



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Atomi rétegleválasztással előállított fotokatalitikus mag/héj nanokompozitok

Tézisfüzet

Szerző: Kéri Orsolya

Témavezető: Dr. Szilágyi Imre Miklós

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

2019

1. Bevezetés, célkitűzések

Napjainkban a nanotechnológiában egy egyre nagyobb figyelemnek örvendő eljárás az atomi rétegleválasztás (ALD), ami vékonyfilmek kialakítására alkalmas gőzfázisú kémiai módszer. ALD-vel lehetséges pontosan szabályozható összetételű, vastagságú bevonatok kialakítása. PhD munkám során ALD-vel mag/héj jellegű nanokompozitokat állítottam elő, és fotokatalitikus tesztreakciókban tanulmányoztam felhasználhatóságukat. A kompozitoknál a hordozónak jelentős hatása van a fajlagos felületre és a morfológiára, valamint a kémiai tulajdonságokat is befolyásolhatja. A fotokatalízis teszteknel számomra az egyik cél önmagában az ALD rétegek tulajdonságainak vizsgálata volt. Emiatt olyan hordozókat választottam a leválasztásokhoz, melyeknél a mag anyaga és a bevonat között nem jöhet létre töltésszétválás. Az ALD bevonatok közül az egyik legtöbbet vizsgált a kristályos TiO_2 ¹. Amorf TiO_2 -ot eddig kevés alkalommal használtak fel, és akkor is mindig erősen nanostrukturált felületre (pl. lótusz levelek², fullerén³) növesztették. Ezért munkám során olyan nanoszemcséket és nanocsöveket szintetizáltam, melyekben az ALD réteg azonos dimenziójú és morfológiájú amorf, illetve kristályos TiO_2 -ból, és amelyeknek a tulajdonságait megvizsgáltam egymáshoz hasonlítva.

A fotokatalizátoroknál kihasználható a hatékonyság növelésére, hogy töltésszétválás jöhet létre a különböző félvezető rétegek között. Amikor ilyen nanokompozitokat állítanak elő, többnyire a külső réteg áll TiO_2 -ból. Kevés példa van az irodalomban arra, hogy magként alkalmazzák a TiO_2 -ot. Így a céljaim között szerepelt az is, hogy megvizsgáljak olyan nanokompozitokat, melyekben egy fotokatalitikusan aktív félvezetőre (ZnO) növesztem a TiO_2 -ot, és olyat, amiben a TiO_2 -ra választom le a másik félvezetőt (ZnO). Itt azt tanulmányoztam, milyen hatása van a kompozit tulajdonságaira, ha a mag anyaga a TiO_2 , vagy ha csak a bevonat áll abból.

A célkitűzéseim megvalósításához először mag/héj $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, SiO_2/ZnO és $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoszemcséket és poli(metil-metakrilát) (PMMA)/ TiO_2 nanokompozitot állítottam elő ALD-vel. TiO_2 réteget szol-gél módszerrel is növesztettem a SiO_2 -ra, és összehasonlítottam a két különböző eljárással kialakított bevonatokat. Ezután poli(vinil-alkohol) és poli(vinil-pirrolidon) nanoszálakat vontam be Al_2O_3 -dal és TiO_2 -dal ALD-vel. A kompozitokból a polimer magot később eltávolítottam, amivel amorf és kristályos fém-oxid nanocsöveket hoztam létre. Végül pedig TiO_2 nanoszálakra ALD-vel ZnO -ot és ZnO szálakra TiO_2 -ot növesztettem.

(1) Niemelä et al. Titanium Dioxide Thin Films by Atomic Layer Deposition: A Review. *Semicond. Sci. Technol.* 2017, 32 (9), 1–71. <https://doi.org/10.1088/1361-6641/aa78ce>.

(2) Justh et al. Photocatalytic C_{60} -Amorphous TiO_2 Composites Prepared by Atomic Layer Deposition. *Appl. Surf. Sci.* 2017, 419, 497–502. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.243>.

(3) Szilágyi et al. Photocatalytic Properties of WO_3/TiO_2 Core/Shell Nanofibers Prepared by Electrospinning and Atomic Layer Deposition. *Chem. Vap. Depos.* 2013, 19 (4–6), 149–155. <https://doi.org/10.1002/cvde.201207037>.

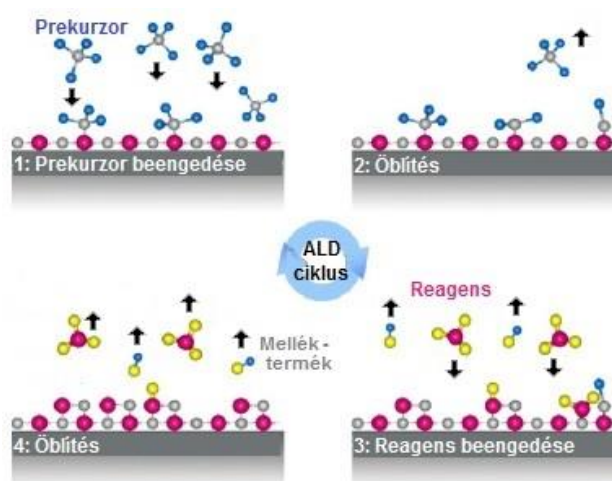
2. Irodalmi háttér

A nanotechnológia folyamatos fejlődése miatt napjainkra számos eljárást kidolgoztak változatos nanorészecskék előállítására. Az alapanyagoktól és a szintézis módjától függően különféle nanoanyagokat lehet kialakítani eltérő fizikokémiai, strukturális és morfológiai tulajdonságokkal. Ezeknek a felhasználási területe is sokféle lehet, pl. elektronika, optoelektronika, optika, elektrokémia, környezetvédelem és orvosbiológia. Mivel a különböző alkalmazásokhoz különböző fizikai és kémia tulajdonságok előnyösek, fontos, hogy a szintézis során pontosan tudjuk kontrollálni a kialakított nanokompozit jellemzőit. Ez megvalósítható a megfelelő előállítási mód kiválasztásával vagy többféle technika kombinálásával⁴.

