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, PMMA/ TiO_2 kompozitok mutatatták a legjobb fotokatalitikus aktivitást. Ez

annak köszönhető, hogy ezekben a kompozitokban a ZnO és TiO₂ kristályos volt, illetve itt volt a legnagyobb a mennyiségük a hordozókhöz képest. Az Al₂O₃-ot tartalmazó minták nem voltak fotokatalitikusan aktívak, hiszen az Al₂O₃-nak nincs fotokatalitikus hatása. Viszont referenciaként fontos volt a SiO₂/Al₂O₃ minták vizsgálata, mivel hozzájuk viszonyítva a egyértelműen volt fotokatalitikus hatása a SiO₂-ra és PMMA-ra ALD-vel 80 °C-on leválasztott amorf TiO₂ rétegnek. A fotokatalitikus aktivitást befolyásolta, hogy milyen hordozóra volt leválasztva az amorf TiO₂ réteg, a PMMA/amorf TiO₂ kompozit jobb fotokataliztor volt, mint a SiO₂/amorf TiO₂.

Méréseim alapján jól látható, hogy az ALD-vel előállított amorf TiO₂-nak egyértelműen kimutatható a fotokatalitikus hatása, ugyanakkor ez kisebb, mint a kristályos TiO₂-é. Jó eséllyel megfelelő ALD prekursorokat (pl. TiCl₄) és beállításokat használva akár szobahőmérséklethez közeli hőmérsékleten is lehet fotokatalitikus amorf TiO₂-t növesztetni, ami felhasználható érzékeny szubsztrátok (pl. polimer) bevonására fotokatalitikus öntisztító filmmel. Az eredményeim fontosak általában véve a fotokatalízis számára, továbbá jól mutatják, hogy az ALD alkalmazása a nanotechnológiában és anyagtudományban új perspektívákat nyit.

6. Köszönetnyilvánítás

Köszönetet szeretnék mondani segítségéért témavezetőmnek, Dr. Szilágyi Imre Miklósnak, valamint:

- Hári Józsefnek és Kárpáti Leventének a polimer szemcsék előállítása,
- Kócs Lenkének a szilícium-dioxid szemcsék előállítása,
- Baji Zsófiának az atomi rétegleválások,
- Hunyadi Dávidnak a SEM-EDX mérések,
- Németh Péternek a TEM felvételek elkészítése

során nyújtott segítségért.

Irodalomjegyzék

- [1] I. M. Szilágyi, G. Teucher, E. Härkönen, E. Färm, T. Hatanpää, T. Nikitin, L. Khriachtchev, M. Räsänen, M. Ritala, and M. Leskelä, "Programming nanostructured soft biological surfaces by atomic layer deposition.," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 24, p. 245701, Jun. 2013.
- [2] M. Gr, "Photoelectrochemical cells," vol. 414, no. November, 2001.
- [3] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," pp. 69–96, 1995.
- [4] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, "TiO₂ Photocatalysis : A Historical Overview and Future Prospects," vol. 44, no. 12, pp. 8269–8285, 2006.
- [5] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, and D. W. Bahnemann, "Understanding TiO₂ Photocatalysis : Mechanisms and Materials," 2014.
- [6] T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, and H. Chu, "A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal.," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 11, no. 6, pp. 2336–61, Jan. 2010.
- [7] K. Kaur and C. V. Singh, "Amorphous TiO₂ as a Photocatalyst for Hydrogen Production: A DFT Study of Structural and Electronic Properties," *Energy Procedia*, vol. 29, pp. 291–299, 2012.
- [8] G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.-M. Cheng, and G. Q. (Max) Lu, "Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 831–843, 2010.
- [9] I. M. Szilágyi, E. Santala, M. Heikkilä, V. Pore, M. Kemell, T. Nikitin, G. Teucher, T. Firkala, L. Khriachtchev, M. Räsänen, M. Ritala, and M. Leskelä, "Photocatalytic Properties of WO₃ /TiO₂ Core/Shell Nanofibers prepared by Electrospinning and Atomic Layer Deposition," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 19, no. 4–6, pp. 149–155, Jun. 2013.
- [10] C. Chis, "AMORPHOUS COMPOSITE PHOTOCATALYSTS : A NEW GENERATION OF ACTIVE MATERIALS FOR ENVIRONMENT APPLICATION," vol. 2, no. 2, pp. 21–28.
- [11] C.-Y. Wu, B.-S. Chiang, S. Chang, and D.-S. Liu, "Determination of photocatalytic activity in amorphous and crystalline titanium oxide films prepared using plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 6, pp. 1893–1897, Jan. 2011.
- [12] J. Huang, Y. Liu, L. Lu, and L. Li, "The photocatalytic properties of amorphous TiO₂ composite films deposited by magnetron sputtering," *Res. Chem. Intermed.*, vol. 38, no. 2, pp. 487–498, Sep. 2011.

