

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

Zsirkáné Fónagy Orsolya

Pannon Egyetem

2021

Heterogén fotokatalízisen alapuló vízkezelési eljárások vizsgálata és fejlesztése

Doktori (PhD) értekezés

DOI:10.18136/PE.2021.779

Készítette:

Zsirkáné Fónagy Orsolya
okleveles környezetmérnök

Témavezető:

Szabóné Dr. Bárdos Erzsébet
egyetemi docens

Készült a Pannon Egyetem
Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

2021

Heterogén fotokatalízisen alapuló vízkezelési eljárások vizsgálata és fejlesztése

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem Kémiai és Környezettudományi Doktori Iskolája keretében

Kémiai tudományok tudományágban

Írta: Zsirkáné Fónagy Orsolya

Témavezető: Szabóné Dr. Bárdos Erzsébet

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
Szabóné Dr. Bárdos Erzsébet
(témavezető)

A jelölt a doktori szigorlaton %-ot ért el,

Veszprém,.....

.....
Dr. Skodáné Dr. Földes Rita
(a Szigorlati Bizottság elnöke)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,.....

.....
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,.....

.....
(az EDHT elnöke)

Heterogén fotokatalízisen alapuló vízkezelési eljárások vizsgálata és fejlesztése

*A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelése és a
fotoindukált elektronok, szuperoxid-gyökanionok
meghatározására alkalmas módszerek fejlesztése*

Kivonat

A biológiailag nem, vagy csak részben lebomló vegyületek kezelésére jó megoldás lehet a heterogén fotokatalízis alkalmazása. A módszer hatékonyságát azonban növelni kell, két lehetőséget már doktori munkámat megelőzően vizsgáltam. Megállapítottam, hogy a TiO_2 katalizátor felületének ezüsttel történő módosítása ugyan megnöveli a modellvegyületek (benzolszulfonsav, 4-hidroxi-benzolszulfonsav) hidroxileződési, azaz átalakulási sebességét, de mineralizációjukat nem. Ezzel szemben a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás együttes alkalmazásakor nemcsak a reaktánsok átalakulása gyors, de mineralizációjuk sebessége is megnő.

A munkát folytatva a heterogén fotokatalízis további hatékonyságnövelési lehetőségét vizsgáltam a két, korábbi eljárás kombinálásával. Megállapítottam, hogy a módszerek szimultán ($\text{Ag-TiO}_2+\text{O}_3+\text{UV}$) alkalmazása előnyösebb, mint szakaszos kivitelezésük (I. fázis: $\text{Ag-TiO}_2+\text{levegő}+\text{UV}$, II. fázis: $\text{Ag-TiO}_2+\text{O}_3+\text{UV}$), mind a teljes szerves széntartalom eltávolítása, mind energia- és időtakarékoság szempontjából. Bár az ózon hatására a katalizátor felületéről az ezüst leoldódik, de újra leválasztható és a módosított katalizátor jelentősebb hatékonyságromlás nélkül ismételten használható. A reakciómechanizmus pontosabb megismerése érdekében kumarin gyökbefogóval meghatároztam a hidroxilgyökök képződési sebességét is. Eredményeim rámutattak az eltérő kísérleti körülmények között képződő különböző aktív gyökök kiemelt szerepére.

Az 1,4-benzokinont (BQ) elterjedten alkalmazzák versengő reakciókban szuperoxid-gyökanion befogóként. A kísérlet eredménye ugyan információt ad a gyökanion bomlási folyamatban betöltött szerepéről, de ilyen módon képződési sebessége nem határozható meg. Különböző kísérleti körülmények között vizsgáltam a BQ közvetlen gyökbefogóként történő alkalmazhatóságát. Megállapítottam, hogy a BQ és az oldott oxigén verseng a gerjesztés során keletkező elektronokért, s redukciós termékének az 1,4-hidrokinon (H_2Q) mineralizációjának kulcsfontosságú lépése a $\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok támadása. Anaerob körülmények között a benzokinont kiindulási vegyületként alkalmazva a H_2Q keletkezése a fotogenerált elektronok mennyiségével arányos, majd a kísérletet oxikus körülmények között folytatva, a H_2Q koncentrációjának csökkenése a szuperoxid-gyökanionok mennyiségével arányos. A kidolgozott eljárás előnye, hogy az e^- -ok és a $\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok keletkezési sebességének meghatározásához elegendő egy paramétert, a H_2Q koncentrációját mérni. Jelentős könnyebbséget jelent az is, hogy a H_2Q mennyiségének nyomon követésére a folyadék- és gázkromatográfias eljárások helyett vagy mellett gyors emissziós mérést is alkalmazhatunk.