Alapvetően kétféle szemlélet létezik a nanoméretű anyagok szintetizálásánál. Az első az ún. „top-down”, azaz a felülről lefelé irányuló megközelítés, ahol az alapanyag nanométeres nagyságrendű, finom szemcsékre bontásával állítják elő a részecskéket. A másik a „bottom-up”, azaz a lentől fölfelé irányuló tervezés, ahol atomokból vagy molekulákból építik fel a kívánt nanoszemcsét⁴. A „bottom up” módszerekkel, ha több lépést alkalmaznak, mag/héj szerkezetű nanoanyagokat lehet kialakítani. A mag/héj szerkezetű kompozitoknál a magnak kétféle szerepe lehet: (1) szerepe csak a megfelelő szerkezet kialakításában van, pl. különböző vastagságú polimer szálakat választva hordozónak befolyásolható a fajlagos felület nagysága; (2) a mag anyaga befolyásolja a tulajdonságokat is, pl. fotokatalizátoroknál a belső anyagnak és bevonatnak is félvezető-oxidot választva töltésszétválás jöhet létre a rétegek határán, ami növeli a fotokatalitikus hatékonyságot⁵.

Egy mag/héj nanokompozitok kialakítására alkalmas módszer az atomi rétegleválasztás (ALD = 'atomic layer deposition')⁶. Az ALD elterjedését segítette, hogy a félvezetőiparban használatos eszközök méretcsökkentése miatt egyre nagyobb igény van a lehető legvékonyabb és hibátlan bevonatok létrehozására változatos szubsztrátokon.

Az ALD egy olyan technika, mellyel a fent említett elvárások nanométeres pontossággal, akár erősen nanostrukturált felületen is teljesíthetőek. Az ALD leválasztás során az illékony reagensek, prekursorok egymást váltva



1. ábra: ALD ciklus⁶

(4) Gleiter, H. Nanostructured Materials: Basic Concepts and Microstructure. Acta Mater. 2000, 48 (2000), 1–29. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)

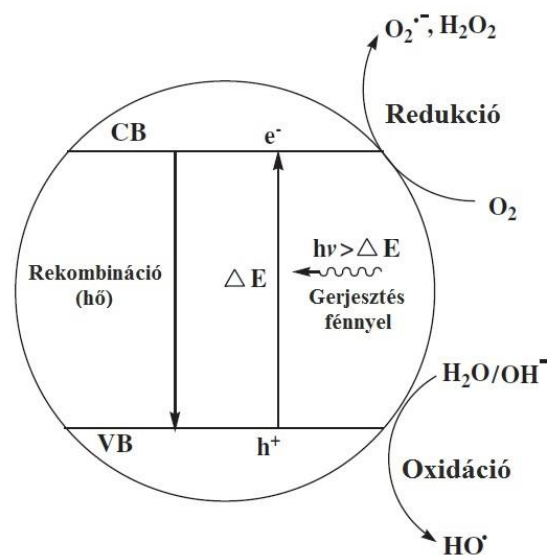
(5) Szilágyi, et al. Photocatalytic Properties of WO₃/TiO₂ Core/Shell Nanofibers prepared by Electrospinning and Atomic Layer Deposition. Chem. Vap. Dep. 2013, 19 (4-6), 149-155. <https://doi.org/10.1002/cvde.201207037>.

(6) Kim, et al. Applications of Atomic Layer Deposition to Nanofabrication and Emerging Nanodevices. Thin Solid Films 2009, 517 (8), 2563–2580. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.09.007>.

pulzusszerűen kerülnek a reaktortérbe, ahol kemiszorbeálódnak a hordozó felületén, és reakcióba lépnek egymással, a melléktermékeket pedig inert gázos öblítéssel távolítják el (1. ábra). Így a film atomi vagy molekuláris rétegenként épül fel^{6,7}.

A TiO₂ az atomi rétegleválasztás területén is az egyik legnagyobb figyelemnek örvendő anyag, változatos területeken használják fel: pl. biokompatibilis vagy szuperhidrofób bevonatok készítése, fotonikus kristályok előállítása, fotokatalízis, stb. TiO₂-ot számos különböző prekursorból elő lehet állítani. A titán-tartalmú prekursorokat négy nagy csoportba lehet osztani: halogenidek, alkoxidok, alkilamidok és heteroleptikus prekursorok. Gyakran alkalmazott reagens a TiCl₄ és a Ti(OiPr)₄ (TTIP). ALD-vel amorf és kristályos TiO₂ is előállítható, melyet a leválasztási hőmérséklettel lehet befolyásolni¹.

A TiO₂ egy népszerű alkalmazási területe a heterogén fotokatalízis^{8,9}. A fotokatalízis definíciója szerint egy kémiai reakció meggyorsítása vagy közvetlenül fény hatására, vagy egy katalizátor megvilágításával, ami csökkenti a reakció aktiválási energiáját. A félvezetők az elektronszerkezetüknek köszönhetően (betöltött vegyértéksáv és üres vezetési sáv), kiválóan alkalmazhatóak ezeknél a fény hatására lejátszódó redoxi folyamatoknál.



2. ábra: Félvezető fotokatalízis mechanizmusa

Amikor a félvezető felszínére érkezik egy olyan foton (2. ábra), aminek $h\nu$ energiája eléri vagy meghaladja a tiltott sávnak megfelelő energia különbséget (ΔE), egy elektron (e^-) gerjesztődik, fellép a vegyérték sávból (valence band - VB) a vezetési sávba (conduction band - CB), maga mögött hagyva egy lyukat (h^+). A vezetési sávbeli elektronok erős redukálószerke, a vegyértéksávban levő lyukak pedig erős oxidálószerke. A legtöbb szerves anyag fotodegradációs reakciója a lyukak erős oxidáló hatását használja ki. Már a vegyületek széles körénél (pl. alkoholok, karbonsavak, fenolok, szerves festékek, egyszerű aromás vegyületek) kimutatták, hogy lebontásukra alkalmazható lehet a fotokatalízis. A vegyületek degradálásának hatékonyságát alapvetően meghatározza a katalizátor összetétele, szerkezete és fajlagos felülete. ALD-vel ezek a paraméterek könnyen hangolhatóak, így a fotokatalizátorok fejlesztésében is alkalmazható ez az eljárás.

(7) Johnson et al. A Brief Review of Atomic Layer Deposition: From Fundamentals to Application. *Mat. Today*. 2014, 17 (5), 236-246. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>.

(8) Hashimoto et al. TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005, 44 (12), 8269-8285. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.

(9) Pattanaik et al. TiO₂ Photocatalysis: Progress from Fundamentals to Modification Technology. *Desalin. Water Treat.* 2014, 52 (34-36), 6567-6590. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.822187>.

