

Fotoaktív szol-gél bevonatok előállítása és jellemzése

TDK dolgozat

Készítette: Fónagy Péter

Témavezető: **Dr. Hórvölgyi Zoltán** egyetemi tanár

BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Konzulens: **Tegze Borbála** PhD hallgató

BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Fotoaktív szol-gél bevonatok előállítása és jellemzése

Fónagy Péter, III. évf. (BSc)

Témavezető: **Dr. Hórvölgyi Zoltán** egyetemi tanár

BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Konzulens: **Tegze Borbála** PhD hallgató

BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

1. Bevezető

A TiO_2 fotoaktív tulajdonságú félvezető. A fotokatalízis legígéretesebb felhasználási területe a heterogén katalízis. Ez por és vékonyréteg formájában lehetséges. A vékonyrétegek könnyen kezelhetők, ami előnyössé teszi a felhasználásukat akár ipari szinten is. Emellett a színezék érzékenyített napelemekben használják, melyeknek szinte kizárólagos alapanyagaként szolgál.

Munkámban tiszta és módosított TiO_2 rétegeket állítottam elő, és ezek szerves színezékekkel történő kölcsönhatásait vizsgáltam.

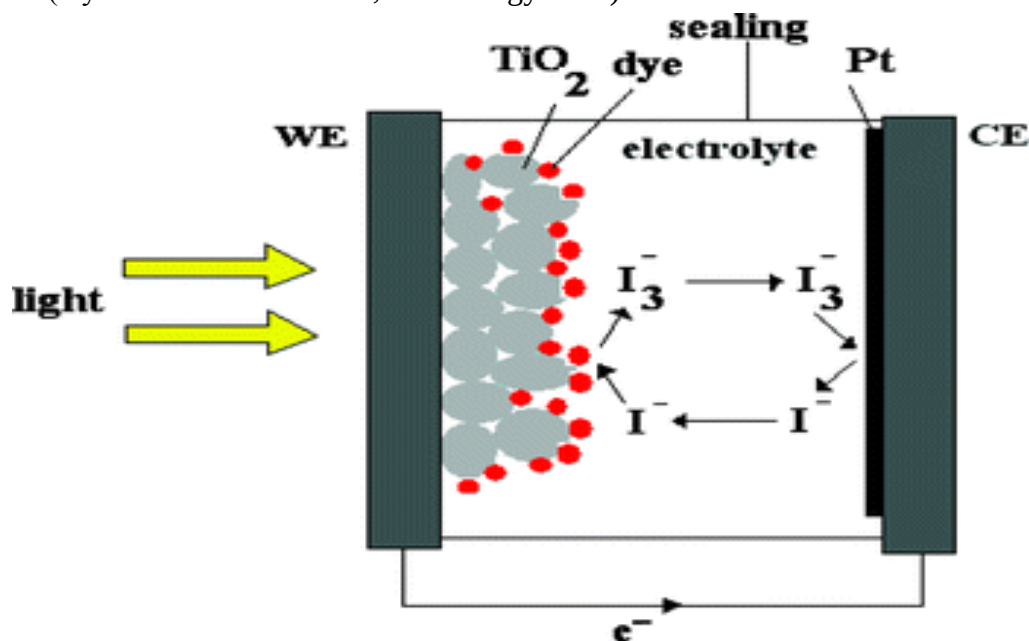
Dolgozatom irodalmi áttekintésében a TiO_2 felhasználási módjaival, szerepével és végül egyéb hatásaival foglalkozom. Ezután részletesen ismertetem a kísérleti módszereket és kiértékelem a kísérletek eredményeit. Megvizsgálom a színezékek adszorpcióját a rétegeken, a fotoaktivitás mértékét és lefolyását. Végül összefoglalom az eredményeket.

3. Irodalmi áttekintés

A TiO_2 előfordul a természetben is három formában, ezek a rutil, anatáz és brookit.^[27] Felhasználják festékekben és kozmetikai szerekben is.

A TiO_2 fotokatalitikus tulajdonsága révén szerves szennyeződések oxidálására alkalmas fény jelenlétében.^[1] Ehhez az szükséges, hogy fény hatására elektronok lépjenek át a vezetési sávba. A TiO_2 esetén ez a jelenség elsősorban UV fény hatására tapasztalható, de megfelelő adalékolással látható fény hatására is tapasztalhatunk fotoaktivitást. Gyakori a nemesfém (pl. ezüst^[2] és arany^[3]) és nemfémes (pl. $\text{N}^{[4]}$, $\text{S}^{[5]}$) adalékok használata. Ezek az adalékok általában növelik az UV fény hatására létrejövő katalitikus hatást is. Ezt a tulajdonságot többek között antibakteriális^[6-7] és szerves szennyezők elleni^[1] katalizátorok használják ki.

Ugyanúgy félvezető tulajdonsága teszi alkalmassá arra a TiO_2 -ot, hogy napelemek alapanyagául szolgáljon. Mivel tiltott sáv energiáját a napfényből származó fotonok nem tudják biztosítani, ezért egy lehetséges irányzat, hogy látható fényben gerjeszthető anyagokkal, vagyis színezékekkel kombinálják. A látható fény gerjeszti a színezékeket, a gerjesztett színezékek pedig elektront csatolnak be a TiO_2 vezetési sávjába, közben oxidálódnak. A napelem cellákhoz szükséges még egy redox rendszer, ami az oxidálódott színezékeket redukálni képes. Ezt az összeállítást nevezik színezék érzékenyített napelem cellának (Dye-sensitized solar cell, DSSC vagy DSC).^[4-5]



1. ábra: A színezék érzékenyített napelemek vázlatos ábrája

A ZnO is a TiO_2 -hoz hasonló tiltott sáv energiával rendelkezik, így felhasználási módjai is hasonlóak. Hatékony fotokatalizátor és antibakteriális bevonat készíthető belőle, valamint DSSC alapanyagként is használható.^[8-10]

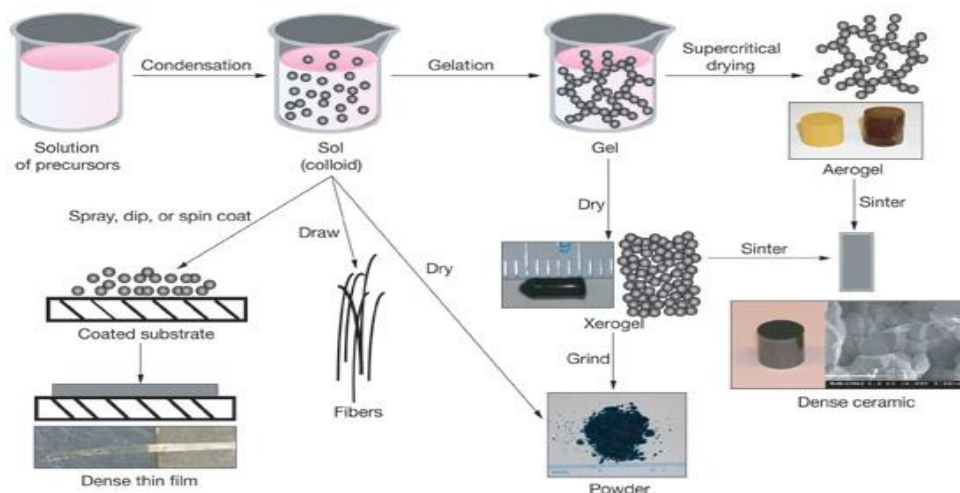
Mivel a ZnO ára jóval alacsonyabb, a TiO_2 - ZnO kompozit rendszerek olcsóbb alternatívát jelenthetnek. A TiO_2 - ZnO kompoziton fotoaktivitása a szerkezettől függően nagy

mértékben változhat. A legtöbb ZnO-TiO₂ kompozit nem mutatott megnövekedett aktivitást^[24-25], de egyes esetekben nagyságrendi növekedést is megfigyeltek^[26].

A rétegekben adszorbeált színezék molekulák koncentrációja jóval magasabb mint oldatban, ezért a vékonyrétegben jelentős a színezékek asszociációja, aggregációja. Részletesebben a rodamin 6G és metilénkék színezékek példáján mutatom be az aggregációs jelenségeket, mivel a kísérleti munka során ilyen színezékanyagokkal dolgoztam.

A rodamin 6G színezék magas koncentrációkban dimerizálódik. A dimer csúcs maximuma 500nm, a monomer 530nm környékén van. A metilénkék aggregációját agyagásványokban vizsgálták kimerítően^[14-16]. Az aggregáció függ az adszorbeált metilénkék felületi koncentrációjától és a felület töltésétől is^[17]. A magas szinten aggregált metilénkék abszorbancia maximuma 525nm-től 570nm-ig változhat^[14-17]. A monomer maximuma 670nm, de ez a forma alig fordul elő felületeken adszorbeált metilénkék esetén.

A nanoszerkezetű félvezető oxid vékonyrétegek létrehozására számos módszer áll rendelkezésre. A pulzáló lézerleválasztás, a kémiai gőzfázisú rétegleválasztás (CVD), a vákuum porlasztás^[18] és a szol-gél módszer mind alkalmasak. Ezek közül a szol-gél módszer számos előnnyel rendelkezik. Ez a módszer alacsony hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson használható, így olcsó és változatos lehetőségeket biztosít. Ezen okokból én is a szol-gél mártásos technikát alkalmaztam^[19] a rétegek előállítására.

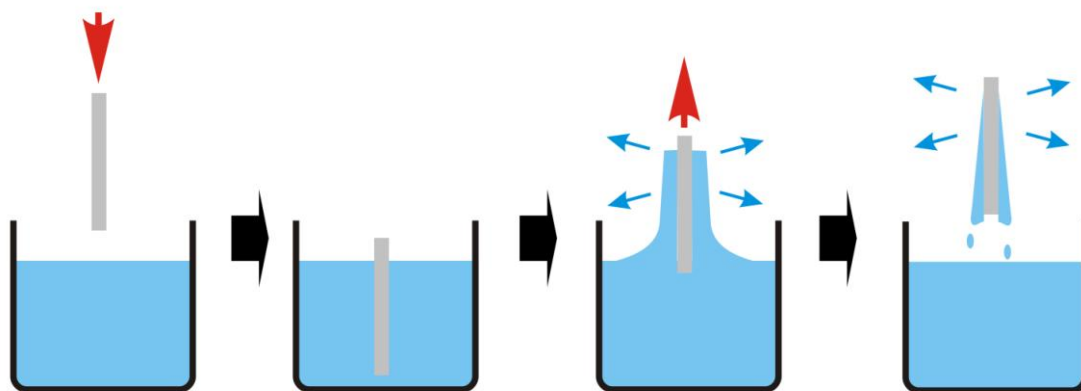


2. ábra: A szol-gél módszer vázlatos ábrája, a felhasználás lehetőségei

A szol-gél módszer lényege az, hogy folyadék közegben prekursor molekulák, legtöbbször fém-alkoxidok hidrolízise és polikondenzációja során gél keletkezik. Szol-gél módszerrel lehetőség van vékonyréteg kialakítására, ekkor a gélesedés a szol hordozóra való felvitele során történik meg, az oldószer párolgásával. Az egyik rétegeképzési módszer a mártásos, úgy nevezett dip-coating eljárás.

Ahogy az oldószer többsége elpárolog, egy amorf vékonyréteg alakul ki a hordozó felszínén. A hőkezelési lépés során először elpárolog az oldószer maradéka, ha a szol tartalmazott pórusképzőt kialakul a végleges pórusrendszer és a kristályszerkezet. A TiO₂

fotokatalitikus szempontból legelőnyösebb anatáz formája 400°C környékén alakul ki. Az ennél alacsonyabb hőkezelés esetén amorf fázist kapunk. A sokkal magasabb (1000°C körüli) hőkezelés rutil formát eredményez, de már ennél jóval alacsonyabb hőmérsékleteken is részben átalakulhat az anatáz rutillá^[20].



3. ábra: A dip-coating módszer vázlatos ábrája

A Na^+ ionok a hőkezelési lépés során az üvegből a rétegbe diffundálnak és rontják a fotoaktivitást. Ennek legelfogadottabb magyarázata az, hogy a Na^+ ionok rekombinációs centrumként szolgálnak a TiO_2 számára, így csökkentve annak aktivitását^[21]. Más feltételezések szerint az anatáz képződési hőmérsékletére és a részecskeméretre gyakorolt hatása elegendő magyarázat a Na^+ ionok aktivitás csökkentő hatására, és a rekombinációs centrum magyarázat nem szükséges^[22].

A hatás pontos mechanizmusától függetlenül fontos megállapítás, hogy a Na^+ ionok nagyban csökkentik a rétegek fotoaktivitását, így az üveg hordozót el kell szigetelni a TiO_2 rétegektől. Erre a célra gyakran alkalmaznak kompakt SiO_2 vékonyrétegeket.

A TiO_2 rétegek aktivitását gyakran jellemzik színezékek bomlásával. A rétegekben végbemenő bomlások kinetikája leggyakrabban pszeudo-elsőrendű, de gyakran előfordul a pszeudo-nulladrendű is. A felszíni reakciókinetika alaposabb megértését általában a Langmuir–Hinshelwood modell segíti elő, amely a felszínen adszorbeált molekulák reakcióit írja le^{[1][23]}.

Bár a TiO_2 mindennapi életünk részét képezi, a nanostrukturált anyagok természeti hatása azonban nagyban különbözhet természetes formáitól, márpedig a felhasználás szempontjából rendkívül fontos a környezetre és az emberre gyakorolt hatás is. Különös tekintettel arra, hogy a tervezett nanoanyagok (nano TiO_2 , ZnO és Ag) felhasználási

területeinek bővülésével egyre magasabb koncentrációkban találhatóak meg a természetben^[28].

Klinikai vizsgálatok igazolják, hogy a TiO_2 nanorészecskék a bőrfelületen nem jutnak át, vagyis az ember számára közvetlenül nem veszélyesek. In vitro vizsgálatok szerint a sejtfunkciókat nagy mértékben befolyásolhatják. A TiO_2 fény hatására reaktív oxigénvegyületeket képez, amik negatívan befolyásolják a sejt működést (proliferáció, apoptózis, differenciálódás).^[29]

4. Célkitűzések

Munkám célja az volt, hogy a TiO_2 félvezető fotokatalitikus tulajdonságait tanulmányozzam.