Abstract

Heterogeneous photocatalysis can provide a solution to treat recalcitrant, hardly biodegradable compounds, although its efficiency should be increased. Two possibilities were examined in my previous studies. Silver deposition on the surface of the TiO₂ catalyst significantly increased the initial degradation (hydroxylation) rate of model compounds (benzenesulfonic acid, 4-hydroxybenzenesulfonic acid), however the mineralization of the intermediates was not accelerated. In contrast, when a combination of the TiO₂-based photocatalysis with ozonation was applied, not only the initial reactant was rapidly converted, but the mineralization rate of the intermediates was also enhanced.

Further possibilities to increase the efficiency of heterogeneous photocatalysis were investigated by combining the previous two methods. It was concluded that the simultaneous application of the procedures (Ag-TiO₂+O₃+UV) was more advantageous than a consecutive way (I. stage: Ag-TiO₂+air+UV, II. stage: Ag-TiO₂+O₃+UV), from the viewpoints of both time demand and total mineralization. In the presence of O₃, the deposited silver was dissolved from the surface of the catalyst, but Ag⁺ was re-deposited and the modified catalyst was reused without any significant loss of efficiency. To get a better understanding of the reaction mechanism, the rate of [•]OH formation was also determined by applying coumarin as a radical scavenger. My results highlighted the prominent role of various active radicals formed under different experimental conditions.

In competition-based experiments, 1,4-benzoquinone (BQ) is a frequently applied compound as a superoxide radical scavenger. The results of these studies provide information only about the role of the radicals in the decomposition processes of the model compounds, but the formation rate of O₂^{•-} radicals cannot be determined in this way. The photocatalytic transformation of BQ was systematically investigated under various experimental circumstances to determine its suitability as a direct scavenger. It was found that during heterogeneous photocatalysis, 1,4-BQ reacted primarily with the excited electrons, and its reduction product, 1,4-hydroquinone (1,4-HQ) could be used as a O₂^{•-} radical scavenger. The advantage of the developed methods is that in both cases it is enough to measure only one parameter, the H₂Q concentration. When BQ is used, the concentration of the formed H₂Q is proportional to that of the generated electrons, while upon H₂Q application, its degradation is proportional to the amount of O₂^{•-} radicals. For the determination of H₂Q concentration, fast emission measurements can be used, instead or beside liquid or gas chromatographic procedures.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	1
2. Előzmények és célkitűzés	2
3. Irodalmi Áttekintés	4
3.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások	4
3.2. A heterogén fotokatalízis alapjai	4
3.2.1. Félvezető fotokatalizátorok áttekintése	7
3.2.1.1. TiO_2	8
3.3. TiO_2 katalizátor gerjesztésekor lejátszódó folyamatok.....	9
3.4. A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelése.....	11
3.4.1. A TiO_2 katalizátor aktivitásának növelése.....	11
3.4.1.1. A TiO_2 ezüsttel történő felületmódosítása	15
3.4.2. Más nagyhatékonyságú oxidációs eljárással való kombinálás	17
3.4.2.1. Ózonizálás.....	17
3.4.2.2. Heterogén fotokatalízis és ózonizáció együttes alkalmazása.....	19
3.4.2.3. Kombinált eljárás módosított fotokatalizátorral	21
3.5. A TiO_2 gerjesztésekor képződő aktív részecskék meghatározása	22
3.5.1. Fotogenerált lyukak kimutatása	23
3.5.2. Hidroxilgyökök meghatározása	23
3.5.2.1. Hidroxilgyökök meghatározása kumarin gyökbefogóval	24
3.5.3. Fotogenerált elektronok kimutatása.....	26
3.5.4. Szuperoxid-gyökanionok meghatározása	26
3.6. 1,4-Benzokinon fotolízise	27
3.7. 1,4-Benzokinon fotokatalitikus degradációja	30
4. Kísérleti rész	33
4.1. Felhasznált anyagok.....	33
4.1.1. Kereskedelmi forgalomból beszerzett vegyszerek.....	33
4.1.2. Saját előállítású anyagok	33
4.1.2.1. Ezüsttel módosított TiO_2	33
4.2. Alkalmazott fotoreaktorok és kísérleti körülmények.....	35
4.2.1. Kombinált módszer vizsgálata nagy térfogatú reaktorban.....	35
4.2.2. Gyökmeghatározási módszer kidolgozása kis térfogatú reaktorban.....	36
4.2.3. Szonolízis.....	37
4.3. Analitikai módszerek	38
4.3.1. Folyadékkromatográfiás analízis	39