3. Kísérleti módszerek

Először SiO₂-ot állítottam elő szol-gél módszerrel tetraetil-ortoszilikátból (TEOS), valamint PMMA-t emulziós polimerizációval metil-metakrilát monomerből. A nanoszemcséket ALD-vel TiO₂-dal vontam be. A TiO₂-ot titán-tetraizopropoxid (TTIP) és víz reagensekből növesztettem 250 ciklusban, 80 °C és 300 °C-on. Al₂O₃-ot és ZnO-ot is leválasztottam 80 °C és 250 °C-on a SiO₂-ra. Az Al₂O₃-ot trimetil-alumínium és víz, a ZnO-ot dietil-cink és víz prekursorokból készítettem 100 ciklusban. Az ALD ciklusokban a prekursor/öblítés idő 0,5 s/15 s volt minden esetben. A SiO₂-ra leválasztottam TiO₂ réteget szol-gél módszerrel is, a TiO₂ szol elkészítéséhez tetra-n-butil-ortotitánsavat használtam. A szemcsék bevonásához 10 ml TiO₂ szolban 50 mg SiO₂-ot keverttem (50 °C, 5 óra), majd a felesleges szolt centrifugálással eltávolítottam, és a szemcséket szobahőmérsékleten beszárítottam. A szol-gél mintákat végül 450 °C-os hőkezelésnek vettem alá.

Mag/héj szerkezetű nanoszálakat is előállítottam, amelyhez elektrosztatikus szálhúzással vizes oldatból képzett poli(vinil-alkohol)-t (PVA) és poli(vinil-pirrolidon)-t (PVP) használtam fel. Ezeket Al₂O₃ és TiO₂ filmmel vontam be ALD-vel 50 °C-on. Az alumínium-oxid esetén a felhasznált prekursorok trimetil-alumínium és víz voltak. Az ALD ciklusban a prekursor/öblítés idő 0,15 s/0,5 s volt, és 100 ciklust alkalmaztam. A titán-dioxid esetén titán-tetraklorid és víz prekursorokat használtam fel. Az ALD ciklusban a prekursor/öblítés idő 0,2 s/3 s volt. A TiO₂ réteg növesztéséhez 1400 ALD ciklusra volt szükséges. A polimer/fém-oxid nanokompozitokból a magot 60 °C-os vízben kioldottam, illetve 550 °C-os hevítéssel (levegőben) eltávolítottam, és ezzel fém-oxid nanocsöveket alakítottam ki.

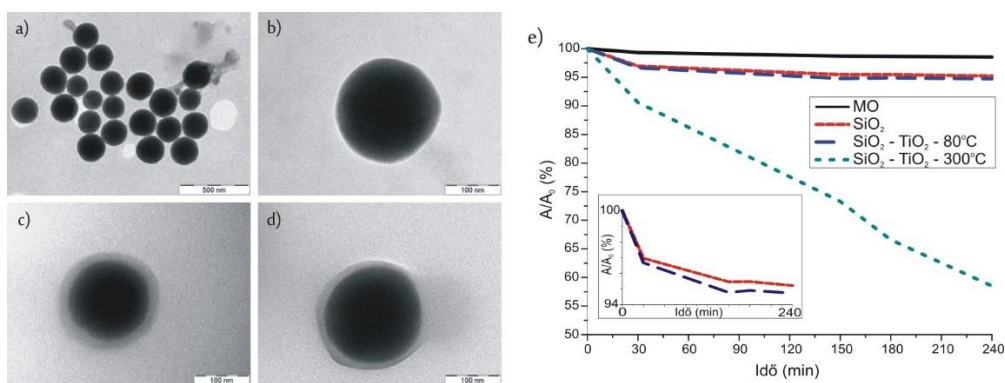
Végül elektrosztatikus szálhúzással PVP/TTIP és PVP/cink-acetát szálakat szintetizáltam, majd azokból hevítéssel (550 °C, levegő) TiO₂ és ZnO nanoszálakat készítettem. A TiO₂ szálakat ALD-vel ZnO-dal vontam be 200 °C-on, 25 ciklusban, dietil-cink és víz prekursorok felhasználásával. Az ALD ciklusban a prekursor/öblítés idő 1 s/30 s volt. A ZnO szálakra TiO₂ réteget növesztettem, 300 °C-on, 130 ciklusban, TTIP és víz reagensekből. Az ALD ciklus egyezett a ZnO leválasztásánál alkalmazottal.

A tiszta hordozók és nanokompozitok szerkezetét és morfológiáját FT-IR, ATR-IR, Raman, SEM, HR-SEM és TEM mérésekkel tanulmányoztam. Az összetételt EDX, a kristályos fázisokat XRD és ED, a termikus tulajdonságokat TG/DTA-MS módszerrel vizsgáltam. A fajlagos felületet N₂ adszorpció s izotermák felvételével határoztam meg. A fotokatalitikus aktivitást mérésére kvarz küvettákban 1 mg katalizátor felhasználásával 3 ml 0,04 mM-os metilnarancs festéket (MO) bontottam UV megvilágítás alatt. A fotokatalitikus reakciók lejátszódását UV-Vis spektroszkópiával követtem.