Pórusos TiO_2 , ZnO , illetve TiO_2/ZnO kompozit és ezüsttel módosított rétegeket hoztam létre szol-gél módszerrel. Ezek jellemzése optikai spektroszkópiás módszerrel. A vékonyréteg pórusrendszerébe színezékeket vittem be, ezek bomlásának követésével vizsgáltam a rétegek fotoaktivitását UV és látható fény hatására, illetve a felületükön adszorbeált szerves színezékek viselkedését is jellemeztem.

Elsődleges célom az volt, hogy közvetlenül a rétegekben tanulmányozhassam a színezékek bomlását. Így nem csak a réteg általános fotoaktivitásáról nyerünk információt, hanem a színezék és a félvezető közti kölcsönhatásokról is.

A vizsgálati módszer alkalmas annak megállapítására, hogy a színezék képes-e elektront juttatni a félvezető vezetési sávjába, amely például kulcsfontosságú kérdés a színezék-érzékenyített napelemek (DSSC) esetén. A felhasznált vizsgálati módszer így nem csak a fotoaktivitásról nyújt információt gyors és könnyen elvégezhető eljárással, de információt szolgáltat a rétegben történt egyéb változásokról és a színezék tulajdonságairól is.

Az adszorbeált színezékek vizsgálatához elengedhetetlen volt a színezék adszorpciót befolyásoló tényezők vizsgálata is. Vizsgáltam a színezék szerkezetének és a pH-nak a szerepét az adszorpcióban.

Vizsgáltam az ezüst adalékolás különböző módjait a fotoaktivitás javítására és látható tartományba való áttolása érdekében. Egyrészt ezüsttel impregnált rétegeket készítettem, ahol az ezüstöt a TiO_2 rétegek pórusaiba oldatból adszorbeáltam. Másrészt ezüsttel interkalált TiO_2 rétegeket állítottam elő, mely esetben a prekursor szolokba tettem az AgNO_3 oldatot, így a rétegek belsejében halmozódott fel az ezüst, nem a felületükön.

Készítettem ZnO/TiO_2 kompozit rendszereket, hogy ezzel próbáljam javítani a TiO_2 fotoaktivitását.

Kiegészítő vizsgálatokként végeztem oldatban is fotokatalitikus tesztek, ahol a rétegeket színezék oldatba helyeztem és UV fénnel világítottam be őket.

A TiO_2 fotoaktivitását jelentősen csökkenti a Na^+ ionok jelenléte, amik a hőkezelési lépés során az üvegből a rétegekbe diffundálnak. Ezért SiO_2 védőrétegeket alkalmaztam a Na^+ ionok kizárására és így a fotoaktivitás növelésére.

5. Kísérleti rész

5.1. Felhasznált vegyszerek

- Titán-butoxid (Acros 99%)
- Titán-izopropoxid (Acros 96%)
- Tetraetil-ortoszilikát (TEOS, Merck 99%)
- Cetil-trimetil-ammónium-bromid (CTAB, kationos felületaktív anyag, Acros 99%)
- Pluronic P123 (nemionos felületaktív anyag, átlagos móltömeg 5800 Da, SigmaAldrich 99>%)
- Acetil-aceton (AcAc, Acros 99>%)
- Salétromsav (Lachner 65%, G.R.)
- Kénsav (Carlo Erba 98%, A.R.)
- Abszolút etil-alkohol (Reanal 99,7>%, A.R.)
- Izopropil-alkohol (Lachner 99,7>%, A.R.)
- Rodamin 6G (R6G, színezék, Sigma-Aldrich 95%)
- Ezüst-nitrát (Lachner 99,9%, G.R.)
- Desztillált víz
- Millipore víz (ioncserélt, tisztított desztillált víz, Millipore Simplicity 185, fajlagos ellenállás: 18,2 MΩcm)
- Ultra mosogatópor
- Metilénkék
- Cink-acetát-dihidrát (A.C.S. Reagent; 98+%; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M.w: 219,51; Sigma-Aldrich)
- Polivinilpirrolidon (PVP) (K90; $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_x$; M.w. 360 000; Fluka Analytical)
- Dietanolamin (for synthesis, $\geq 98\%$, Merck)

5.2. Felhasznált eszközök és műszerek

- mikroszkóp tárgylemezek (Menzel Gläser)
- Üvegágó, csipesz, papírvatta, irattartó csipesz, Folpack fólia
- Réteghúzó berendezés (MTA-ban készült)
- Mérőhengerek, főzőpoharak, pipetták, vasmagok, porcelán tégelyek, mérőlombikok, kristályosító csészék
- UV-Vis spektrofotométer (Analytic Jena SPECORD 200)
- Analitikai mérleg (KERN ABJ 120-4NM)
- Fűthető mágneses keverő
- Ultrahangfürdő (Elma Elmasonic S 15 H)
- Kemence (Nabertherm Controller B170, Nabertherm Controller B180)
- UV lámpa (Phillips CLEO HPA 400S, 400W)
- Látható fényű lámpa: LED7/A60/827/100-240V/E27/F/HBX1/6

- Látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálatokhoz szükséges fa doboz: egyéni

5.3. Felhasznált szolok

A laborban korábban kidolgozott szolok receptjeit és mérési összeállításait használtam.^[30]

Kompakt szilícium-dioxid réteg létrehozására alkalmas szol (kSiO_2)

38,5 ml abszolút etanolhoz 10 ml 0,01 M koncentrációjú sósav-oldatot mértem, majd egy részletben 31 ml TEOS-ot adtam hozzá, és szobahőmérsékleten hagytam egy órán keresztül keveredni. A kész prekursor szolból 6 cm/perc réteghúzási sebességgel bevonatokat képeztem. Végül 450°C-on 30 percen keresztül kalcináltam, 20 perces felfűtési idő mellett

Cetil-trimetil ammónium bromidos, mezopórusos titán-dioxid réteg létrehozására alkalmas szol (TiO_2/CTAB)

55,5 ml abszolút etanolhoz 1,566 g (4,30 mmol) cetil-trimetil-ammónium-bromidot mértem és addig kevertettem, míg teljesen feloldódott. Ezután 11,7 ml (36,6 mmol) titánbutoxidot, 0,7 ml tömény salétromsavat és 0,5 ml desztillált vizet adtam hozzá. Ezt követően két órán keresztül 60°C-on kevertettem, majd a kész prekursor szol felhasználásával 12cm/perc húzási sebességgel vékonyrétegeket képeztem. Végül 450°C-on fél órán keresztül hőkezelttem 5°C/perc felfűtési sebességgel.

Pluronic P123-mal templátolt, interkalált ezüstöt tartalmazó titán-dioxid réteg létrehozására alkalmas szol ($\text{TiO}_2/\text{P123}/\text{Ag}$)

Bemértem 5 g Pluronic P123 felületakív anyagot 50 ml abszolút etanolba, és addig kevertettem szobahőmérsékleten, amíg teljesen feloldódott (~30 perc). Ezt követően előbb 7,5 ml titán-izopropoxidot, majd 2,5 ml acetilacetont csepegtettem bele, és 1 órán keresztül kevertettem. Végül intenzív keverés mellett 0,5 ml Millipore vizet és 0,5 ml 5 M koncentrációjú AgNO_3 vizes oldatát adtam hozzá, 30 percre ultrahangos fürdőbe helyeztem, majd egy órán át szobahőmérsékleten kevertettem. Az elkészült prekursor szolból 12 cm/perc sebességgel rétegeket húztam. Végül előbb 100°C-on 30 percig szárítottam a rétegeket, majd 480°C-on 60 percig hőkezelttem őket 5°C/perces felfűtési sebesség mellett.

Poli(vinilpirrolidon) tartalmú cink-oxid szol (ZnO/PVP)

Analitikai mérlegben kimértem 1,098g $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t főzőpohárba. Ezt követően 50 ml abszolút etanolt mértem ki mérőhengerbe, amelyhez 0,45 ml desztillált vizet és $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ot adtam. Mágneses keverőn kevertettem 15 percig 60°C-on, amíg a $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -t feloldódott. Az oldatot ultrahangos fürdőbe tettem 3 percre. A $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oldódását követően 2 g polivinilpirrolidon-t (PVP K90) adagoltam apró részletekben a szolhoz. 24 órán keresztül kevertettem.

12cm/perc húzási sebességgel húztam rétegeket. Végül 500°C-on egy órán keresztül hőkezelttem 5°C/perc felfűtési sebességgel.

Dietanol-amin tartalmú cink szol (ZnO/DEA)

A $\text{ZnAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ból kimértem 5,488g-ot. 50 ml abszolút etanolt adtam hozzá. 30 percig kevertettem mágneses keverőn kb 800-as fordulatszámon, 60°C-on. Ultrahangos fürdőbe tettem 10 percre. A 2,4 ml DEA cseppenkénti hozzáadása után az oldatom átlátszóvá vált. 24 órán keresztül kevertettem a szolt.

12cm/perc húzási sebességgel húztam rétegeket. Végül 500°C-on egy órán keresztül hőkezelttem 5°C/perc felfűtési sebességgel.

Cink-oxid - titán-dioxid kevert szol (ZnO-TiO_2 /DEA/CTAB)

A ZnO/DEA és a TiO_2 /CTAB 1:1 térfogatarányú keveréke. Összeöntés után rövid ideig állni hagytam, majd 12 cm/perc bemerítési és kihúzási sebességgel készítettem réteget. 450°C-on fél órán át hőkezelttem 5°C/perc felfűtési sebességgel.

4.4. A hordozók előkészítése

Hordozónak mikroszkóp tárgylemezeket használtam. Ezeket először üvegágóval megkarcoltam nagyjából a felüknél, majd félbetörtem őket, így egy tárgylemezből két mintát készítettem.

A homogén rétegek létrehozásához nagyon fontos a hordozók tisztasága. Ezért minden hordozót alaposan elmosogattam. A mosogatás lépései:

1. Mosás Ultra mosóporos vízben
2. Öblítés desztillált vízzel, leitatás
3. Rövid áztatás 10%-os kénsavban
4. Öblítés Millipore vízzel, leitatás
5. Törlés izopropanolos vattával
6. Mosás izopropanollal
7. Mosás Millipore vízzel

Mosogatás után papírcsipeszre akasztottam a mintákat és szobahőmérsékleten vagy szárítószekrényben (70°C-on) szárítottam őket. Ha sokáig száradtak, akkor folpack fóliával takartam le őket a porosodás megelőzésére.

4.5. A rétegek elkészítése

A rétegeket szol-gél mártásos, úgy nevezett dip-coating technikával készítettem. A megtisztított üveghordozókat egy réteghúzó készülékkel egyenletes sebességgel a prekursor szolba engedtem, majd egyenletes sebességgel kihúztam őket.

Kihúzás után 5-10 percig hagytam száradni a rétegeket, majd a kemencében hőkezelttem őket. A hőkezelés során eltávozott a maradék oldószer, kialakult a végső pórusrendszer és kristályszerkezet. A minták a kemencében lassan hűltek le, így elkerültem a hirtelen lehűlés okozta repedezést.

Ha a minták felhasználás előtt sokáig álltak a mintatartóban és porosodni kezdtek, akkor felhasználás előtt Millipore vízzel leöblítettem őket.

4.6. Színezék és ezüst impregnálása a rétegekbe

A színezékeket 10^{-3} M-os vizes oldatból, az ezüstöt 1M-os és 0,03M-os vizes közegű AgNO_3 oldatból juttattam a rétegekbe.

Az impregnálandó oldatokat 30ml-es főzőpoharakba töltöttem. 1 cm/perc bemerítési sebességet alkalmaztam, hogy az oldatok feltölthessék a pórusrendszert. A rétegeket 12 cm/perc sebességgel húztam ki az oldatból, majd Millipore-vízzel öblítettem őket, hogy a felszínhez csak gyengén kötődő molekulákat lemossam.

A színezékekkel impregnált rétegeket szobahőmérsékleten szárítottam, mert a szárítószekrényben szárított színezékekkel impregnált rétegekben a színezék eloszlás inhomogénvá vált.

Az ezüstözött rétegeket szintén szobahőmérsékleten szárítottam körülbelül 10 percig, majd kemencében 60°C -on 30 percig. Végül 450°C -on hőkezelttem őket 30 percig. Mindkét felfűtési lépcsőhöz $5^\circ\text{C}/\text{perc}$ felfűtési sebességet alkalmaztam.

4.7. UV-Vis spektroszkópiás mérések és az adatok alapján történt optikai illesztés

A mezopórusos bevonatok vastagságát és törésmutatóját UV-Vis spektrofotometriás mérések segítségével, vékonyréteg-optikai modell alapján becsültem. Az abszorbancia és transzmittancia spektrumokat Analytic Jena Specord 200 típusú monokromátoros spektrofotométer segítségével rögzítettem a tisztított üveglapokról (réteghúzás előtt) és a már hőkezelt bevonatokról. A spektrofotométer két fényforrással rendelkezett (Vis: halogén lámpa, UV: deutérium lámpa, váltás: 320nm-nél), melyek közül méréseimhez elegendő volt a halogén lámpa használata. A műszert 350-1100 nm közötti tartományban használtam 1 nm-es felbontással és 10 nm/sec pásztázási sebességgel.