4.3.1.1.	Benzolszulfonsav és köztitermékeinek meghatározása	39
4.3.1.2.	1,4-Benzokinon és 1,4-hidrokinon meghatározása.....	39
4.3.2.	Tömegspektrometriás analízis	39
4.3.3.	Teljes szerves széntartalom mérése	40
4.3.4.	Ezüstionok meghatározása.....	40
5.	Kísérleti eredmények és értékelésük	41
5.1.	Ózonizációval kombinált heterogén fotokatalízis Ag-TiO ₂ alkalmazásával [4].....	41
5.1.1.	Az ezüst átalakulása ózonizáció hatására modellvegyület jelenléte nélkül ..	41
5.1.2.	Szakaszos és szimultán módszer.....	42
5.1.2.1.	A 4-hidroxi-benzolszulfonsav átalakulása és a teljes mineralizációja.....	43
5.1.2.2.	Köztitermékek képződése és sorsa.....	45
5.1.2.2.1.	Köztitermékek azonosítása	48
5.1.2.3.	Az ezüst átalakulása ózonizáció hatására modellvegyület jelenlétében	49
5.1.2.4.	Hidroxilgyökök meghatározása [184]	51
5.1.2.5.	A megfigyelt hatékonyság-növekedés okai	54
5.1.2.6.	Gyakorlati alkalmazhatóság.....	55
5.2.	Új gyök meghatározási módszer kidolgozása [191]	58
5.2.1.	Előkísérletek	58
5.2.2.	1,4-Benzokinonnal végzett kísérletek.....	59
5.2.2.1.	1,4-Benzokinon fotolízise	59
5.2.2.2.	1,4-Benzokinon fotokatalízise	62
5.2.3.	1,4-Hidrokinonnal végzett kísérletek.....	68
5.2.3.1.	1,4-Hidrokinon termikus oxidációja és fotolízise.....	68
5.2.3.2.	1,4-Hidrokinon fotokatalitikus átalakukása	71
5.2.3.3.	H ₂ Q koncentrációjának meghatározása emissziós mérés alapján.....	79
6.	Összefoglalás.....	81
	A doktori értekezés tézisei.....	83
	Thesis points of the doctoral dissertation	87
	Irodalomjegyzék.....	91
	Mellékletek	107
	Köszönetnyilvánítás	124