4. Eredmények

4.1. Mag/héj SiO₂/fém-oxid és PMMA/TiO₂ nanokompozitok

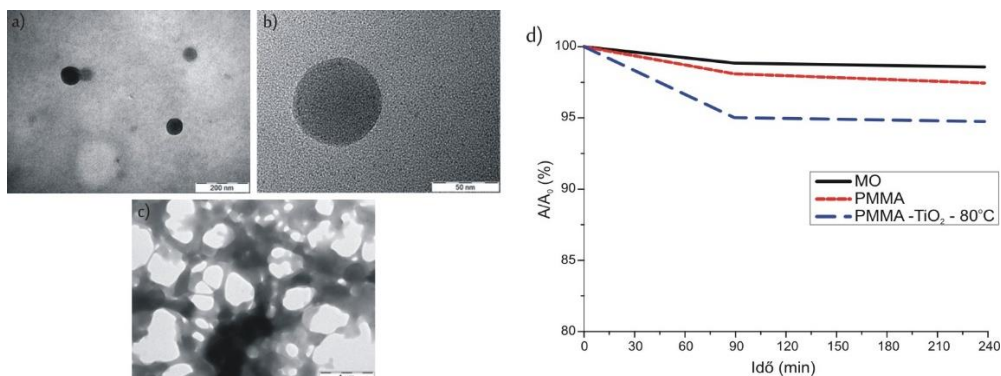
Munkám során először két olyan nanoszemcsét állítottam elő hordozónak ALD-hez, mely a fotokatalitikus reakciók során nem lép kölcsönhatásba a TiO₂ bevonattal. Szol-gél módszerrel 100-150 nm átmérőjű, gömb alakú SiO₂, valamint emulziós polimerizációval 50-70 nm-es poli(metil-metakrilát) (PMMA) nanoszemcséket készítettem. Az XRD mérések alapján mindkét anyag amorf volt. A szemcsék bevonása előtt végeztem elővizsgálatokat, melyek alapján megválasztottam a megfelelő ALD leválasztási hőmérsékleteket. A PMMA-ra csak 80 °C-on növesztettem TiO₂ réteget, mivel annak üvegesedési és lágyuláspontja alatt kellett dolgoznom. A filmnövesztés után EDX méréssel minden minta esetén igazolható volt a megfelelő oxid jelenléte (TiO₂, Al₂O₃, ZnO). A felvett XRD diffraktogramok alapján a PMMA-t és a SiO₂-ot 80 °C-on amorf, a SiO₂-ot 300 °C-on pedig kristályos (anatáz) TiO₂-dal vontam be. A SiO₂-ra leválasztott Al₂O₃ mindkét hőmérsékleten (80 és 250 °C) amorf volt, a ZnO pedig mindkettőn kristályos (cinkit). A SiO₂-ot tartalmazó kompozitok a TEM képek (3/a-d. ábra) alapján minden esetben mag/héj jellegűek voltak, a bevonat nagyjából 20 nm-es vastagságú volt mindhárom oxid leválasztása után. A PMMA/TiO₂ mintánál (4/a-c. ábra) nem alakult ki mag/héj szerkezet, a polimer meglágyult az ALD leválasztás során annak ellenére, hogy a lehető legalacsonyabb hőmérsékleten dolgoztam, és egy porózus nanokompozit jött létre.



3. ábra: a-b) SiO₂, c) SiO₂/TiO₂ - 80 °C, d) SiO₂/TiO₂ - 300 °C (TEM felvételek) és e) a SiO₂/TiO₂ nanokompozitok fotokatalitikus hatékonysága

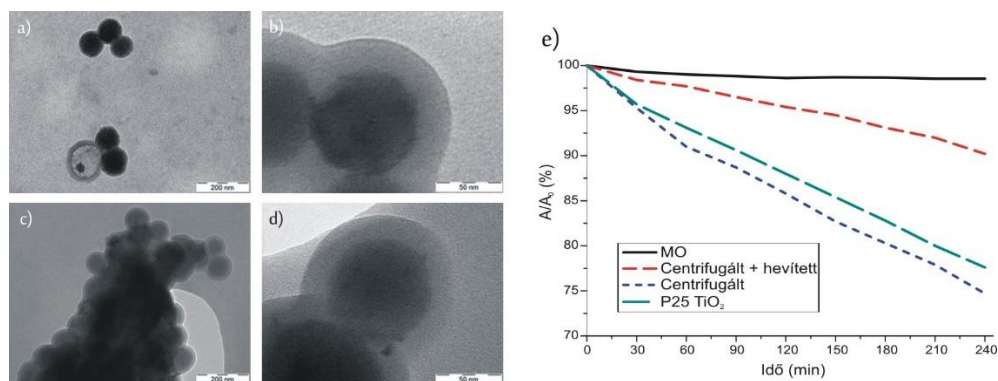
A minták fotokatalitikus hatékonyságának vizsgálatához metilnarancs (MO) festék bontását követtem UV megvilágítás alatt. A referenciaként alkalmazott Al₂O₃ és ZnO réteg esetén kapott eredmények megfeleltek a várakozásnak, az Al₂O₃ nem bontotta a festéket, a kristályos ZnO viszont jó aktivitást mutatott, a konverzió közel 50 % volt. SiO₂-ra növesztettem amorf és kristályos TiO₂ réteget is, és elsőként hasonlítottam össze ezeknek a tulajdonságait. A kristályos TiO₂ bevonat a festéknek több, mint 40 %-át elbontotta, a kompozit hatékonysága a

referenciaként alkalmazott P25 TiO₂-ének 2,5-szerese volt. Emellett a SiO₂-ra és PMMA-ra növesztett amorf rétegnél egyértelműen kimutatható volt kismértékű hatás. A fotolízishez és a tiszta hordozó alkalmazásához képest növekedett a bomlás mértéke (3/e. és 4/d. ábra).



4. ábra: a-b) PMMA, c) PMMA/TiO₂ - 80 °C (TEM felvételek) és d) a PMMA/TiO₂ nanokompozit fotokatalitikus hatékonysága

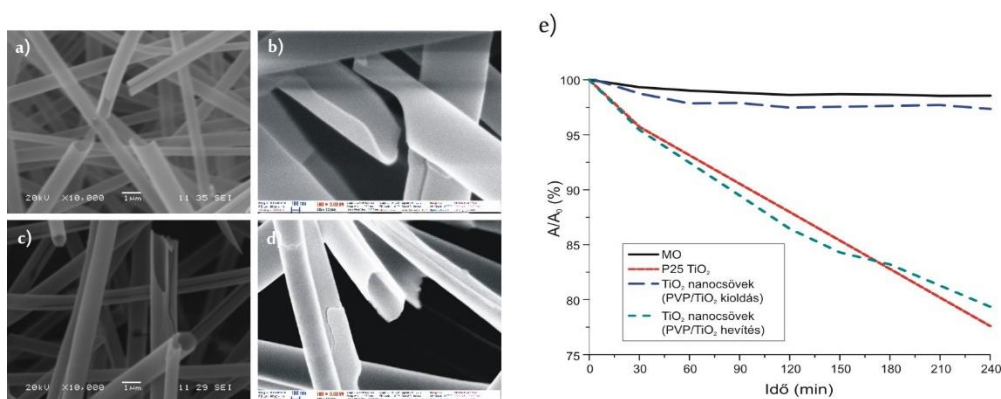
A SiO₂ nanoszemcséket szol-gél módszerrel is bevontam TiO₂-dal, hogy az ALD bevonatot össze tudjam hasonlítani más módszerrel készített vékonyréteggel. A centrifugált, illetve centrifugálás után hőkezelt SiO₂/TiO₂ minták közel azonos mennyiségű TiO₂-ot tartalmaztak, mint az ALD-vel készített minta (~10 m/m%). A réteg vastagsága 20-30 nm körül volt (5/a-d. ábra). Az XRD diffraktogramok alapján már hőkezelés előtt is kismértékben kristályos volt a TiO₂, hevítés után pedig jó kristályosságú anatóz réteg alakult ki. Megállapítottam, hogy a minták közül az ALD-vel készítettnek volt nagyobb fotokatalitikus aktivitása, annál majdnem kétszer akkora volt a konverzió (5/e. ábra). Ez azzal magyarázható, hogy a szol-gél módszeres leválasztás során szükséges egy magas hőmérsékletű (450 °C) hőkezelés is a megfelelően kristályos TiO₂ létrehozásához. Ez jóval magasabb, mint az ALD reakciók során alkalmazott hőmérséklet (300 °C), így nagyobb mértékű a szemcsék szinterelődése a szol-gél mintánál. Ez jelentősen lecsökkenti a fotokatalízis szempontjából hasznos fajlagos felületet, és ezzel a minta aktivitását is.