A bevonatok elkészítésekor felvett hordozó és az elkészült bevonatok transzmittancia spektrumát felhasználva vékonyréteg optikai modell alapján illesztési paraméterként meghatároztam a törésmutató és rétegvastagság értékeit. Első lépésként egy Excel táblázatba behelyettesítettem a megfelelő helyekre az üveglapról és a rétegről felvett, az abszorbancia spektrumokból átszámított transzmittancia spektrumokat. A táblázat a modell alapján korrigálta a transzmittancia értékeit. Ezt a korrigált adatsort átvittem Origin kiértékelő szoftverbe, ahol tovább dolgoztam vele. A korrigált transzmittancia spektrumokra egy függvényt illesztettem. Az illesztés paraméterei:

- p1: az üveghordozó törésmutatója, rögzített paraméter, értéke 1,519
- p2: a hordozó diszperziós tényezője, rögzített paraméter, értéke 0,3
- kk: a spektrofotométer fényforrásának intenzitásállandóságára jellemző jósági faktor, rögzített paraméter, értéke 1
- g: a bevonat inhomogenitási tényezője, az esetek többségében 1 közeli érték, kezdőértéke 1
- q: a vékonyréteg diszperziós tényezője, széles határok között változó érték, kezdőértéke 0
- n0: a bevonat becsült törésmutatója, értékét az illesztés során kapjuk meg. Kezdőértéke bevonatonként változó

• d: a bevonat nanométerben kifejezett vastagságának századrésze, értékét az illesztés során kapjuk meg. Kezdőértéke bevonatonként változó

A cél az volt, hogy a mérési pontokra megfelelően illeszkedő függvényt kapjak, melynek két paraméterét, a törésmutatót (n_0) és a rétegvastagság századrészét (d) jegyeztem fel. Az illesztés jóságát a redukált khi-négyzet paraméter segítségével ellenőriztem, melynek ideális értéke 10^{-7} alatt volt.

A kapott törésmutató segítségével ki tudjuk számítani a bevonatok porozitását a Lorentz-Lorenz összefüggés segítségével:

$$p = \frac{\frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2}}{\frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2}} \quad \text{porozitás: } P = (1 - p) \cdot 100 \quad 1. \text{ összefüggés}$$

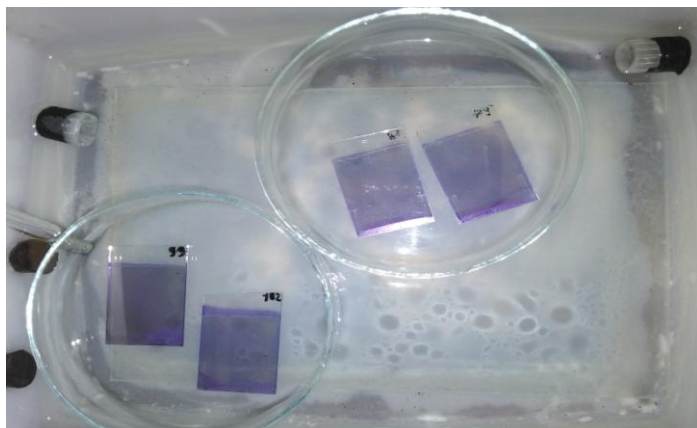
n_f a film illesztés során meghatározott törésmutatója, n_b pedig 2,4, az anyag tömbi törésmutatója (SiO_2 bevonatoknál $n_b = 1,45$, ZnO bevonatoknál $n_b = 2$, TiO_2 bevonatoknál $n_b = 2,4$).

Az impregnált bevonatok fotooxidációjának követését is UV-Vis spektroszkópiával végeztem. A rétegeket egy erre kialakított mintatartóba helyeztem, így mértem az abszorbancia spektrumukat. A rétegek mérése során referenciának levegőt alkalmaztam. Az oldatokat 10 mm optikai úthosszal rendelkező kvarc küvettában mértem. Referenciának az üres küvettát használtam.

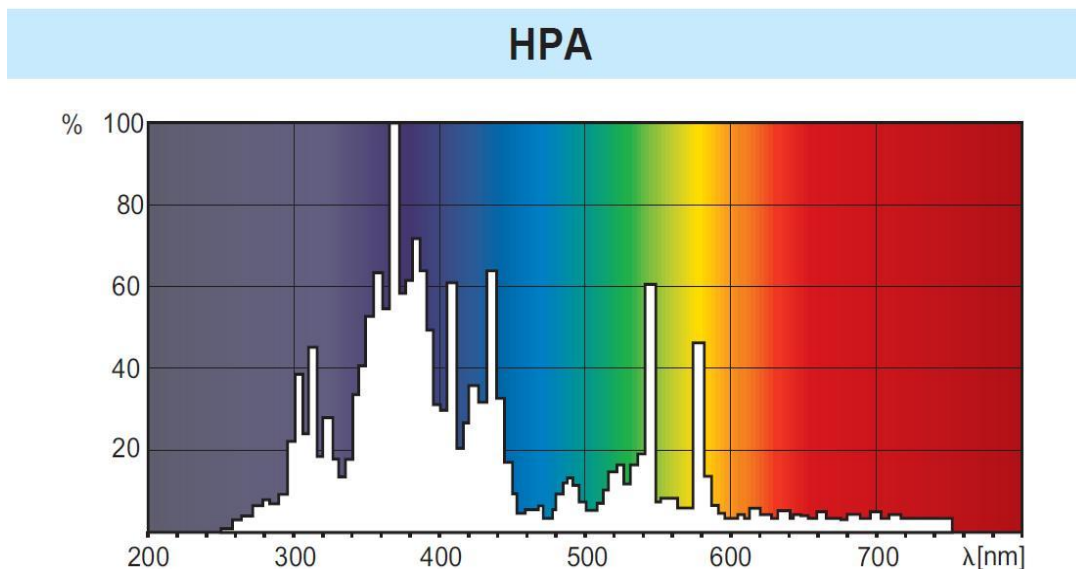
4.8. A rétegek jellemzése a felszívott színezék fotooxidációjának követésével

A rétegeket 10^{-3}M -os színezék oldattal impregnáltam, majd hagytam szabad levegőn megszáradni. Az eljáráshoz szükséges volt az, hogy a vizsgált színezékek jól adszorbeálódnak a rétegek pórusrendszerében. Lemértem a színezékekkel impregnált vékonyrétegek spektrumát, majd megvilágítottam a rétegeket UV illetve látható fénnel, és szabályos időközönként mértem az abszorbancia és transzmittancia spektrumukat 350-1100 nm-es hullámhossz tartományban UV-Vis spektroszkópiával.

UV vizsgálat esetén a rétegeket egyszerűen megtisztított Petri-csészékbe fektettem (az UV lámpa-minta távolság 30 cm volt). Mivel az UV-lámpa (5. ábra) erősen fűt, ezért ezeket a Petri-csészéket átfolyó vízfürdővel hűtöttem. A mérési összeállítás a 4. ábrán látható. Összesen öt percen keresztül világítottam be a rétegeket. Egy percen át 20 másodpercenként majd egy percenként mértem az abszorbancia és transzmittancia spektrumukat 350-1100 nm-es hullámhossz tartományban, UV-Vis spektrofotométerrel.



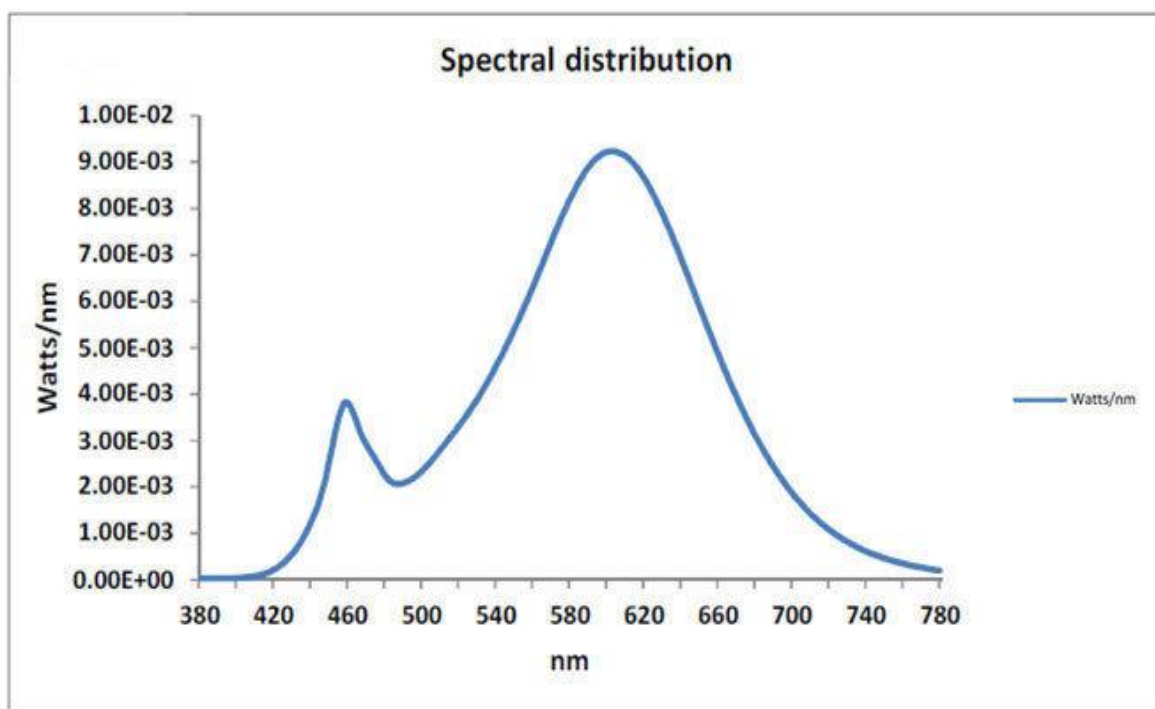
4. ábra: Az UV fényben végzett vizsgálatok mérési összeállítása



5. ábra: A fotokatalitikus tesztek során használt UV lámpa spektruma [31]

A látható fényben történt vizsgálatokat egy külön erre kialakított fa dobozban végeztem külső fény kizárása érdekében. A doboz belső oldalán két LED lámpa (6. ábra) volt felszerelve egymással szemben. Az üveglapokat a felső részüknél fogva (ahol a réteghúzóba be voltak fogva, és így nem került rájuk semmilyen réteg) fejjel lefelé egy erre kialakított részbe állítottam. Úgy helyeztem el őket, hogy pontosan fél úton legyenek a két lámpa között. A lámpa és minta távolsága 23 cm. Egyszerre két réteget mértem, amik között kb. 1 cm helyet hagytam minden alkalommal, így a fény beesési szögét nagyjából állandó értéken tartottam. Összesen 4 óráig világítottam be az egyes rétegeket és fél óránként mértem le a spektrumukat.

A látható fényben történt mérés egyik előnye az, hogy a réteg mindkét oldalát azonos módon világítja meg, így a kapott abszorbancia csökkenés jobban jellemzi a réteget, mint az UV mérésnél, ahol az üveglapnak csak az egyik oldalát világítja meg fény, a másik oldala pedig a Petri-csészével érintkezik.



6. ábra: A fotokatalitikus tesztek során használt látható fényű LED-ek spektruma[32]



7. ábra: a látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálatokhoz használt, házilag gyártott mérési elrendezés

4.9. Fotoaktivitás vizsgálatok színezék-oldatban

Akkor használtam ezt az eljárást, ha a színezék nem adszorbeálódott oldatból.

Ehhez a méréshez 10^{-5} M-os Rodamin 6G oldatot használtam. A rétegeket $25\text{-}25\text{cm}^3$ színezékoldatba helyeztem, 3 db azonos, 8 cm átmérőjű kristályosító csészében. Mágneses keverőmagot tettem az oldatokba, majd úgy helyeztem el ezeket, hogy a keverőmagok ne ütközzenek a rétegekbe és a kristályosító csésze fala ne árnyékolja a rétegeket. A kristályosító csészéket folyamatosan hűtöttem átfolyó hideg vizes hűtéssel.

Összesen 4 órán keresztül világítottam be az oldatokat UV fényben. Óránként mértem le az oldatok abszorbanciáját. A kristályosító csészék tartalmát 25cm^3 -es mérőlombikokba töltöttem pipettával, majd az oldatok párolgását kompenzálendő jelre töltöttem a lombikokat.

Az így kapott eredményekből százalékos abszorbancia csökkenést számítottam, és ezt vettem össze a különböző rétegek esetén.



8. ábra: Az oldatban történt fotokatalitikus tesztek során alkalmazott, házilag összeállított mérési elrendezés.

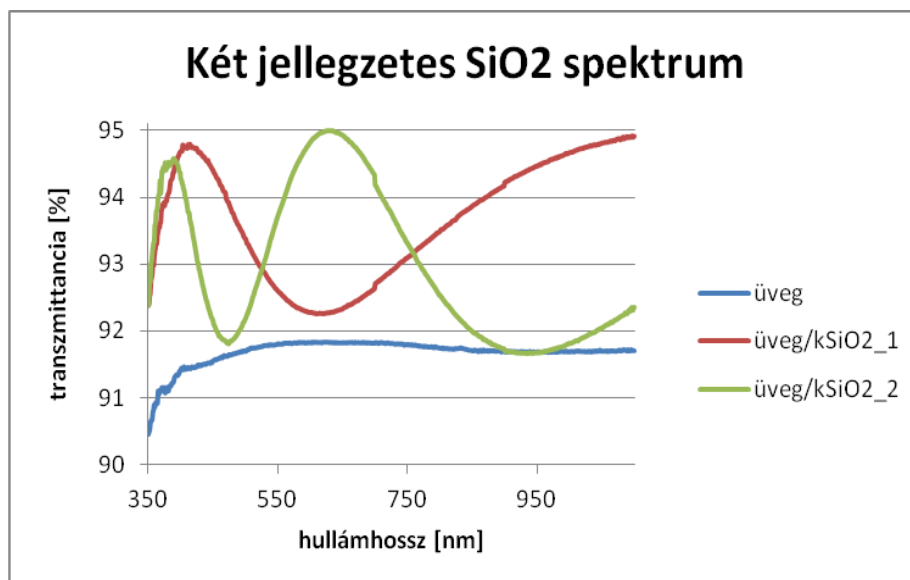
5. Eredmények

5.1. A bevonatok optikai tulajdonságai és ezek felhasználása a rétegek jellemzésére

A rétegek spektrumát mindig 350-1100 nm-es hullámhossz tartományban mértem UV-Vis abszorpciós spektroszkópiával. Ez alapján megvizsgáltam az optikai tulajdonságaikat. Optikai modell alapján programmal illesztettem rájuk, ez alapján határoztam meg a rétegek vastagságát és törésmutatóját. A törésmutatót a tömbfázisbeli törésmutatóhoz viszonyítva a Lorentz-Lorenz egyenletből kaptam meg a porozitást.