- [13] C. Anderson and A. J. Bard, "Improved Photocatalytic Activity and Characterization of Mixed TiO₂ / SiO₂ and TiO₂ / Al₂O₃ Materials," vol. 5647, no. 96, pp. 2611–2616, 1997.
- [14] A. Mahyar, M. A. Behnajady, and N. Modirshahla, "Characterization and photocatalytic activity of SiO₂ -TiO₂ mixed oxide nanoparticles prepared by sol-gel method," vol. 49, no. December, pp. 1593–1600, 2010.
- [15] R. A. Aziz and I. Sopyan, "Synthesis of TiO₂-SiO₂ powder and thin film photocatalysts by sol-gel method," vol. 48, no. July, pp. 951–957, 2009.
- [16] "Elérhető: <http://www.pcimag.com/articles/96937-new-reactive-surfactants-for-emulsion-polymerization-part-1>."
- [17] C. S. Chern, "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 31, no. 5, pp. 443–486, May 2006.
- [18] P. Arora, R. Jain, K. Mathur, A. Sharma, and A. Gupta, "Synthesis of polymethyl methacrylate (PMMA) by batch emulsion polymerization," vol. 4, no. August, pp. 152–157, 2010.
- [19] L. L. Hench and J. K. West, "The sol-gel process," *Chem. Rev.*, vol. 90, no. 1, pp. 33–72, Jan. 1990.
- [20] "Elérhető: <http://www.gitam.edu/eresource/nano/NANOTECHNOLOGY/bottamup%20app.htm>."
- [21] E. Moncada, R. Quijada, and J. Retuert, "Nanoparticles prepared by the sol-gel method and their use in the formation of nanocomposites with polypropylene," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 33, p. 335606, Aug. 2007.
- [22] Z. Baji and G. J. Mikula, "Rétegépítés atomi pontossággal a mikro- és nanotechnológiában."
- [23] M. Knez, K. Nielsch, and L. Niinistö, "Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3425–3438, Nov. 2007.
- [24] S. M. George, "Atomic layer deposition: an overview.," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–31, Jan. 2010.
- [25] H. Kim, H.-B.-R. Lee, and W.-J. Maeng, "Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 8, pp. 2563–2580, Feb. 2009.
- [26] I. M. Szilágyi and D. Nagy, "Review on one-dimensional nanostructures prepared by electrospinning and atomic layer deposition," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 559, p. 012010, Nov. 2014.

- [27] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, and V. Sammelselg, "Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition," *J. Cryst. Growth*, vol. 148, no. 3, pp. 268–275, Mar. 1995.
- [28] V. Pore, a. Rahtu, M. Leskelä, M. Ritala, T. Sajavaara, and J. Keinonen, "Atomic Layer Deposition of Photocatalytic TiO₂ Thin Films from Titanium Tetramethoxide and Water," *Chem. Vap. Depos.*, vol. 10, no. 3, pp. 143–148, Jun. 2004.
- [29] Á. Detrich, "Nanoszerkezetű bevonatok előállítása és jellemzése," *Doktori értekezés*, 2013.
- [30] "Polimerek előállítása és reakcióik," *Egyetemi laborleirat*, 2013.
- [31] J. R. Bakke, K. L. Pickrahn, T. P. Brennan, and S. F. Bent, "Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition.," *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, pp. 3482–508, Sep. 2011.
- [32] S. András, B. László, H. György, and H. Viola, *Analitikai kémia*. 2011.
- [33] M. Bellardita, M. Addamo, a Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, L. Cassar, and M. Borsa, "Photocatalytic activity of TiO₂/SiO₂ systems.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 174, no. 1–3, pp. 707–13, Mar. 2010.
- [34] S. J. Pennycook, A. R. Lupini, A. Borisevich, M. Varela, Y. Peng, G. Duscher, R. Buczko, and S. T. Pantelides, "Transmission Electron Microscopy : Overview and Challenges."
- [35] P. Properties, N. Arrays, A. Layer, and D. Coating, "Photoelectrochemical Properties of TiO₂ Nanowire Arrays : A Study of the Dependence on Length and Atomic," no. 6, pp. 5060–5069, 2012.
- [36] G. Burgeth and H. Kisch, "Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania Á chloroplatinate (IV)," vol. 230, pp. 41–47, 2002.
- [37] "FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by Metal organic-based PECVD," no. October, 2015.
- [38] G. Duan, C. Zhang, A. Li, X. Yang, L. Lu, and X. Wang, "Preparation and Characterization of Mesoporous Zirconia Made by Using a Poly (methyl methacrylate) Template.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 3, no. 3, pp. 118–22, Jan. 2008.
- [39] "ICDD adatbázis: <http://www.icdd.com/profile/overview.htm>."
- [40] S. M. Khaled, R. Sui, P. A. Charpentier, and A. S. Rizkalla, "Synthesis of TiO₂ - PMMA Nanocomposite : Using Methacrylic Acid as a Coupling Agent," no. 18, pp. 3988–3995, 2007.
- [41] L.-L. Yang, Y.-S. Lai, J. S. Chen, P. H. Tsai, C. L. Chen, and C. J. Chang, "Compositional Tailored Sol-Gel SiO₂-TiO₂ Thin Films: Crystallization, Chemical Bonding

Configuration, and Optical Properties," *J. Mater. Res.*, vol. 20, no. 11, pp. 3141–3149, Mar. 2011.