1. Bevezetés

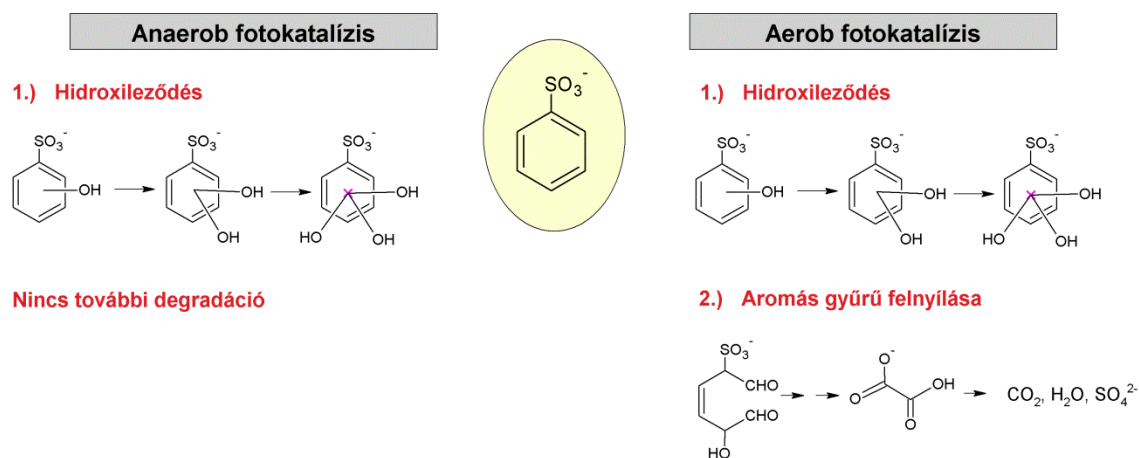
A fenntartható fejlődés fogalma az Egyesült Nemzetek Szervezete által készített 1987-es Bruntland-jelentésben szerepelt először. Definíciója eredetileg a következő: „kielégíti a jelen szükségleteit anélkül, hogy csökkentené a jövő generációk képességét, hogy kielégítsék a saját szükségleteiket”. Ezek alapján a fenntartható fejlődésnek képesnek kellene lennie megóvni a természeti és környezeti forrásokat az elhasználódás ellen úgy, hogy közben alkalmazójának ne kelljen lemondania a gazdasági és társadalmi fejlődésről. Ezzel szemben a fenntartható fejlődés az utóbbi évtizedekben a gazdasági mutatók folyamatos javítását serkentő és alátámasztó divatos kifejezéssé vált, sokszor eredeti célját elveszítve. Természetesen véges rendszerben nem produkálható végtelen növekedés, emiatt számos probléma állt elő. Többek között a folyamatos fejlődésre való törekvés eredménye, hogy környezetünket egyre nagyobb mennyiségű és változatosabb anyagokkal szennyezzük.

A víz a Földi élet nélkülözhetetlen forrása és alapfeltétele. Bolygónk egyik leggyakoribb anyaga, mégis a növekvő népesség, a fokozódó ipari és mezőgazdasági termelés jelentősen terheli vízkészleteinket. Egyre nagyobb mennyiségben jutnak olyan toxikus – elsősorban ipari eredetű – anyagok élővizeinkbe, melyeket az egyébként kielégítő hatékonyságú és gazdaságos biológiai módszerek nem, vagy csak részben képesek lebontani. Vizeink tisztán tartása közös érdekünk, az emberiség egyik legfontosabb feladata. Mindezek szükségessé teszik a tisztítási technológiák folyamatos fejlesztését és egyre hatékonyabb megoldások bevezetését. Elsősorban olyan zöld eljárásokra van szükség, amelyek csak korlátozott számú és mennyiségű, illetve természetes anyaggá bomló kémiai adalékot alkalmaznak. Fontos elvárás, hogy az új megoldások kis energiafelhasználás mellett a szerves vegyületek széles körével szemben eredményesen bevethetőek legyenek.

A fentebb vázolt feltételeknek eleget tesznek az utóbbi évtizedekben kidolgozott, úgynevezett nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (*Advanced Oxidation Processes – AOPs*). A különböző gyökgenerálási folyamatok által előállított szabad gyökök segítségével kivitelezhető a szerves anyagok degradációja, majd az oxigén befogással képződő átmeneti peroxi-gyökökön és peroxidokon keresztül megtörténik a szennyezők teljes mineralizációja is [1]. A lehetséges módszerek közül a tisztítandó víz szennyezettségének és a tisztítás céljának (távozó víz elvárt minőségének) figyelembevételével választhatjuk ki, esetleg kombinálhatjuk a megfelelő eljárásokat.