Kompakt SiO₂ rétegek optikai tulajdonságai

A kSiO₂ rétegek előállítására használt szol hosszú ideig használható. A SiO₂ rétegek vastagsága és így optikai tulajdonságai akár jelentősen változhatnak is a használt szol korától függően, de a rá húzott rétegek fotoaktivitását ez nem befolyásolja. Példaként két jellegzetes spektrumot mutatok be a 9. ábrán:



9. ábra: különböző vastagságú kompakt SiO₂ rétegek és üveglap hordozók transzmittancia spektruma

A spektrumok jellemzése optikai illesztés alapján:

üveg/kSiO₂_1

rétegvastagság: 213 nm

törésmutató: 1,44547

porozitás: 3,08%

üveg/kSiO₂_2

rétegvastagság: 324 nm

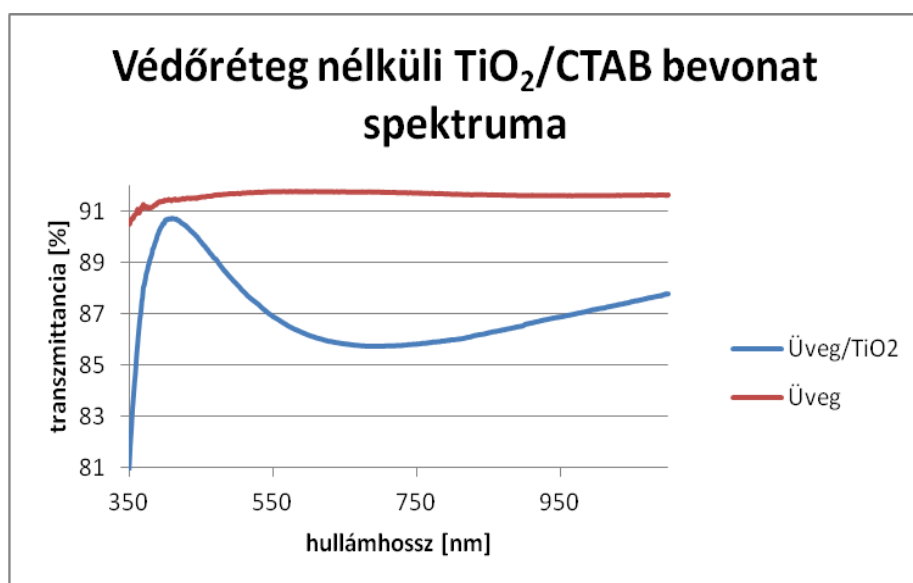
törésmutató: 1,44799

porozitás: 2,61%

Látható, hogy a különbséget elsősorban a rétegek vastagodása okozza. A vastagabb rétegek készültek idősebb szorból feltehetően a szorb öregedése miatt történt viszkozitás növekedés miatt. Ez kis hatással van a kettős rétegek optikai tulajdonságaira, de az ilyen mértékű vastagságbeli eltérés nem befolyásolja jelentősen a védőrétegre húzott egyéb rétegek fotoaktivitását.

Az üveglapok transzmittanciája 91-92% volt, a SiO_2 rétegek ezt akár 95%-ig is növelhették. A SiO_2 törésmutatója 1,45 míg az üveglapé 1,52. A törésmutató csökkenéssel magyarázható a transzmittancia növekedése.

TiO_2 /CTAB rétegek optikai tulajdonságai



10. ábra: Közvetlenül üveg hordozóra húzott TiO_2 réteg és üveg hordozó transzmittancia spektruma

A TiO_2 rétegek csökkentik az hordozó abszorbanciáját. Ez a TiO_2 2,4 értékű törésmutatójával magyarázható. Optikai modell alapján végzett illesztéssel meghatároztam a rétegvastagságot, törésmutatót és porozitást. Egy védőréteg nélküli TiO_2 réteg transzmittancia spektrumát a 10. ábra tartalmazza.

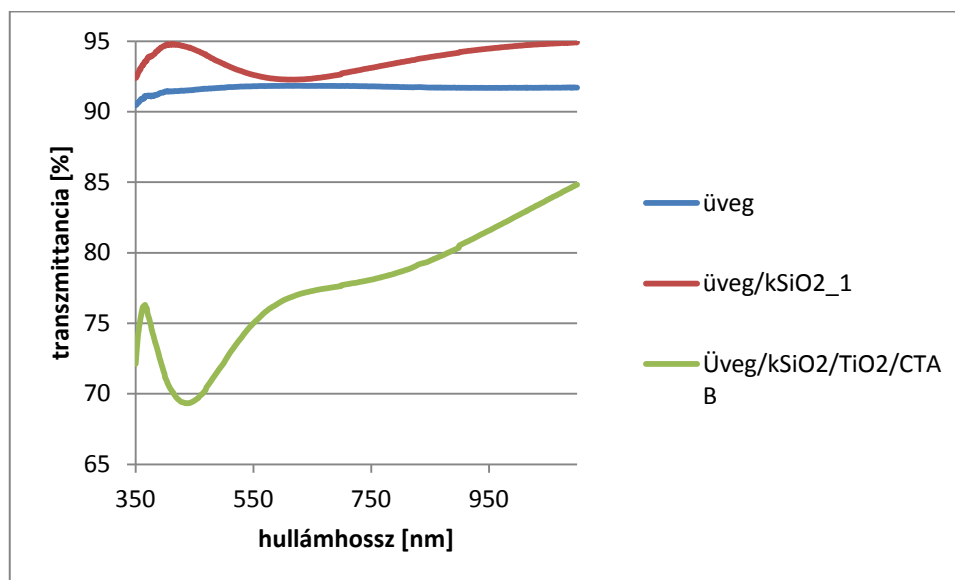
Üveg/ TiO_2 /CTAB

rétegvastagság: 119 nm

törésmutató: 1,6457

porozitás: 40,85%

SiO₂/TiO₂/CTAB kettős rétegek optikai tulajdonságai



11. ábra: Üveglap, kompakt SiO₂ réteg és kompakt SiO₂-re húzott pórusos TiO₂/CTAB rétegek transzmittancia spektrumainak összehasonlítása

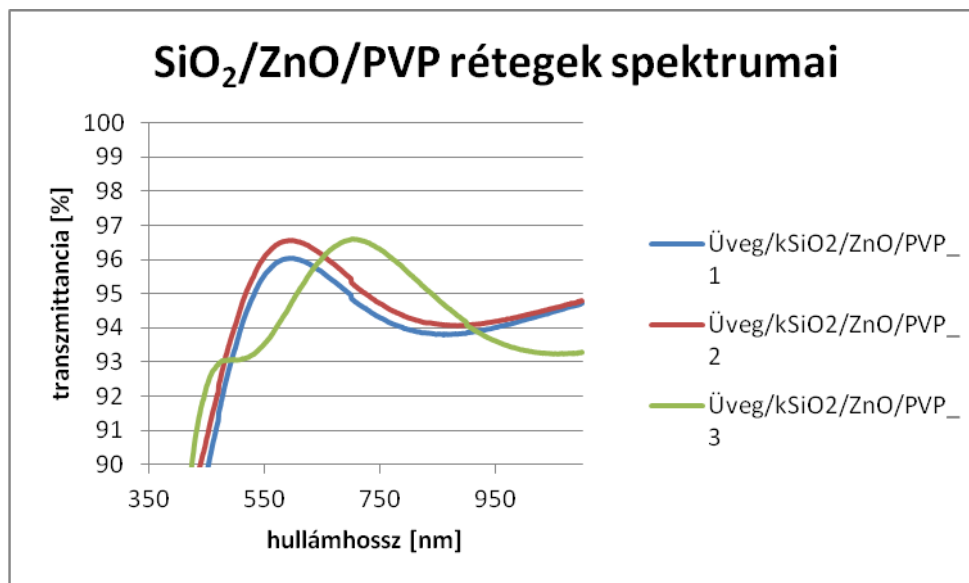
A SiO₂ védőrétegre húzott TiO₂ réteg spektrumát a 11. ábra tartalmazza. A spektrum alapján optikai illesztést végeztem.

Üveg/kSiO₂/TiO₂/CTAB
rétegvastagság: 59 nm
törésmutató: 1,85787
porozitás: 26,69%

A SiO₂-re húzott rétegek vékonyabbak lettek az üvegre húzott ugyanolyan rétegeknél. A rétegvastagság kb. a fele védőréteggel mint anélkül. Ennek oka a SiO₂ és az üveglap különböző nedvesíthetősége.

(A kapott törésmutatók, porozítások és rétegvastagságok csak a külső, TiO₂ rétegre vonatkoznak, nem az egész rendszerre.)

SiO₂/ZnO/PVP rétegek optikai tulajdonságai



12. ábra: Kompakt SiO₂ rétegre húzott, PVP-vel templátolt ZnO rétegek transzmittancia spektrumai

A ZnO/PVP spektrumát a 12. ábra tartalmazza. A ZnO/PVP rétegek fényáteresztése 400 nm körül drasztikusan csökken. Más tartományban azonban megnövelték a minták transzmittanciáját, akár 96%-ra is. Az optikai illesztést elvégeztem erre a rétegre is.

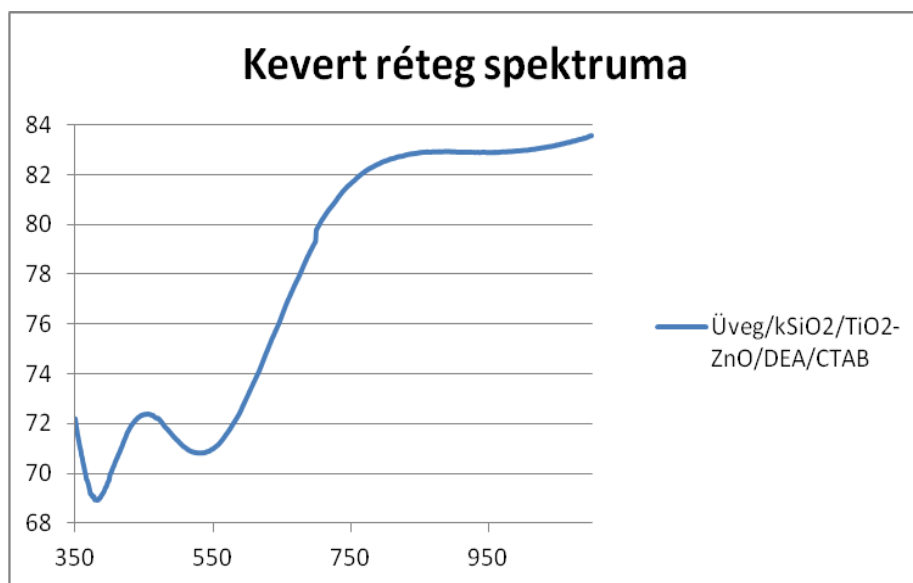
rétegvastagság: 161 nm

törésmutató: 1,3979

porozitás: 51,74%

A SiO₂ védőrétegre az illesztés sokkal kisebb rétegvastagságot adott, mint a ZnO felvitele előtti spektrumra történt illesztés, ami arra utalhat, hogy a ZnO 500°C-os hőkezelési hőmérsékletén a két réteg között jelentős volt a keveredés, a SiO₂ és ZnO rétegek nem válnak el élesen egymástól. Így a rétegvastagságra kapott adat nyilván nem reális. A törésmutató és az ez alapján számított porozitás azonban egybevág a korábbi mérések eredményeivel.

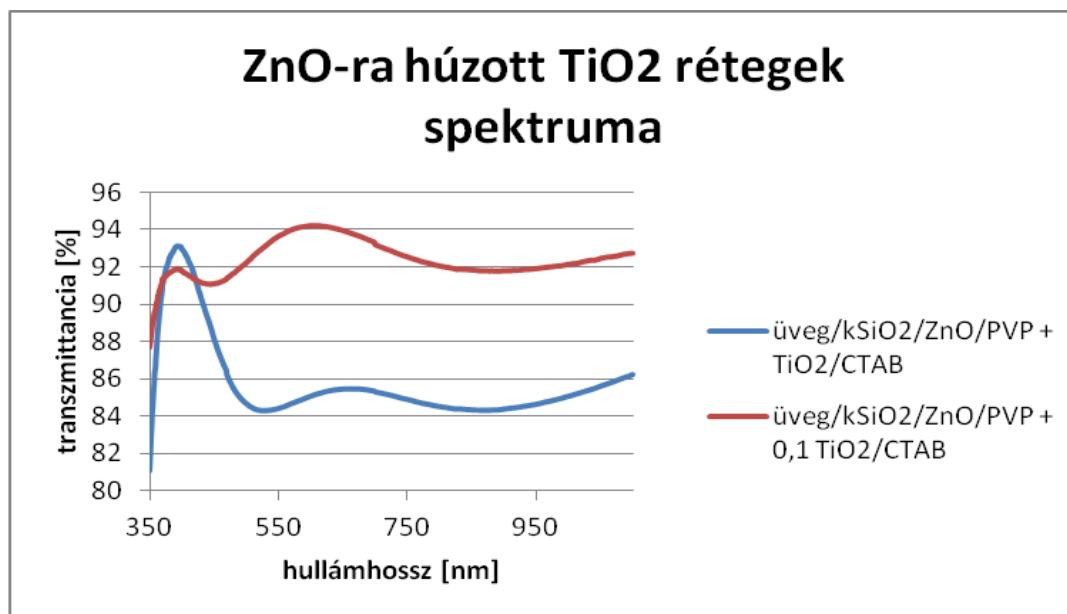
kSiO₂/TiO₂-ZnO/DEA/CTAB kevert rétegek optikai tulajdonságai



13. ábra: TiO₂-ZnO, dietanolaminnal stabilizált, CTAB-val templátolt kevert szorból SiO₂ védőrétegre húzott réteg spektruma

A TiO₂-ZnO kompozit réteg transzmittancia spektrumát a 13. ábra tartalmazza. A kevert rétegek optikailag a TiO₂ rétegekre hasonlítanak. A fényáteresztést hasonló mértékben csökkentik. A használt optikai modell nem alkalmazható olyan rétegekre, amelyek több anyagot tartalmaznak, így a ZnO-TiO₂ rétegek tulajdonságait nem tudtam a spektrumuk alapján meghatározni.

kSiO₂/ZnO/PVP + TiO₂/CTAB hármas rétegek optikai tulajdonságai



14. ábra: kompakt SiO₂-re húzott, PVP-vel templátolt ZnO rétegekre különböző töménységű TiO₂ szorból húzott rétegek spektruma

Készítettem három rétegű mintákat is, ahol a védőrétegre előbb ZnO majd TiO₂ réteget húztam. A TiO₂-t különböző hígításokban próbáltam ki. A kipróbált TiO₂:ZnO arányok: 1:1, 1:10, 1:50 és 1:100. Az 1/50 és 1/100 hígítású TiO₂ bevonattal készült rétegek optikailag és színezék adszorpció tekintetében is a ZnO rétegekhez hasonlítottak ami arra utal, hogy csak kevés TiO₂ került a felszínükre, ami nem változtatta meg a felületi tulajdonságaikat. A továbbiakban ezért csak az 1:1 és 1:10 aránnyal készült rétegeket tárgyalom. Ezek spektrumát a 14. ábra tartalmazza.