- [42] A. Adamczyk and E. Długoń, "The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ systems," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 11–17, Apr. 2012.
- [43] C. Song, X. Dong, and C. S. E. T. Al, "Preparation and Characterization of Tetracomponent ZnO/SiO₂/SnO₂/TiO₂ Composite Nanofibers by Electrospinning," 2012.

Ábrajegyzék

1. ábra: Fotokatalízis [3].....	7
2. ábra: Fotodegradáció aránya különböző fém-oxidokkal adalékolt amorf TiO_2 -nál [12]	10
3. ábra: Emulziós polimerizáció [16].....	10
4. ábra: Polimerizáció konverziós foka [18].....	11
5. ábra: Szol-gél módszer [20].....	12
6. ábra: ALD ciklus vázlatosan[24]	13
7. ábra: ALD reaktor vázlatos elrendezése[22]	14
8. ábra: Növekedési sebesség függése a hőmérséklettől az ALD során[22].....	15
9. ábra: A megszáradt SiO_2 - TiO_2 gél.....	18
10. ábra: SiO_2 SEM felvétele.....	22
11. ábra: PMMA SEM felvétele.....	22
12. ábra: SiO_2 10000-szeres nagyítású TEM képe.....	23
13. ábra: SiO_2 40000-szeres nagyítású TEM képe.....	23
14. ábra: PMMA 20000-szeres nagyítású TEM képe.....	23
15. ábra: PMMA 100000-szeres nagyítású TEM képe	24
16. ábra: SiO_2 -ról készült FT-IR felvétel.....	24
17. ábra: Nem mosott PMMA-ról készült FT-IR felvétel	25
18. ábra: Mosott PMMA-ról készült FT-IR felvétel.....	25
19. ábra: Különböző hőmérsékleteken leválasztott TiO_2	26
20. ábra: 80 °C és 300 °C-on SiO_2 -ra leválasztott TiO_2	28
21. ábra: 80 °C-on PMMA-ra leválasztott TiO_2	28
22. ábra: 80 °C és 250 °C-on leválasztott Al_2O_3 XRD képe	29
23. ábra: 80 °C és 250 °C-on leválasztott ZnO XRD képe.....	29
24. ábra: SiO_2/TiO_2 – 80 °C TEM felvétel (10000-szeres nagyítás)	30
25. ábra: SiO_2/TiO_2 – 80 °C TEM felvétel (40000-szeres nagyítás)	30
26. ábra: SiO_2/TiO_2 – 300 °C TEM felvétel (4000-szeres nagyítás).....	31
27. ábra: SiO_2/TiO_2 – 300 °C TEM felvétel (40000-szeres nagyítás)	31
28. ábra: PMMA/ TiO_2 TEM felvétel	31
29. ábra: SiO_2/Al_2O_3 – 80 °C TEM felvétel.....	32
30. ábra: SiO_2/Al_2O_3 – 250 °C TEM felvétel	32
31. ábra: SiO_2/ZnO – 80 °C TEM felvétel.....	33
32. ábra: SiO_2/ZnO – 250 °C TEM felvétel	33
33. ábra: PMMA/ TiO_2 FT-IR felvétel	34
34. ábra: SiO_2/TiO_2 - 80 °C FT-IR felvétel.....	34
35. ábra: SiO_2/TiO_2 - 300 °C FT-IR felvétel	34
36. ábra: SiO_2/Al_2O_3 - 80 °C FT-IR felvétel	35
37. ábra: SiO_2/ZnO - 80 °C FT-IR felvétel.....	35
38. ábra: Szol-gél minták XRD felvétele	36
39. ábra: Szol-gél PMMA- TiO_2 TEM felvétel.....	36
40. ábra: Szol-gél SiO_2/TiO_2 TEM felvétel (10000-szeres nagyítás)	37
41. ábra: Szol-gél SiO_2/TiO_2 TEM felvétel (100000-szeres nagyítás).....	37
42. ábra: ALD SiO_2/TiO_2 minták fotokatalitikus görbéi	38
43. ábra: ALD PMMA/ TiO_2 minta fotokatalitikus görbéje.....	39
44. ábra: ALD SiO_2/Al_2O_3 minták fotokatalitikus görbéi	39
45. ábra: ALD SiO_2/ZnO minták fotokatalitikus görbéi.....	40
46. ábra: Szol-gél minták fotokatalízise.....	40