5. ábra: a-b) centrifugálással előállított SiO₂/TiO₂, c-d) hőkezelt minta (TEM felvételek) és e) a szol-gél SiO₂/TiO₂ nanokompozitok fotokatalitikus hatékonysága

4.2. Mag/héj polimer/fém-oxid nanoszálak és fém-oxid nanocsövek

Előállítottam olyan polimer/fém-oxid nanokompozitokat is, melyek elektrosztatikus szálhúzással képzett polimer szálakat tartalmaztak. Ezeknél a polimer mag 200-300 nm átmérőjű poli(vinil-alkohol) (PVA), illetve 500-700 nm-es poli(vinil-pirrolidon) (PVP) szál volt. A polimer nanoszálakat először ALD Al_2O_3 -dal vontam be alacsony, 50 °C-os hőmérsékleten. TEM mérések alapján a leválasztás után megmaradt a szálak szerkezete, a polimerek nem lágultak meg az ALD reakciók során. Ezekből a kompozitokból a polimer magot két különböző módszerrel, kioldással és hevítéssel sikeresen eltávolítottam. Ezzel 50 nm falvastagságú és párszáz nm átmérőjű Al_2O_3 nanocsöveket tudtam kialakítani, melyeknél a csövek fala nem sérült a polimer kioldása, illetve kiegészése során. A polimerekre szintén 50 °C-on 100 nm-es TiO_2 filmet is növesztettem TiCl_4 prekursorból. A PVA/ TiO_2 és PVP/ TiO_2 nanokompozitokból is eltávolítottam a polimer magot. XRD és TEM mérések alapján a 60 °C-os vízes kioldás során sikeresen előállítottam amorf, az 550 °C-os hevítéssel pedig kristályos, anatóz TiO_2 nanocsöveket (6/a-d. ábra).



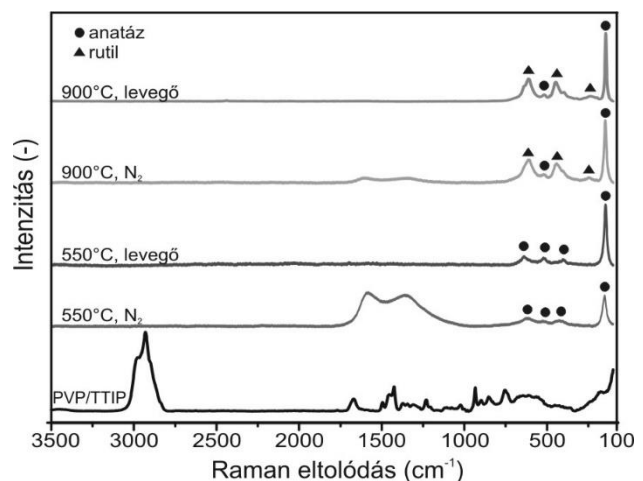
6. ábra: PVP/ TiO_2 kompozitból a-b) kioldással, c-d) hevítéssel előállított TiO_2 nanocsövek (TEM felvételek) és e) a TiO_2 nanocsövek fotokatalitikus hatékonysága

Az azonos dimenziójú és morfológiájú amorf, illetve kristályos TiO_2 nanocsövek fotokatalitikus tulajdonságait egymáshoz és referenciaként P25 TiO_2 -hoz hasonlítottam. A legtöbb festéket (20 %) a PVP-vel előállított anatóz TiO_2 nanocsövek degradálták, ez tehát a P25 TiO_2 -hoz hasonló aktivitást mutatott. A PVP/ TiO_2 mag/héj szálakból előállított amorf TiO_2 nanocsöveknél pedig ugyan kismértékű volt, de egyértelműen kimutatható a metilnarancs bontása (6/e. ábra). Az amorf TiO_2 fotokatalitikus hatását tehát a $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, PMMA/ TiO_2 kompozitoknál és a TiO_2 nanocsöveknél is tapasztaltam. Ezt a jelenséget alapvetően három dolog okozhatja: (1) szennyezés marad a TiO_2 rétegben az ALD leválasztás során alkalmazott prekursorból, (2) nanokristályos domének vannak a mintában, vagy (3) a szubsztráttal kölcsönhatásba lép a bevonat a fotokatalitikus reakciók során. A $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ és PMMA/ TiO_2 nanokompozitok előállításánál TTIP prekuzort alkalmaztam, melyből maradhat

kismennyiségű szén szennyezés a TiO₂-ban, azonban a TiO₂ nanocsövek kialakításához felhasznált TiCl₄ prekursor esetén ez nem állt fenn. Ezen felül a mintáknál sem az XRD diffraktogramokon, sem a TEM mérések során vizsgált elektrondiffrakciós képeken nem volt kimutatható kismértékű kristályosság sem. Az amorf SiO₂ és a PMMA nem befolyásolja a fotokatalitikus reakciókat, a TiO₂ nanocsövek esetén pedig nincs hordozó, így nincs kölcsönhatás a szubsztráttal. Egyértelmű magyarázatot tehát nehéz adni, a pontos válaszadásban nagyban segítene egy kiterjedt számítástechnikai kémiai tanulmány, de az a jelen munka kereteit meghaladja.