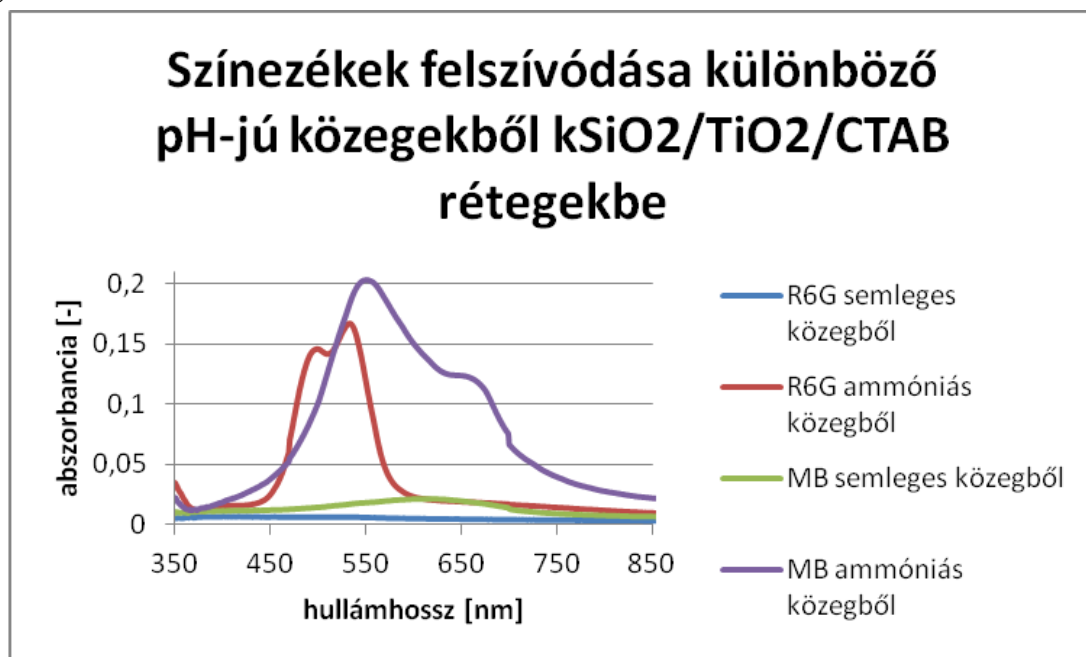
A használt optikai modell nem alkalmazható hármass rétegekre, így ezen rétegek tulajdonságait sem tudtam a spektrumuk alapján meghatározni.

5.2. Színezékek adszorpciója

A vizsgálati módszerhez nélkülözhetetlen a színezékek adszorpciója a pórusok felületén. Ezért vizsgáltam különböző színezékek adszorpcióját a rétegeken. Megfigyeltem az abszorpciós csúcsok változását. A kapott eredmények alapján a színezékkoncentrációt a Lambert-Beer-törvénnyel becsültem.

Az adszorpció feltételei:

A színezékek semleges közegből csak kis mértékben adszorbeálódtak, ezért lúgos közeget használtam.



15. ábra: Metilénkék és rodamin 6G színezékek felszívódása a rétegekbe semleges és ammóniával lúgosított (pH=10) vizes közegből

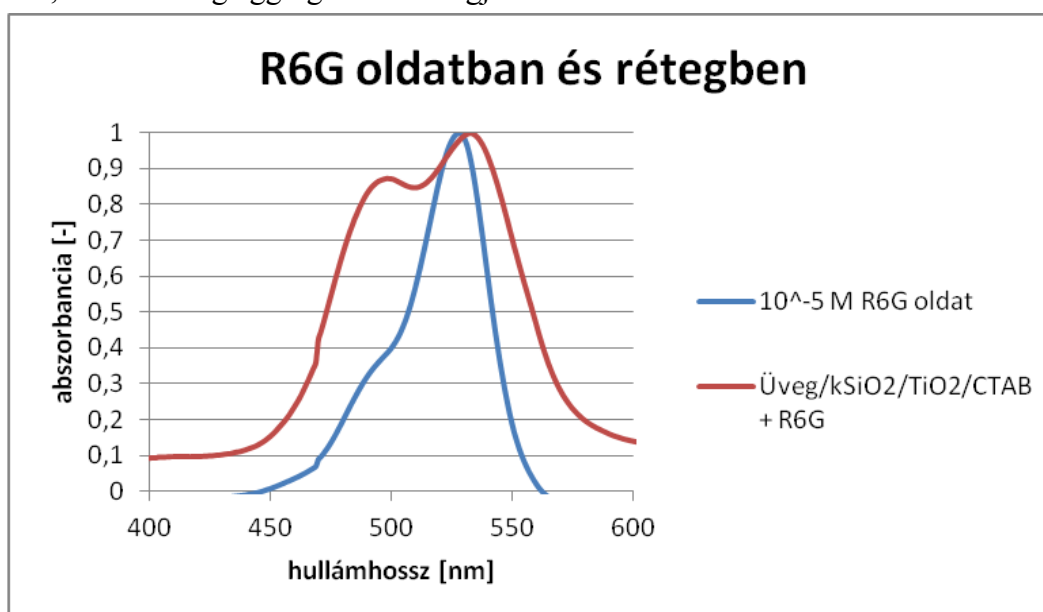
A 15. ában látható, hogy a kationos színezékek számottevően csak lúgos közegből szívódtak fel. Ez azzal magyarázható, hogy a színezékadszorpció felületi töltés kontrollált folyamat. A felületi töltéssűrűséget a pH-n keresztül tudjuk befolyásolni. A vizsgálataimhoz

kationos színezékeket használtam, amelyeket ammóniával lúgosított, pH=10-es oldatból impregnáltam. Így a pozitív töltésű színezék molekulák jól adszorbeálódtak a negatívra töltött felületen.

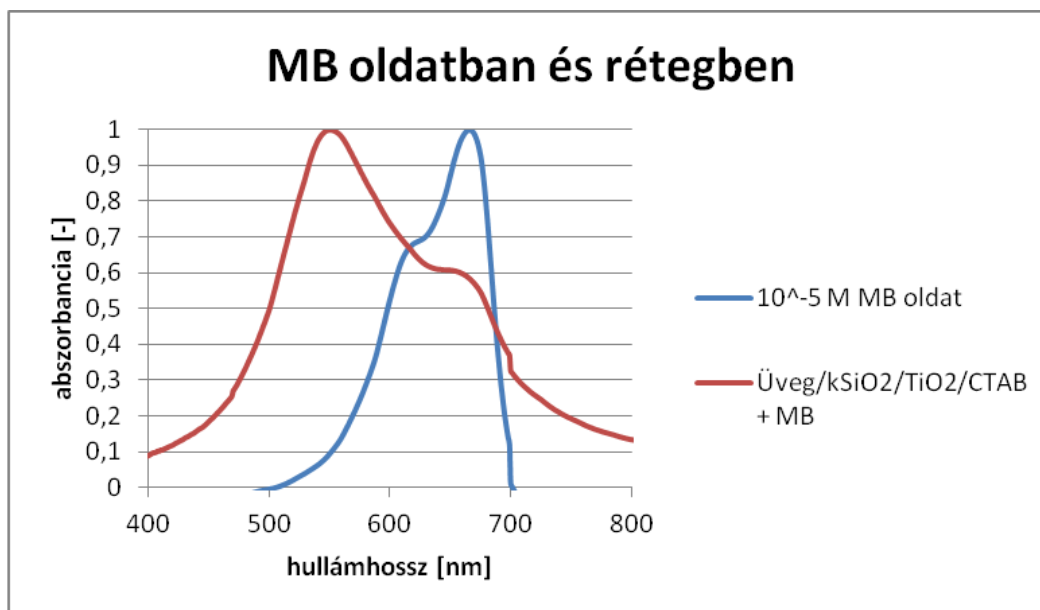
Minőségi jellemzés:

A színezékek a rétegekben speciális tulajdonságokat mutatnak. Összehasonlításként a rétegben adszorbeált színezékek csúcsait 10^{-5} M-os oldatok csúcsaival hasonlítottam össze. Mivel az oldat spektruma és a rétegben adszorbeált színezék spektruma között többszörös különbség volt, ezért az összes csúcsot maximumra normáltam.

A 16. és 17. ábrákon látható, hogy a színezékek csúcsa a rétegben mindig szélesebb. A R6G csúcs enyhén a vörös irányba tolódott, valószínűleg azért, mert a molekulák energiaállapotát kis mértékben megváltoztatja az adszorpció. A MB csúcs jelentősen eltolódott, valószínűleg aggregátumok megjelenésének hatására.



16. ábra: Rodamin 6G színezék csúcsa oldatban és vékonyrétegben



17. ábra: Metilénkék színezék csúcsa oldatban és vékonyrétegben

Mennyiségi jellemzés:

Színezékkoncentráció becslése Lambert-Beer-törvénnyel:

$$a = \epsilon \cdot l \cdot c$$

ahol:

a: abszorbancia [-]: $a = 0,117385$

ϵ : moláris abszorpciós együttható [cm^2/mol]: $\epsilon = 83502000 \text{ cm}^2/\text{mol}$
(a 10^{-5}M -os oldat abszorpciójából számítottam ki)

l: optikai úthossz: $2 \cdot \text{rétegvastagság} \cdot \text{porozitás}$: $l = 3,77 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$

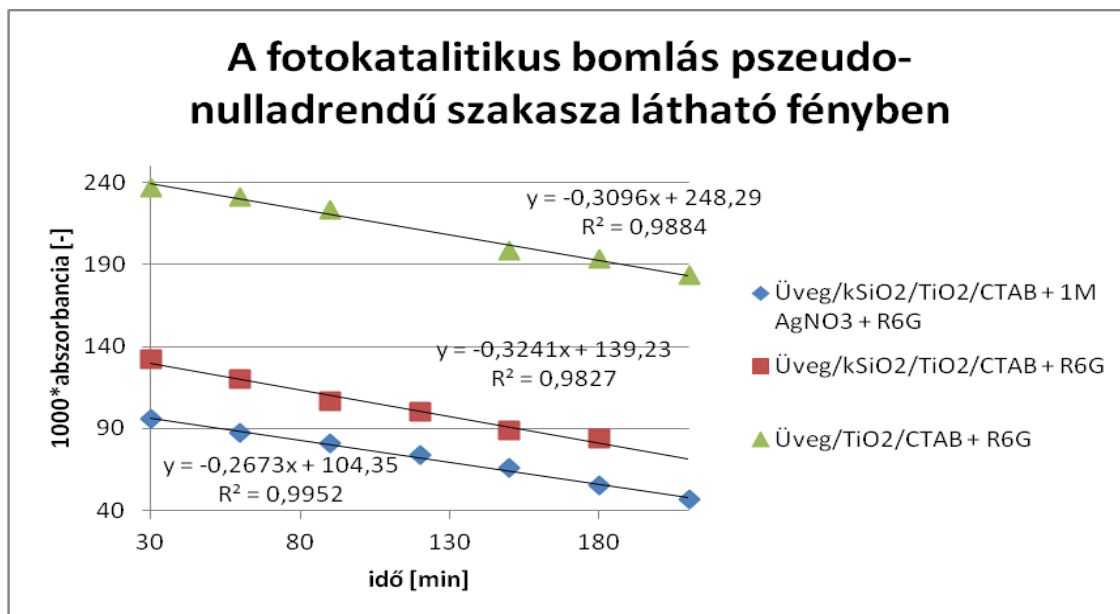
c: koncentráció

$$c = a / (\epsilon \cdot l) = 0,117385 / (83502000 \cdot 3,77 \cdot 10^{-6}) = 3,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3 = 0,373 \text{ mol/l}$$

Ez a magas koncentráció érték indokolja a magas szintű aggregációt, amit a rétegekben tapasztaltam.