2. Előzmények és célkitűzés

Kutatócsoportunk munkatársai a naftalinszulfonátok degradációját vizsgálták heterogén fotokatalízissel [2], meghatározták a keletkező közttermékeket, majd részletesen tanulmányozták a benzolszulfonsav fotobomlását (1. ábra). Megállapították, hogy az aromás gyűrűt tartalmazó vegyület átalakulásának első lépése a hidroxileződés, mely során különböző hidroxil-származékok keletkeznek. A gyűrű felnyílása csak oxigén jelenlétében következik be, a hidroxilált közttermékek és az oxigénből képződött oxidatív gyökök reakciójában [3].



1. ábra: A benzolszulfonsav fotokatalitikus degradációja anaerob és aerob körülmények között.

Diplomamunkám során benzolszulfonsav, 4-hidroxi- és 2,5-dihidroxi-benzolszulfonsav modellvegyületekkel azt vizsgáltam, hogyan fokozható a heterogén fotokatalízis hatékonysága (levegő+Ag-TiO₂+UV, O₃+TiO₂+UV). Eredményeim alapján a katalizátor felületének ezüsttel történő módosítása ugyan megnöveli a hidroxilgyökök képződési sebességét, ezzel meggyorsítva a kiindulási anyag átalakulását, de a teljes mineralizáció sebességére nem hat. Utóbbi oka valószínűleg az, hogy az Ag-TiO₂ gerjesztésekor az aromás gyűrű felnyílásáért felelős aktív részecskék kisebb mértékben képződnek. Ezzel szemben a heterogén fotokatalízis és az ózonizálás kombinálásakor nemcsak a közttermékek kialakulása, de azok bomlása is gyors [4].

Doktori tanulmányaim alatt arra voltam kíváncsi, hogy az eljárás hatékonysága növelhető-e tovább, ha az ózonizációval kombinált heterogén fotokatalízishez ezüsttel módosított katalizátort alkalmazunk. Amennyiben igen, akkor hogyan viselkedik a módosított TiO₂ ózon jelenlétében, és melyik kivitelezés az ideális. Egymás után – az I. fázisban Ag-TiO₂+levegő+UV-val a kiindulási anyag átalakulását meggyorsítva, majd a II. fázisban a levegőt ózonnal cserélve a felhalmozódott közttermékek gyors

mineralizációját megvalósítva – vagy a kezelés elejétől kezdve szimultán alkalmazva a két eljárást ($O_3+Ag-TiO_2+UV$).

A heterogén fotokatalízis intenzíven kutatott terület, számos kutatócsoport foglalkozik katalizátorfejlesztéssel. A katalizátorok hatékonyságának meghatározása azonban nem egyszerű feladat, a publikált eredmények összehasonlítása is nehéz, s akár téves következtetésre is juthatunk. Ennek több oka van: egyrészt a degradáció nyomon követéséhez választott paraméterek (modellvegyület koncentrációja, fényelnyelés, szerves széntartalom (TOC)) igen változatosak, illetve a feltüntetett kísérleti körülmények (fényforrás paraméterei, pH , reaktor geometria) sokszor hiányosak. Másrészt a fotoaktivitás teszteléséhez leggyakrabban különböző modellvegyületeket alkalmaznak, azonban ezek bomlási mechanizmusában a gerjesztést követően keletkező aktív gyökök szerepe eltérő lehet. Erre jó példát szolgáltat, ha összehasonlítjuk a kezeletlen és az ezüsttel módosított TiO_2 katalizátoron az oxálsav és a benzolszulfonsav degradációját. $Ag-TiO_2$ -on az oxálsav oldatának TOC értéke és a kiindulási anyag koncentrációja is ötször gyorsabban csökken, mint a kezeletlen TiO_2 -on [5]. Ezzel szemben a benzolszulfonsav oldatának TOC csökkenési sebességét az $Ag-TiO_2$ nem növeli meg, de a modellvegyület átalakulási sebessége kétszeresére nő [4]. Az eltérés oka egyrészt az $Ag-TiO_2$ gerjesztésekor keletkező aktív részecskék megoszlásában (a $\cdot OH$ képződése kedvezményezett a $O_2^{\cdot -}$ -nal szemben), másrészt a vegyületek degradációjának összetettségében keresendő. A benzolszulfonsav esetében a degradáció első lépéséhez (hidroxileződés) elengedhetetlenek a $\cdot OH$ gyökök, majd a következő lépésben (gyűrű felnyílása) a szuperoxid-gyökionoknak van kulcsfontosságú szerepük. Az egyszerűbb oxálsav esetében a hidroxilgyökök és a szuperoxid-gyökionok egymáskövető lépések nélkül, kvázi egyszerre vesznek részt a bomlásban, és köztitermék sem képződik.