4.3. Mag/héj fém-oxid/fém-oxid nanoszálak

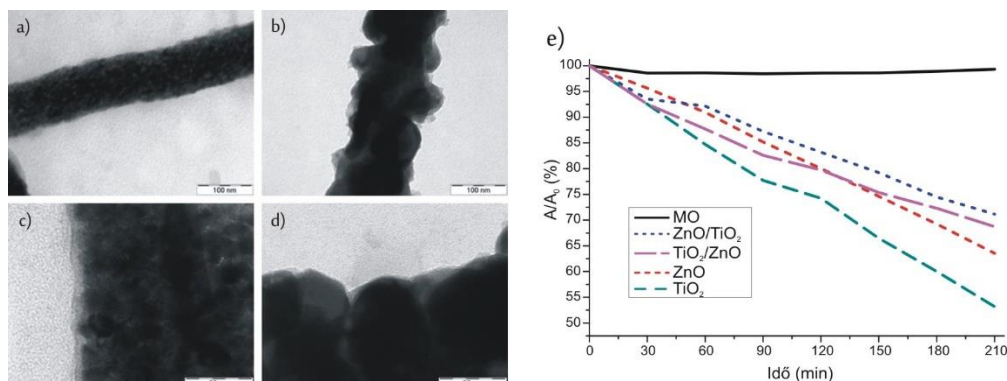
Végül olyan mag/héj nanoszálakat állítottam elő, melyekben a mag és a bevonat is fotokatalitikusan aktív fém-oxidból áll. A PVP/TTIP és PVP/ZnAc nanoszálakat elektrosztatikus szálhúzással készítettem el, melyekből hevítéssel lehet a tiszta fém-oxid nanoszálakat létrehozni. A PVP/TTIP nanoszál esetén meghatározó a hőkezelés a kialakuló kristályos fázisban, ezért ezeknek a szálaknak részletesen megvizsgáltam a termikus bomlását. A TTIP-t tartalmazó kompozitot inert (nitrogén) és oxidatív (levegő) atmoszférában hevítettem TG/DTA készülékben, és a bomlás során fejlődő gázokat tömegspektroszkópiával vizsgáltam. Elektrosztatikus szálhúzással előállított PVP/TTIP nanokompozitok fejlődőgáz-analízisét eddig nem végezték el az irodalomban. Megállapítottam, hogy 550 °C-ra hevítve anatáz, 900 °C esetén pedig rutil TiO₂ nanoszálak alakulnak ki. Emellett Raman mérések segítségével kimutattam (7. ábra), hogy nitrogén atmoszféra alkalmazása esetén a minta tartalmaz kis mennyiségben a polimerből hátramaradó szenet is. A TiO₂ adalékolása szénnel kiterjesztheti a fényelnyelést a látható tartományba is. Ez a fotokatalízis szempontjából tehát hasznos lehet, mivel az inert atmoszférás hevítéssel szabályozható széntartalmú TiO₂ mintát lehet előállítani.



7. ábra: Hevítéssel előállított TiO₂ szálak Raman spektruma

A termikus vizsgálatok után az ALD leválasztásoknál templátként alkalmazott TiO₂ szálak előállításához levegő atmoszférát, véghőmérsékletnek pedig 550 °C-ot választottam, mivel a korábbiakban is anatáz TiO₂-ot tartalmazó mintákat vizsgáltam. A ZnO szálakat is 550 °C-on állítottam elő. Mindkét fém-oxid szál esetén alacsony, 1 °C/perces fűtési sebességet választot-

tam, hogy a szálak szerkezete kevésbé sérüljön. Az előállított TiO_2 és ZnO szálak átmérője 200-300 nm körül volt. A TiO_2 szálakat $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on ALD-vel 8-10 nm-es kristályos ZnO , a ZnO szálakat pedig $300\text{ }^\circ\text{C}$ -on 2-3 nm-es kristályos TiO_2 réteggel vontam be (8/c-d. ábra).



8. ábra: a) TiO_2 , b) ZnO , c) TiO_2/ZnO , d) ZnO/TiO_2 nanoszálak (TEM felvételek) és e) a minták fotokatalitikus hatékonysága

A fotokatalitikus vizsgálatoknál a tiszta fém-oxid nanoszálak 10-15 %-kal több festéket bontottak el, mint a fém-oxid/fém-oxid kompozit szálak. A legnagyobb konverziót (47 %) a TiO_2 nanoszálaknál kaptam (8/e. ábra). A TEM felvételek alapján ez azzal magyarázható, hogy a nanoszemcsékből összeálló TiO_2 és ZnO szálak felületét egy sima, egyenletes ALD réteggel vontam be, ami a fajlagos felületet és ezzel a fotokatalitikus aktivitást lecsökkentette. A mag/héj nanoszálak közül nagyobb hatékonyságú volt az a kompozit, amelyikben a TiO_2 volt a mag és a ZnO a héj anyaga. A négy előállított minta 30-50 % metilnarancsot bontott el, ami több volt, mint a referencia P25 TiO_2 -nál mért (8/e. ábra).

5. Alkalmazási lehetőségek

A félvezető anyagoknak és az azokat tartalmazó nanokompozitoknak a fotokatalitikus hatását számos területen tesztelik. Első helyen szerepel ezek között a víz- és levegőtisztítás¹⁰, de kimutatták azt is, hogy hasznosak lehetnek még mikroorganizmusok elpusztításánál, szerves szennyezők lebontásánál vagy akár öntisztuló bevonatok kialakításánál is¹¹. A fotokatalízis hatékonysága számos jellemzőjétől függ az anyagnak. Atomi rétegleválasztással a megfelelő hordozót kiválasztva nagy fajlagos felületet lehet elérni, a bevonat vastagsága és összetétele a pulzusokkal pontosan szabályozható és a kristályosságot is lehet befolyásolni a leválasztási hőmérséklettel. Emiatt az ALD kiváló módszer fotokatalizátorok előállítására, és munkám során megmutattam azt is, hogy ALD-vel lehetőség nyílik hőérzékeny, viszonylag alacsony költségek mellett hozzáférhető polimer szubsztrátok felhasználására is fotokatalizátorok fejlesztésénél.

(10) Baruah, et al, K. Perspectives and Applications of Nanotechnology in Water Treatment. Environ. Chem. Lett. 2016, 14 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s10311-015-0542-2>.