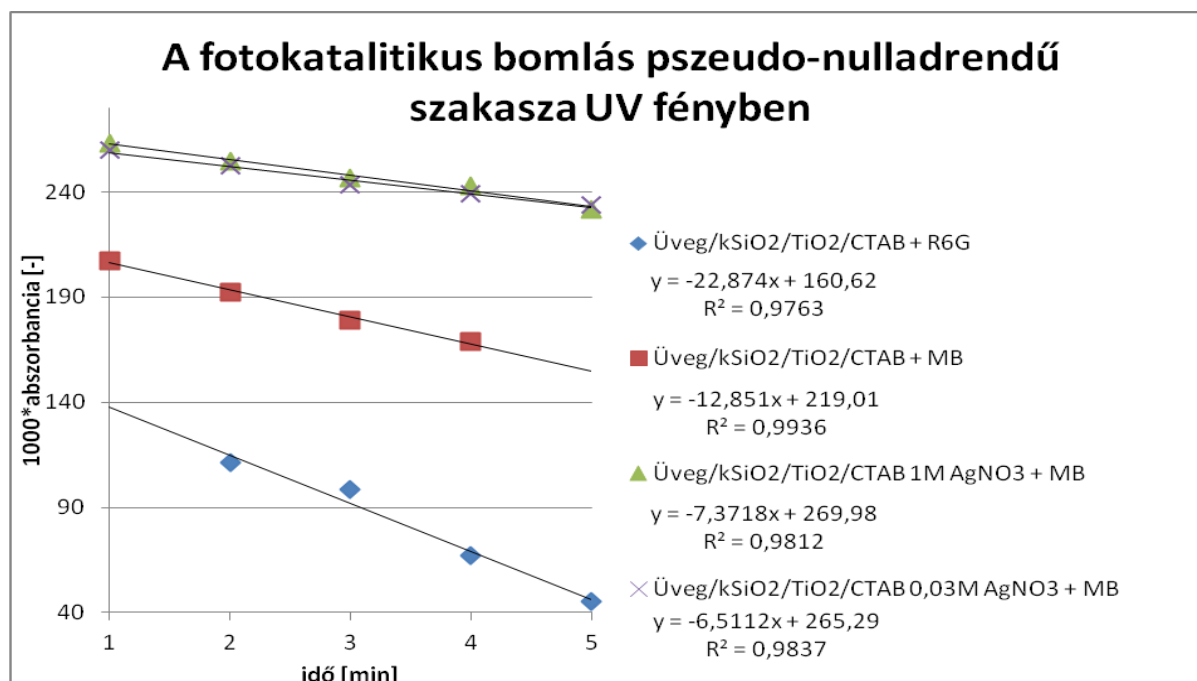
5.3. A fotooxidáció kinetikája

Jellemzően a kezdeti szakaszban gyors csökkenést tapasztaltam. Utána pszeudo-nulladrendű kinetikát követ a reakció egészen addig, amíg a koncentráció túl alacsony nem lesz. Azzal kapcsolatban nem tudtam egyértelmű következtetést levonni, hogy ez után milyen kinetikát követ a méréseim hosszából adódóan. A látható fényben végzett vizsgálatok a 30-210 perces szakaszon mutattak nulladrendű kinetikát. Feltételeztem, hogy az abszorbancia végig arányos a színezék koncentrációjával. A pontosabb eredmények érdekében az abszorbancia értékeket 1000-rel szoroztam. A pszeudo-nulladrendű kinetikát követő szakaszokat látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat során a 18., UV fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat során a 19. ábra tartalmazza.



18. ábra: Különböző rétegekben adszorbeált rodamin 6G színezék bomlása 30 és 210 perc között látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán. A mérési pontokra Excellel egyenest illesztettem, ábrázoltam az egyenesek egyenletét és az illesztés jóságára jellemző R^2 értéket

Az UV fényben végzett vizsgálatok során az 1-5 perces szakasz követett nulladrendű kinetikát

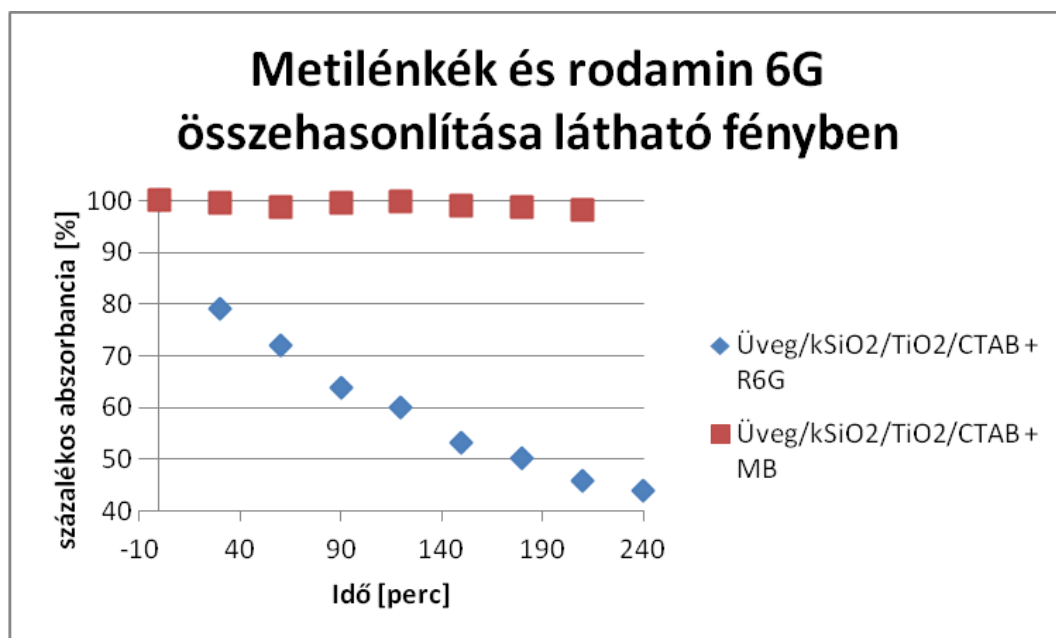


19. ábra: Különböző rétegekben adszorbeált rodamin 6G színezék bomlása 1 és 5 perc között UV fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán. A mérési pontokra Excellel egyenest illesztettem, ábrázoltam az egyenesek egyenletét és az illesztés jóságára jellemző R^2 értéket

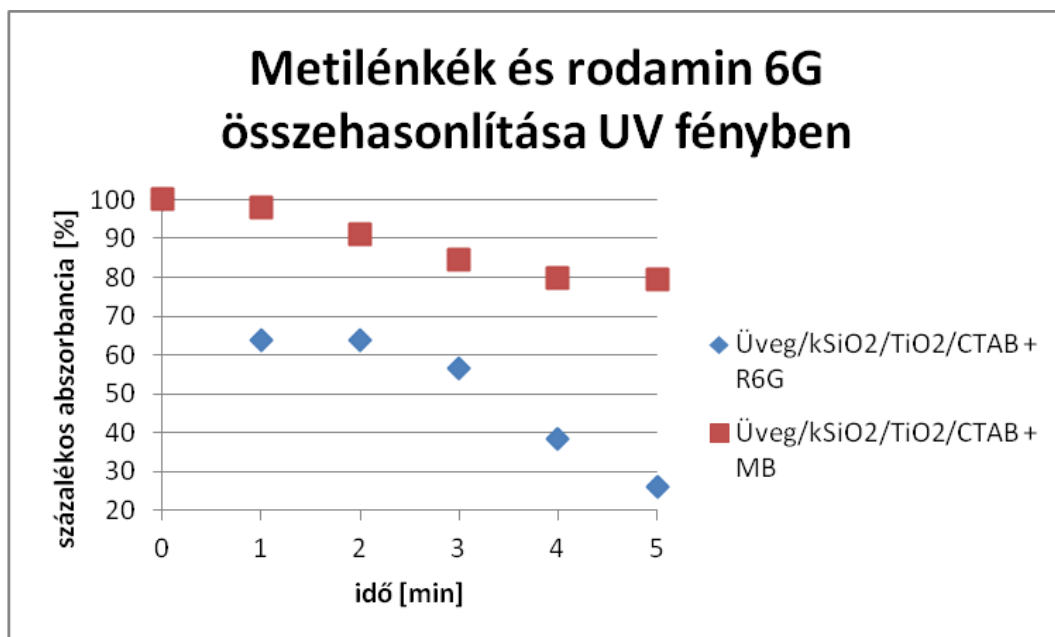
A pszeudo-nulladrendű viselkedésből arra következtettem, hogy a TiO_2 teljes felületét lefedték a színezék molekulák. Mivel mindig csak a felületen levő molekulák oxidálódnak, ez azt okozza, hogy a fogyás nem mutat koncentráció-függést. A reakció előrehaladtával a felszíni telítettség megszűnik, ekkor már van a fogyásnak koncentrációfüggése.

5.4. Modellanyagok összehasonlítása

A méréseim során két modellanyaggal dolgoztam: rodamin 6G-val (R6G) és metilénkékkel (MB). A két modellanyag bomlásában jelentős különbségek voltak. A R6G nagyobb mértékben bomlott el mind látható, mind UV fényben. Az eredményeket a 20. és 21. ábrák tartalmazzák.



20. ábra: Metilénkék és rodamin 6G színezékek százalékos abszorbancia csökkenése látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán

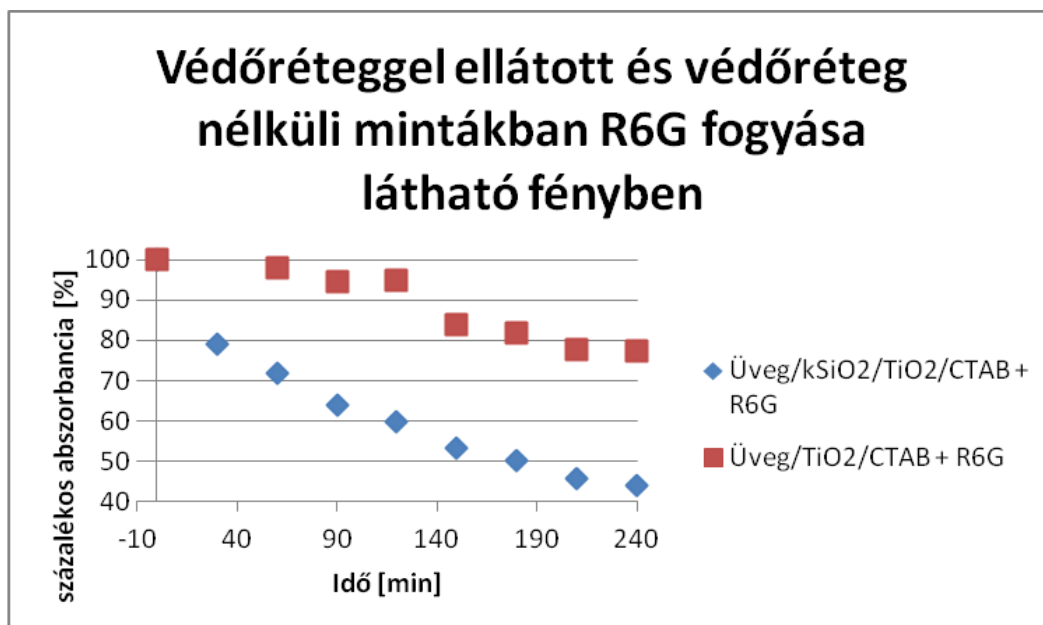


21. ábra: Metilénkék és rodamin 6G színezékek százalékos abszorbanca csökkenése UV fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán

Az eredményekből arra következtettem, hogy a R6G érzékenyítő hatással van a TiO₂ rétegekre, ezért bomlik már látható fényben is, illetve ezért bomlik nagyobb mértékben UV fényben. A nulladrendű kinetikából következtethetünk arra is, hogy a bomlási reakció a félvezető felületén játszódik le, vagyis tényleg a félvezető-színezék kölcsönhatás okozza a gyorsabb bomlást.

5.5. A védőréteg hatása a TiO₂ filmek aktivitására

A Na⁺ ionok rekombinációs központokként viselkednek a rétegekben, így rontják annak fotoaktivitását. Ezért az üveghordozón védőréteggént kSiO₂-t használtam. Összehasonlítottam az így készített rétegek aktivitását az üveg hordozóra készített rétegek aktivitásával. Az összehasonlítást a 22. ábra tartalmazza. Az eredmények alapján egyértelműen megállapítható, hogy a védőréteg jelentősen megnövelte a TiO₂ rétegek fotoaktivitását.

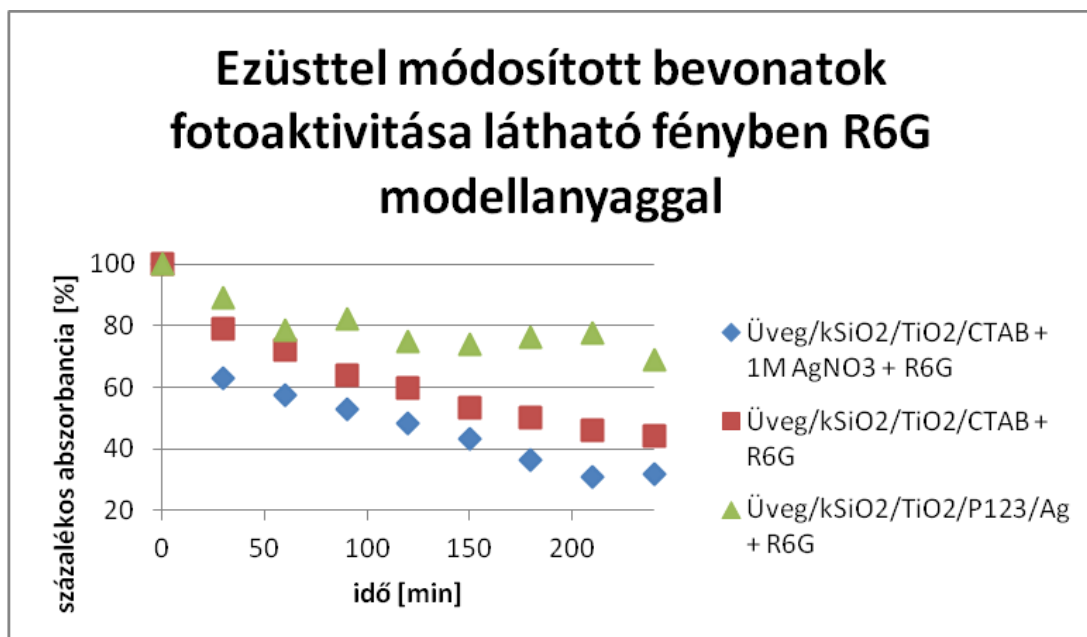


22. ábra: Kompakt SiO₂ védőrétegre és közvetlenül üveglapra húzott TiO₂ rétegekben adszorbeált rodamin 6G színezék bomlása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán

5.6. Ezüsttel módosított bevonatok fotoaktivitása

Vizsgáltam az ezüst adalékolás hatását a rétegek színezék adszorpciójára és fotoaktivitására. Két módszert próbáltam ki. Az elsőben különböző koncentrációjú AgNO₃ oldatokat impregnáltam a TiO₂ rétegekbe. A másodikban a prekursor szolba tettem az AgNO₃-ot (interkalált ezüstöt tartalmazó)

Az ezüsttel impregnált és az ezüst nélküli eredményeket látható fényben a 23. és 24. ábrák tartalmazzák.