Az aktív gyökök képződési sebességének meghatározásával a különböző katalizátorok egységes minősítése könnyen megvalósítható lenne. Ahogy a fenti eredmények is mutatják a $O_2^{\cdot -}$ -nak jelentős szerepe lehet az egyes vegyületek degradációjában. Ugyan, jelenleg több eljárás is létezik a $O_2^{\cdot -}$ -ok mérésére, de kivitelezésük speciális eszköz hiányában (pl. ESR, ciklikus voltametria) vagy összetettségük, körülményességük miatt csak nehezen megvalósítható. Doktori munkám során ezért céloom egy új, egyszerű módszer fejlesztése volt, amely alapvető eszközökkel könnyen és gyorsan kivitelezhető, hogy minél több kutatóműhely tudja alkalmazni. A szakirodalom áttekintését követően gyökbefogóként az 1,4-benzokinont választottam.

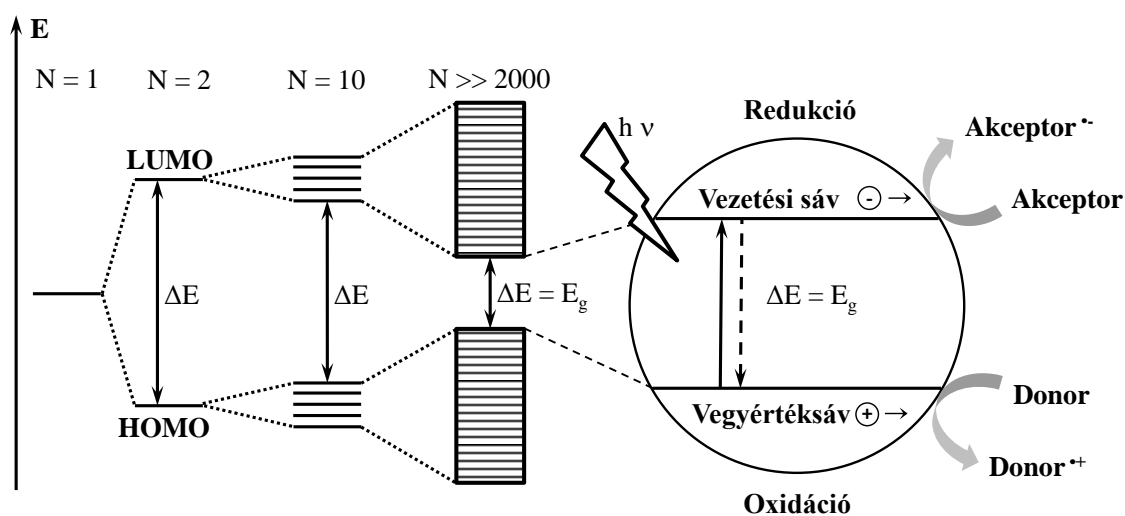
3. Irodalmi Áttekintés

3.1. Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások

A csoportosítás történhet aszerint, hogy az oxidációs folyamatok milyen fázisban játszódnak le, illetve milyen gyökgenerálási módszert alkalmazunk [6]. A homogén fázisú AOP-k közé tartoznak többek között a látható, az UV és a vákuum-ultraibolya (VUV) besugárzáson alapuló eljárások, a foto-Fenton vagy az UV+H₂O₂ módszerek, ahol a H₂O₂ gyökös bomlását hasznosítják. Az el nem reagált H₂O₂ egyszerűen vízzé és oxigénné bomlik, vagyis környezetterhelő anyagok nem keletkeznek. Homogén fázisban a gyökök más energiaforrással is előállíthatóak, például radiolízissel vagy szonolízissel [6–11]. A heterogén fázisú AOP-eknek két típusa van: a gáz fázisú oxidálószer adagolásán alapulóak (pl. ózonizáció), illetve a szilárd félvezető részecskék megvilágítását alkalmazó heterogén fotokatalitikus eljárások. A félvezető katalizátorok alkalmazásának előnye a kisebb energiaigény, valamint az, hogy a katalizátor az eljárás végén visszanyerhető, sok esetben újra használható. A