(11) Hoffmann et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. Chem. Rev. 1995, 95 (1), 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>

6. Tézisek

1. Szol-gél módszerrel készített SiO_2 hordozóból kiindulva előállítottam mag/héj szerkezetű $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, SiO_2/ZnO és $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanorészecskéket atomi rétegleválasztással (ALD), és fotokatalitikus tesztreakciókban vizsgáltam a felhasználhatóságukat. Ezeknél elsőként hasonlítottam össze olyan mag/héj nanoszemcsék fotokatalitikus aktivitását, melyekben azonos vastagságú amorf, illetve kristályos külső TiO_2 réteg volt. A SiO_2 /anatáz TiO_2 és SiO_2 /cinkit ZnO kompozitoknál megmutattam, hogy az adott körülmények között nagyobb konverzió érhető el velük metilnarancs festék degradálásában, mint a referencia P25 TiO_2 -dal. Ezeket a nanokompozitokat tehát érdemes lehet fotokatalizátorokban alkalmazni. Emellett kimutattam azt is, hogy a SiO_2 -ra és az emulziós polimerizációval szintetizált poli(metil-metakrilátra)-ra (PMMA) ALD-vel leválasztott amorf TiO_2 -nak is van kismértékű, de megfigyelhető fotokatalitikus aktivitása. [4.]
2. Összehasonlítottam azonos jellegű, ALD-vel, illetve szol-gél módszerrel SiO_2 hordozóra kialakított kristályos TiO_2 bevonat fotokatalitikus tulajdonságait. A mag/héj nanoszemcsék közel azonos mennyiségű TiO_2 -ot tartalmaztak, a TiO_2 réteg vastagsága mindkét esetben 20-30 nm volt. Kimutattam, hogy a kétféle módszerrel elkészített bevonatok közül az ALD-vel növesztett TiO_2 aktívabb a metilnarancs bontásában. Ennek oka, hogy szemben a szol-gél módszerrel, ALD-vel hőkezelés nélkül jól kristályosodott TiO_2 réteg alakítható ki, így kisebb a minta szinterelődéséből adódó fajlagos felület csökkenés.
3. Elektrosztatikus szálhúzással és ALD-vel poli(vinil-alkohol) (PVA)/ Al_2O_3 , poli(vinil-pirrolidon) (PVP)/ Al_2O_3 , PVA/ TiO_2 és PVP/ TiO_2 mag/héj nanoszálakat sikeresen állítottam elő úgy, hogy a szálak szerkezete megmaradt. A polimer magot kétféle módszerrel, kioldással és hevítéssel eltávolítottam a nanokompozitokból, és ezzel Al_2O_3 , illetve TiO_2 nanocsöveket alakítottam ki. A hevítéshez alkalmazott hőmérsékletprogramot termikus vizsgálatok segítségével dolgoztam ki. [2.]
4. Elsőként hasonlítottam össze elektrosztatikus szálhúzás és ALD segítségével előállított azonos dimenziójú és morfológiájú amorf, illetve kristályos TiO_2 nanocsövek fotokatalitikus tulajdonságait. Megmutattam, hogy az anatáz TiO_2 nanocsöveknek a referencia P25 TiO_2 -éhoz hasonló hatékonysága van a festék bontásában, így ezeknek a felhasználását is célszerű lehet vizsgálni fotokatalizátorokban. A mérésekkel igazoltam azt is, hogy az amorf ALD TiO_2 önmagában is degradálja kismértékben a metilnarancsot.

5. Elvégeztem elektrosztatikus szálhúzással szintetizált PVP/TTIP nanoszálak részletes termoanalitikai elemzését, melyet újdonságként kiegészítettem fejlődőgáz-analízissel is. Megvizsgáltam a hevítés hőmérsékletének és atmoszférájának hatását a kialakuló TiO_2 nanoszálak összetételére. Kimutattam, hogy nitrogén atmoszférában hevítve a kompozit szálakat kis mennyiségben szénrel adalékolt anatáz-rutil vegyes fázisú TiO_2 nanoszálakat lehet előállítani, és UV-Vis méréssel igazoltam, hogy ennek a fényelnyelése kiterjedt a látható tartományra is. [3.]

6. TiO_2/ZnO és ZnO/TiO_2 mag/héj nanoszálakat szintetizáltam elektrosztatikus szálhúzással és ALD-vel. Megvizsgáltam, hogy a tiszta nanoszálak bevonása, illetve a mag és a héj anyagának felcserélése milyen hatással van a fotokatalitikus tulajdonságokra. Kimutattam, hogy az adott körülmények között a mintáim közül a tiszta TiO_2 szálakkal lehet elérni a legnagyobb konverziót a metilnaracs festék degradálásában, tehát a tiszta, elektrosztatikus szálhúzással készített fém-oxid nanoszálak is alkalmazhatóak lehetnek fotokatalizátorokban. A két félvezető-oxidot az általam kialakított mag/héj kompozitokban alkalmazva viszont jobb volt, mikor a TiO_2 a mag és a ZnO a héj anyaga.[1.]

7. Publikációk

Disszertáció részét képező publikációk:

1. S. I. Boyadjiev, O. Kéri, P. Bárdos, T. Firkala, F. Gáber, Zs. K. Nagy, Zs. Baji, M. Takács, I. M. Szilágyi, TiO₂/ZnO and ZnO/TiO₂ core/shell nanofibers prepared by electrospinning and atomic layer deposition for photocatalysis and gas sensing, *Applied Surface Science*, **2017**, 424, 190-197., doi: 10.1016/j.apsusc.2017.03.030 (IF 2017: 4,439, független idézők: 9)
2. O. Kéri, E. Kocsis, Zs. K. Nagy, B. Parditka, Z. Erdélyi, I. M. Szilágyi, Preparation of Al₂O₃ coated PVA and PVP nanofibers and Al₂O₃ nanotubes by electrospinning and atomic layer deposition, *Revue Roumaine de Chimie*, **2018**, 63 (5-6), 401-406. (IF 2017/2018: 0,37)
3. O. Kéri, P. Bárdos, S. Boyadjiev, T. Igricz, Zs. K. Nagy, I. M. Szilágyi, Thermal properties of electrospun polyvinylpyrrolidone/titanium tetraisopropoxide composite nanofibers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2019**, doi: 10.1007/s10973-019-08030-0 (IF 2017/2018: 2,209)
4. O. Kéri, L. Kócs, Z. Hórvölgyi, Zs. Baji, K. László, I. M. Szilágyi, Photocatalytic amorphous and crystalline TiO₂ prepared by atomic layer deposition, *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, **2019**, ELFOGADVA, doi: 10.3311/PPch.13873 (IF 2017: 0,877)