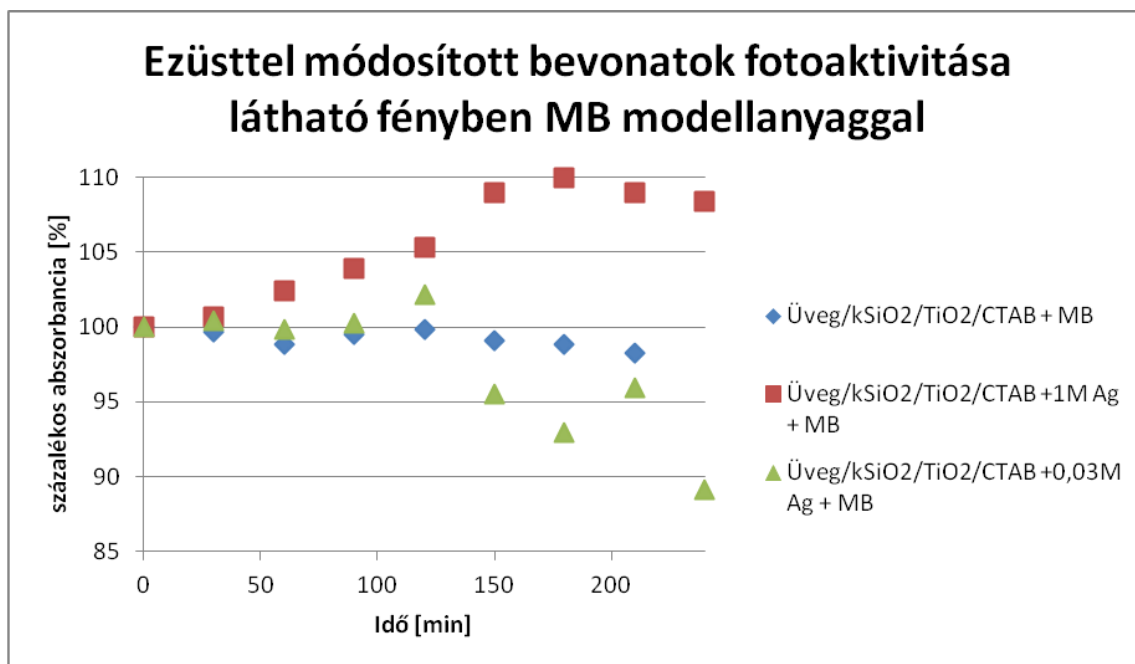


23. ábra: Az ezüsttel adalékolt kompakt SiO₂-re húzott TiO₂ rétegek fotoaktivitása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán, rodamin 6G modellanyaggal

Az ezüsttel impregnált rétegek megnövekedett fotoaktivitást mutattak az ezüsttel nem kezelt rétegekhez képest. Az interkalált ezüstöt tartalmazó rétegek abszorbanciája kevésbé csökkent, de ebből nem vonható le egyértelmű következtetés, mert az interkalált ezüstöt tartalmazó rétegek spektruma jelentősen megváltozott a besugárzás hatására.

Ennek oka az ezüst fény hatására végbemenő redukciója. Általánosságban ez a hatás a réteg transzmittanciájának jelentős csökkenésével járt. Az ezüsttel impregnált rétegeknél is megfigyelhető ugyanez a hatás, csak jóval kisebb mértékben.

Mivel a R6G érzékenyítő hatása befolyásolhatja az eredményeket, megvizsgáltam az ezüst hatását metilénkék színezékekkel is. Az 1M AgNO₃ oldattal impregnált rétegek spektruma túl nagy mértékben változott, így az abszorbania változásából nem tudtam következtetni a fotoaktivitás növekedésére. Ellenben a 0,03M AgNO₃ oldattal impregnált rétegek spektruma kisebb mértékben változott, így látható az abszorbania csökkenése látható fényben is.



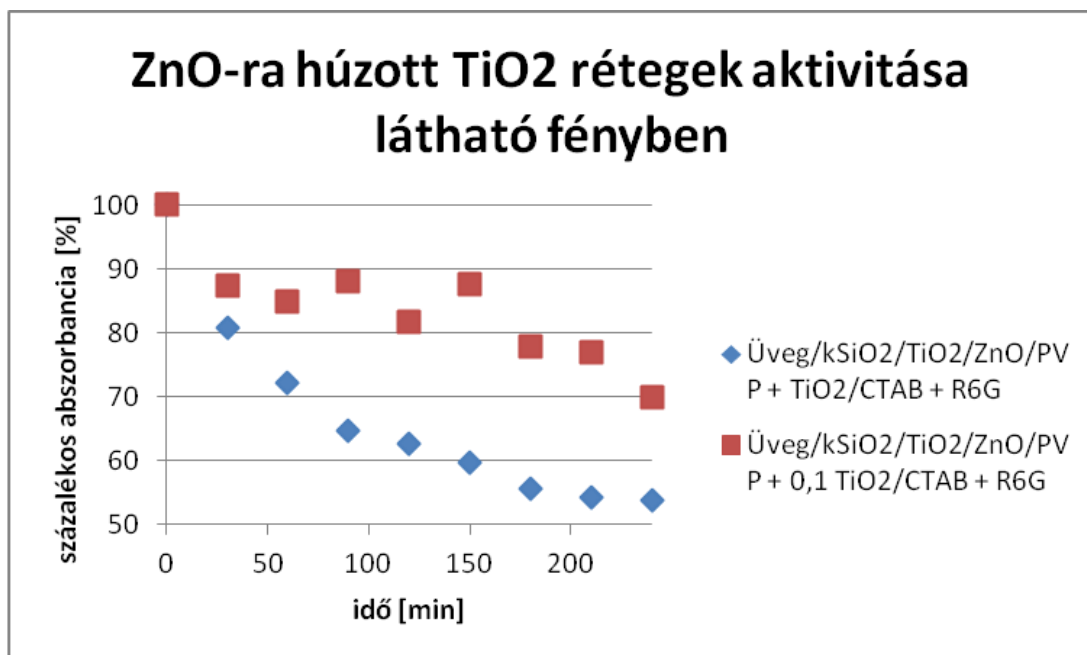
24. ábra: Az ezüsttel adalékolt kompakt SiO₂-re húzott TiO₂ rétegek fotoaktivitása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán, metilénkék modellanyaggal

A két modellanyaggal végzett vizsgálatok alapján kijelenthető, hogy a TiO₂ rétegek ezüsttel való impregnálása növeli a fotoaktivitást. Azonban a nagy ezüst tartalmú rétegek vizsgálatára nem alkalmas a vizsgálati módszer, mert azok spektruma nagy mértékben változhat megvilágítás hatására.

5.7. Kompakt SiO₂-ra húzott, PVP-vel templátolt ZnO rétegre húzott TiO₂/CTAB hármas rétegek aktivitása

Készítettem három rétegű mintákat is, ahol a védőrétegre előbb ZnO majd TiO₂ réteget húztam. A TiO₂-t különböző hígításokban próbáltam ki. A kipróbált TiO₂:ZnO arányok: 1:1, 1:10, 1:50 és 1:100. Az 1/50 és 1/100 hígítású TiO₂ bevonattal készült rétegek az egyszerű ZnO rétegekhez hasonlóan viselkedtek. Optikailag hasonlóak voltak és a színezékeket sem adszorbeálták a felületükön. Ebből arra következtettem, hogy nagyon kevés TiO₂ került a felületre, így nem tudta érdemben befolyásolni a felületi tulajdonságokat. Az 1:1 és 1:10 aránnyal készült hármas rétegek eredményeit a 25. ábra tartalmazza.

Az 1:1 arányú ZnO-ra húzott TiO₂ sokkal aktívabb volt, mint a hígabb TiO₂-vel készült hármas réteg, de mindkettő aktivitása elmarad a tiszta TiO₂ réteg aktivitásától.



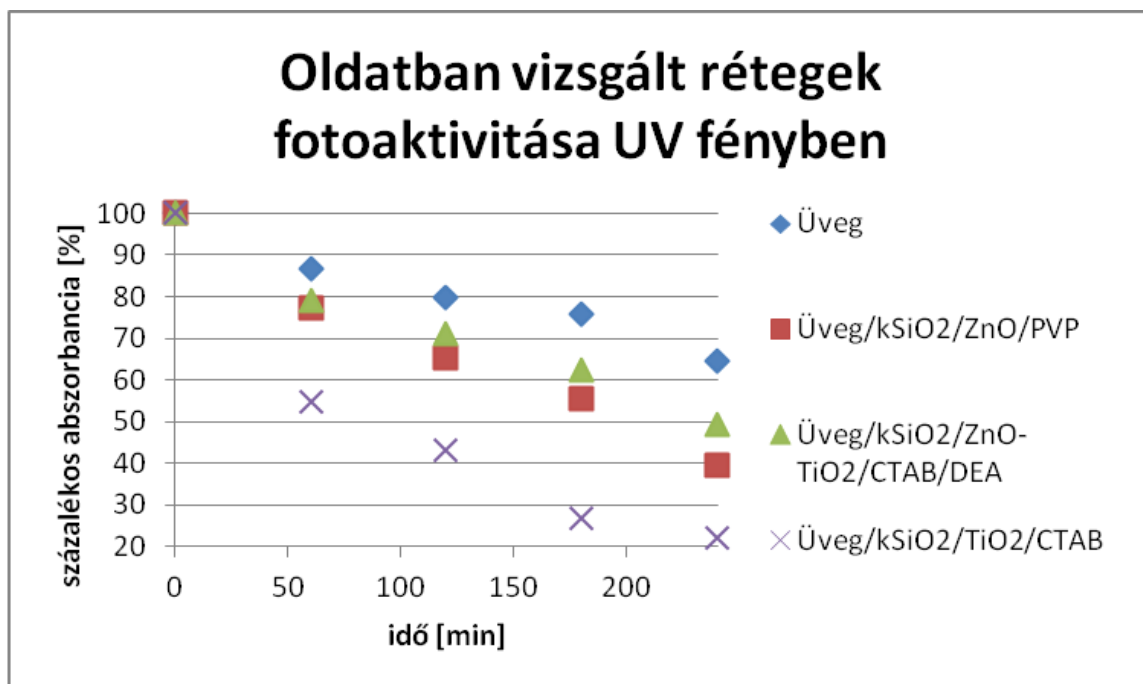
25. ábra: Kompakt SiO₂-ra húzott, PVP-vel templátolt ZnO rétegre húzott TiO₂/CTAB hármass rétegek aktivitása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán. A TiO₂/CTAB szolt egyik esetben a szokásos módon használtam fel, másik esetben felhasználás előtt tízszeresre hígítottam.

5.8. Oldatban végzett vizsgálatok: ZnO, ZnO-TiO₂ és TiO₂ összehasonlítása

Készítettem ZnO és kevert TiO₂-ZnO rétegeket is, ezekbe azonban nem tudtam semleges vagy lúgos közegből bevinni a kationos színezékeket. Anionos színezékekkel is próbálkoztam semleges közegből, de az sem adszorbeálódott. Savas közeggel nem próbálkoztam, mivel a ZnO jól oldódik savas közegben.

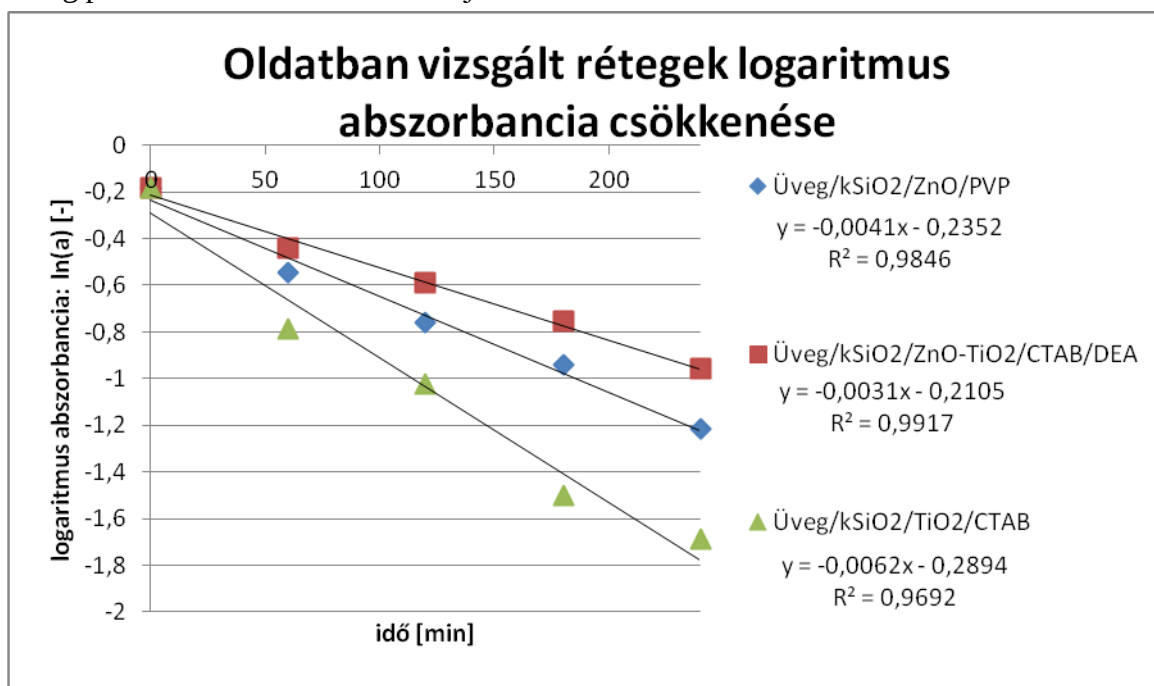
A kevert TiO₂-ZnO rétegekben a CTAB töltötte be a pórusképző szerepét, a színezék mégsem adszorbeálódott a felületén, ami arra utal, hogy a ZnO a felületi töltést befolyásolja negatívan, nem pedig a pórusképző különbsége okozza a ZnO rossz adszorpciós tulajdonságát.