Előkészületben levő kéziratok:

- O. Kéri, E. Kocsis, Zs. K. Nagy, B. Parditka, Z. Erdélyi, I. M. Szilágyi, Photocatalytic and amorphous TiO₂ nanotubes prepared by electrospinning and atomic layer deposition
- Kéri, Á. Patak, L. Kócs, E. Albert, Z. Hórvölgyi, I. M. Szilágyi, Photocatalytic SiO₂/TiO₂ core/shell nanoparticles prepared by sol-gel method

Disszertációhoz nem kapcsolódó publikációk:

1. K. Gesheva, T. Ivanova, G. Bdurov, I. M. Szilágyi, N. Justh, O. Kéri, S. Bojadjev, D. Nagy, M. Aleksandrova, Technologies for deposition of transition metal oxide thin films: application as functional layers in „Smart windows” and photocatalytic systems, *Journal*

of Physics- Conference Series, **2016**, 682 (1) 012011, doi: 10.1088/1742-6596/682/1/012011 (IF: -, független idézők: 2)

2. O. Czoboly, É. Lublós, V. Hlavička, O. Kéri, I. M. Szilágyi, Gy. L. Balázs, Fibers and fiber cocktails to improve fire resistance of concrete, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2016**, 128 (3), 1453-1461., doi: 10.1007/s10973-016-6038-x (IF 2016: 1,953, független idézők: 7)
3. T. Firkala, O. Kéri, F. Gáber, L. Kócs, D. Nagy, Z. Hórvölgyi, M. Zaharescu, I. M. Szilágyi, Photocatalytic properties of hexagonal WO₃ nanowires decorated with gold nanoparticles, *Revue Roumaine de Chimie*, **2017**, 62 (10), 767-773 (IF 2017/2018: 0,37)
4. L. Lőrincz, Á. Tóth, L. Kondor, O. Kéri, J. Madarász, E. Varga, E. Székely, Gas antisolvent fractionation based optical resolution of ibuprofen with enantiopure phenylglycinol, *Journal of CO₂ Utilization*, **2018**, 27 (August), 493-499, doi: 10.1016/j.jcou.2018.09.004 (IF 2017: 5,503)

8. Konferencia előadások és posztterek

1. Kéri Orsolya, Szilágyi Imre Miklós, Kócs Lenke, Baji Zsófia: Investigation of the photocatalytic activity of amorphous titanium-dioxide, 11th International Conference “Students for Students, 2015. április 22-26., Cluj-Napoca/Kolozsvár, Románia
2. Kéri Orsolya, Szilágyi Imre Miklós, Firkala Tamás, Gáber Fanni, Nagy Dávidné, Kócs Lenke, Hórvölgyi Zoltán: Arany nanoszemcsékkel adagolt hexagonális WO₃ nanoszálak fotokatalitikus tulajdonságai, XXXVIII. Kémiai Előadói Napok, 2015. október 26-28., Szeged
3. **Kéri Orsolya: Fotokatalitikus mag/héj nanokompozitok, BME-VBK Tudományos Diákköri Konferencia, Anyagtudomány és Polimerkémia, 2015. november 17., Budapest, 3. helyezés**
4. Kéri Orsolya, Szilágyi Imre Miklós: Elektrosztatikus szálhúzással előállított oxid nanoszálak termikus jellemzése, MKE Termoanalitikai Szakcsoport – Termoanalitikai Szeminárium, 2015. november 27., Pécs

5. Kéri Orsolya, Kocsis Eszter, Kócs Lenke, Kárpáti Levente, Baji Zsófia, Parditka Bence, Erdélyi Zoltán, Szilágyi Imre Miklós: ALD on polymers and inorganic nanoparticles, Vapor Phase Technologies for Metal Oxide and Carbon Nanostructures, 2016. július 5-9., Velingrad, Bulgária
6. Kéri Orsolya, Kocsis Eszter, Kócs Lenke, Kárpáti Levente, Baji Zsófia, Parditka Bence, Erdélyi Zoltán, Szilágyi Imre Miklós: Photocatalytic properties of ALD coated polymer and inorganic nanostructures, International Conference of Physical Chemistry, ROMPHYSICHEM 16, 2016. szeptember 21-24, Galati, Románia
7. **Kéri Orsolya: Fotokatalitikus mag/héj nanokompozitok, XXXIII. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Kémia és Vegyipari Szekció, Anyagtudomány I., 2017. március 29-31., Miskolc, 2. helyezés**
8. Kéri Orsolya, Kocsis Eszter, Nagy Zsombor Kristóf, Igricz Tamás, Parditka Bence, Erdélyi Zoltán, Szilágyi Imre Miklós, Preparation and analysis of metal-oxide nanotubes (poszter), JTAC-V4 Conference, 2017. június 6-9., Budapest
9. Kéri Orsolya, Kocsis Eszter, Kócs Lenke, Hórvölgyi Zoltán, Kárpáti Levente, Parditka Bence, Erdélyi Zoltán, Szilágyi Imre Miklós, Preparation and investigation of the photocatalytic properties of core/shell nanocomposites, YUCOMAT, 2017. szeptember 4-8., Herceg Novi, Montenegró
10. Kéri Orsolya, Kocsis Eszter, Nagy Zsombor Kristóf, Igricz Tamás, Parditka Bence, Erdélyi Zoltán, Szilágyi Imre Miklós, Preparation and analysis of metal-oxide nanotubes (poszter), Oláh György Doktori Iskola XV. Konferenciája, 2018. február 1., Budapest
11. Kéri Orsolya, Kocsis Eszter, Kócs Lenke, Hórvölgyi Zoltán, Kárpáti Levente, Parditka Bence, Erdélyi Zoltán, Szilágyi Imre Miklós, ALD coated photocatalytic polymer and inorganic nanomaterials, 2018 Spring meeting of the European Materials Research Society, 2018. június 18-22., Strasbourg, Franciaország
12. Kéri Orsolya, Kocsis Eszter, Nagy Zsombor Kristóf, Igricz Tamás, Parditka Bence, Erdélyi Zoltán, Szilágyi Imre Miklós, Preparation of TiO₂ nanofibers and TiO₂ nanotubes, European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, ESTAC12, 2018. augusztus 18-22., Brassó, Románia