A ZnO tartalmú rétegeket 10⁻⁵M-os R6G oldatban vizsgáltam a kísérleti részben leírtak szerint. Az eredményeket a 26. ábra tartalmazza.



26. ábra: Az oldatban vizsgált TiO₂, ZnO/PVP és TiO₂-ZnO kompozit bevonatok okozta abszorbancia csökkenés UV fény hatására

Az oldatban az abszorbanciák logaritmusa egyenesre illeszkedik, vagyis a bomlás kinetikailag pszeudo-elsőrendű. Ezt mutatja a 27. ábra.



27. ábra: Az oldatban vizsgált TiO₂, ZnO/PVP és TiO₂-ZnO kompozit bevonatok okozta logaritmikus abszorbancia csökkenés UV fény hatására. A mérési pontokra egyeneseket illesztettem, az illesztett egyenesek egyenletét és az illeszkedést jellemző R² értékeket feltüntettem.

Az eredményekből az látszik, hogy a TiO_2 rendelkezett a legelőnyösebb tulajdonságokkal. A TiO_2 -ZnO kevert szorból képzett réteg aktivitása alacsonyabb volt mindkét tiszta rétegénél, vagyis a TiO_2 és ZnO ilyen típusú kombinációja nem előnyös fotoaktivitás szempontjából.

6. Összefoglalás

Munkám célja a félvezető oxidok pórusaiba impregnált színezékek fotooxidációjának vizsgálata, ez alapján a félvezetők és a gerjesztett színezék molekulák kölcsönhatásainak jellemzése. A munka során TiO_2 , ezüsttel és ZnO -dal módosított TiO_2 rétegeket állítottam elő.

Az üvegből a rétegbe diffundáló Na^+ ionok hatása miatt védőréteggént kompakt SiO_2 -t használtam. Kimutattam, hogy a SiO_2 védőrétegek csökkentik a TiO_2 rétegek vastagságát és porozitását de növelik a fotoaktivitásukat.

A színezékek rétegekben történő adszorpcióját vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a színezékadszorpciót jelentős mértékben a felületi töltések határozzák meg, és ezek módosíthatóak a pH segítségével.

Megvizsgáltam a rétegekben lejátszódó fotooxidációs reakciók kinetikáját és megállapítottam, hogy a vizsgált bevilágítási időszak alatt szinte végig pszeudo-nulladrendű kinetikát követtek, ebből arra következtettem, hogy a rétegek felületi borítottsága közel teljes.

Vizsgáltam ezüsttel módosított rétegeket. Megállapítottam, hogy az ezüst adalékolás növeli a fotoaktivitást mind látható, mind UV fényben. Kimutattam, hogy az ezüsttel adalékolt rétegek kis mértékben látható fényben is aktívak voltak.

Készítettem komplex $\text{SiO}_2/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$ hármas rétegeket. Ennek két típusát próbáltam ki, az egyikben normál, a másikban tízszeresre hígított TiO_2 szorból készítettem a harmadik réteget. Az így készített rendszerek aktivitása alacsonyabb volt a tiszta TiO_2 aktivitásánál.

Készítettem tiszta ZnO/PVP és kevert $\text{ZnO}-\text{TiO}_2/\text{CTAB}/\text{DEA}$ szorból is rétegeket, amelyeken a színezékek nem adszorbeálódtak jelentős mértékben. Ezek fotoaktivitását színezékoldat degradációjának vizsgálatával hasonlítottam össze, és azt találtam, hogy a tiszta TiO_2 a legaktívabb, utána a ZnO , a kevert rétegek aktivitása pedig jelentősen alacsonyabb mindkét tiszta rétegnél. Megvizsgáltam az oldatban lejátszódó reakciók kinetikáját is, amelyet pszeudo-elsőrendűnek találtam. E két utóbbi eredményből arra következtettem, hogy a ZnO nem javítja a TiO_2 aktivitását.

7. Mellékletek

7.1. Irodalomjegyzék

- [1] J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry 98 (1996) 79-86, Iis Sopyan, Mitsuru Watanabe, Sadao Murasawa, Kazuhito Hashimoto, Akira Fujishima
- [2] J. Phys. Chem. B, 2005, 109 (7), pp 2805–2809, Baifu Xin , Liqiang Jing , Zhiyu Ren , Baiqi Wang , and Honggang Fu
- [3] J. Am. Chem. Soc., 2005, 127 (20), pp 7632–7637, Yang Tian and Tetsu Tatsuma
- [4] Chem. Lett. Vol. 33 (2004) No. 9 P 1108-1109, Hiromasa Tokudome¹⁾, Masahiro Miyauchi¹⁾
- [5] Chem. Lett. Vol. 32 (2003) No. 4 P 364-365, T. Ohno, T. Mitsui, M. Matsumura
- [6] FEMS Microbiol. Lett. Volume 29, Issue 1-2, August 1985, Madashi Matsunaga, Ryoza Tomoda, Toshiaki Nakajima, Hitoshi Wake
- [7] FEMS Microbiol. Lett. Volume 258, Issue 1, May 2006, Gaëtan Gogniat, Melilotus Thyssen, Michel Denis, Cesar Pulgarin, Sam Dukan
- [8] Catal. Today Volume 151, Issues 1–2, 15 April 2010, Pages 34–38, G. Kenanakis^{a, b, c}, Z. Giannakoudakis^b, D. Vernardou^a, C. Savvakis^a, N. Katsarakis^{a, c},
- [9] J. Hazard. Mater. Volume 176, Issues 1–3, 15 April 2010, Pages 973–978, Zhonghai Zhang^a, Md. Faruk. Hossain^b, Takuya Arakawa^b, Takakazu Takahashi^a
- [10] Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Volume 93, Issue 1, January 2009, Pages 55–59, G. Torres Delgado^{a, ,}, C.I. Zúñiga Romero^a, S.A. Mayén Hernández^a, R. Castanedo érez^a, O. Zelaya Angel^b
- [11] Nature 353, 737 - 740 (24 October 1991), BRIAN O'REGAN* & MICHAEL GRÄTZEL[†]
- [12] Solar Cells. Adv. Mater., 21: 2206–2210, Chen, D., Huang, F., Cheng, Y.-B. and Caruso, R. A.
- [13] Nano Lett., 2005, 5 (9), pp 1789–1792, Markéta Zukalová ,[†] Arnošt Zukal ,[†] Ladislav Kavan ,^{*†‡} Mohammad K. Nazeeruddin ,[‡] Paul Liska ,[‡] and Michael Grätzel ^{*‡}
- [14] Clay Miner., March 2002, v. 37, p. 121-133, J. BUJDÁK, N. IYI, and T. FUJITA
- [15] Clay Miner. (2003)38,561–572, J. Bujdak¹, N. Iyi¹, Y. Kaneko¹, R. Sasai²
- [16] J. Phys. Chem. B, 1997, 101 (44), pp 9065–9068, Juraj Bujdák * and Peter Komadel
- [17] J. Colloid Interface Sci. 255, 254–259 (2002), Miguel G. Neumann¹, Fergus Gessner, Carla C. Schmitt, Rogerio Sartori
- [18] Talanta Volume 73, Issue 3, 30 September 2007, Pages 523–528, Zhonghai Zhang, Yuan Yuan, Yanju Fang, Linhong Liang, Hongchun Ding, Litong Jin
- [19] Thin Solid Films Volume 201, Issue 1, 5 June 1991, Pages 97-108, C.J. Brinker, G.C. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashley
- [20] Mater. Lett. Volume 57, Issue 2, December 2002, Pages 355–360, Dong Jin Kim^a, Sung Hong Hahn^{a, ,}, Sung Hoon Oh^b, Eui Jung Kim^b
- [21] Thin Solid Films Volume 516, Issue 12, 30 April 2008, Pages 3802–3807, M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola ,E. García-López, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano
- [22] J. Phys. Chem. B, 2004, 108 (24), pp 8254–8259, H.-J. Nam ,* T. Amemiya , M. Murabayashi , and K. Itoh

- [23] Appl. Catal., A: General 262 (2004) 105–110, McMurray^a, J.A. Byrne^{a,*}, P.S.M. Dunlop^a, J.G.M. Winkelman^b, B.R. Eggins^a, E.T. McAdams^a
- [24] J. Phys. Chem. B, 2001, 105 (5), pp 1026–1032, Giuseppe Marci[†], Vincenzo Augugliaro[†], María J. López-Muñoz[‡], Cristina Martín[§], Leonardo Palmisano^{*,†}, Vicente Rives[§], Mario Schiavello[†], Richard J. D. Tilley[‡], and Anna Maria Venezia[‡]
- [25] Int. J. Hydrogen Energy Volume 32, Issue 15, October 2007, Pages 3137–3140, Dong Wook Kim^a, Sangwook Lee^a, Hyun Suk Jung^b, Jin Young Kim^a, Hyunho Shin^c, Kug Sun Hong^a
- [26] J. Phys. Chem. C, 2008, 112 (1), pp 117–122, Da Chen^{†,‡}, Hao Zhang[‡], Song Hu[‡], and Jinghong Li^{*}
- [27] <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html> (utolsó látogatás 2015.10.11)
- [28] Environ. Sci. Technol., 2009, 43 (24), pp 9216–9222, Fadri Gottschalk^{†,‡}, Tobias Sonderer[†], Roland W. Scholz[‡] and Bernd Nowack^{*,†}
- [29] Dr. Kiss Borbála Katalin: A mikronizált titán-dioxid bőrön történő átjutásának és sejtekre gyakorolt hatásának vizsgálata, doktori értekezés (2009)
- [30] Horváth Zoltán: Ezüsttel módosított TiO₂ bevonatok előállítása és fotoaktivitásuk vizsgálata, MSc diplomamunka (2015)
- [31] http://www.lighting.philips.com.hk/pwc_li/hk_en/connect/assets/documents/Lamps_and_gear.pdf (utolsó látogatás: 2015.10.11)
- [32] <http://catalog.gelighting.com/lamp/led-lamps/gls-bulb/f=ge-start-gls/p=93845/> (utolsó látogatás 2015.10.11)

7.2 Ábrajegyzék

- 1.ábra A színezék érzékenyített napelemek vázlatos ábrája
- 2.ábra A szol-gél módszer vázlatos ábrája, a felhasználás lehetőségei
- 3.ábra A dip-coating módszer vázlatos ábrája
- 4.ábra Az UV fényben végzett vizsgálatok mérési összeállítása
- 5.ábra A fotokatalitikus tesztek során használt UV lámpa spektruma
- 6.ábra A fotokatalitikus tesztek során használt látható fényű LED-ek spektruma
- 7.ábra a látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálatokhoz használt, házilag gyártott mérési elrendezés
- 8.ábra Az oldatban történt fotokatalitikus tesztek során alkalmazott, házilag összeállított mérési elrendezés.
- 9.ábra különböző vastagságú kompakt SiO₂ rétegek és üveglap hordozók transzmittancia spektruma
- 10.ábra Közvetlenül üveg hordozóra húzott TiO₂ réteg és üveg hordozó transzmittancia spektruma
- 11.ábra Üveglap, kompakt SiO₂ réteg és kompakt SiO₂-re húzott pórusos TiO₂/CTAB rétegek transzmittancia spektrumainak összehasonlítása
- 12.ábra Kompakt SiO₂ rétegre húzott, PVP-vel templátolt ZnO rétegek transzmittancia spektrumai

13.ábra $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, dietanolaminnal stabilizált, CTAB-val templátolt kevert szolból SiO_2 védőrétegre húzott réteg spektruma

14.ábra kompakt SiO_2 -re húzott, PVP-vel templátolt ZnO rétegekre különböző töménységű TiO_2 szolból húzott rétegek spektruma

15.ábra Metilénkék és rodamin 6G színezékek felszívódása a rétegekbe semleges és ammóniával lúgosított ($\text{pH}=10$) vizes közegből

16.ábra Rodamin 6G színezék csúcsa oldatban és vékonyrétegben

17.ábra Metilénkék színezék csúcsa oldatban és vékonyrétegben

18.ábra Különböző rétegekben adszorbeált rodamin 6G színezék bomlása 30 és 210 perc között látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán. A mérési pontokra Excellel egyenest illesztettem, ábrázoltam az egyenesek egyenletét és az illesztés jóságára jellemző R^2 értéket

19.ábra Különböző rétegekben adszorbeált rodamin 6G színezék bomlása 1 és 5 perc között UV fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán. A mérési pontokra Excellel egyenest illesztettem, ábrázoltam az egyenesek egyenletét és az illesztés jóságára jellemző R^2 értéket

20.ábra Metilénkék és rodamin 6G színezékek százalékos abszorbancia csökkenése látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán

21.ábra Metilénkék és rodamin 6G színezékek százalékos abszorbancia csökkenése UV fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán

22.ábra Kompakt SiO_2 védőrétegre és közvetlenül üveglapra húzott TiO_2 rétegekben adszorbeált rodamin 6G színezék bomlása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán

23.ábra Az ezüsttel adalékolt kompakt SiO_2 -re húzott TiO_2 rétegek fotoaktivitása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán, rodamin 6G modellanyaggal

24.ábra Az ezüsttel adalékolt kompakt SiO_2 -re húzott TiO_2 rétegek fotoaktivitása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán, metilénkék modellanyaggal

25.ábra Kompakt SiO_2 -ra húzott, PVP-vel templátolt ZnO rétegre húzott TiO_2/CTAB hármas rétegek aktivitása látható fényben végzett fotokatalitikus vizsgálat folyamán. A TiO_2/CTAB szolt egyik esetben a szokásos módon használtam fel, másik esetben felhasználás előtt tízszeresre hígítottam.

26.ábra Az oldatban vizsgált TiO_2 , ZnO/PVP és $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ kompozit bevonatok okozta abszorbancia csökkenés UV fény hatására

27.ábra Az oldatban vizsgált TiO_2 , ZnO/PVP és $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ kompozit bevonatok okozta logaritmikus abszorbancia csökkenés UV fény hatására. A mérési pontokra egyeneseket illesztettem, az illesztett egyenesek egyenletét és az illeszkedést jellemző R^2 értékeket feltüntettem.