szuszpendált formájú alkalmazás hátránya a körülményes és költséges elválasztás, ami történhet ülepitéssel vagy szűréssel. A felülethez rögzítés legfőbb problémája az aktív fajlagos felület és ezáltal a hatékonyság lényeges csökkenése. A további fejezetekben a doktori munkám során alkalmazott heterogén fotokatalízist mutatom be részletesebben.

3.2. A heterogén fotokatalízis alapjai

A heterogén fotokatalízis az 1970-es évek óta intenzíven kutatott terület. A kisméretű félvezető részecskéket speciális, átlapoló elektronszerkezetükből adódó sáv szerkezetük teszi alkalmassá a fotokémiai folyamatok katalizálására. A molekulák elektronszerkezetét leíró LCAO-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals-Molecular Orbital) módszer alapján az atompályák kombinációja molekulapályák kialakulásához vezet. Két azonos energiájú atompálya átfedésekor két különböző energiájú molekulapálya képződik. A kapcsolódó molekulák számának növelésével nő a diszkrét energiaértékű pályák sűrűsége, ami sávok kialakulásához, valamint a HOMO (legnagyobb energiájú betöltött) és a LUMO (legkisebb energiájú üres) pályák energiaszintjei közötti különbség csökkenéséhez vezet. A HOMO pályák összessége adja a vegyértéksávot (*valence band, vb*), míg a LUMO pályák a vezetési sávot (*conduction band, cb*). A két sáv energiájának különbsége, a gerjesztési küszöbenergia (*bandgap energy, E_g*) (2. ábra) [1,12].



2. ábra: A félvezető anyagok elektronszerkezetének változása a részecskét alkotó molekulák számának függvényében, valamint a gerjesztett részecskén lejátszódó folyamatok sémája [1,12].

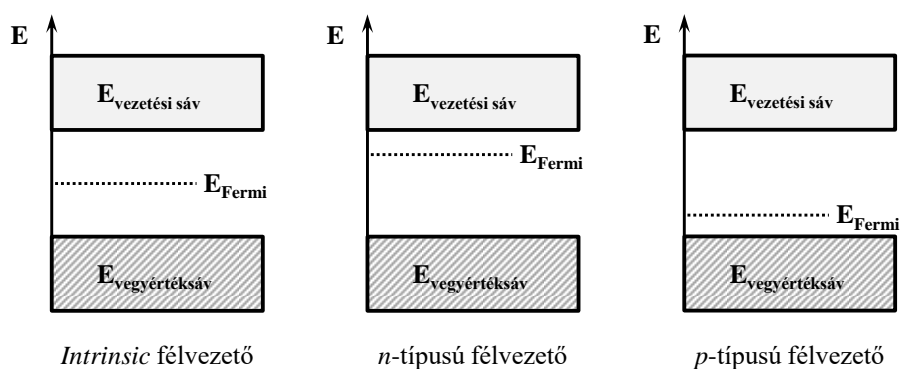
Amennyiben a félvezető katalizátor a gerjesztési küszöbenergiájánál nagyobb energiájú fotont nyel el, azaz gerjesztődik, a vegyértéksávból elektron kerül a vezetési sávba, miközben a vegyértéksávban pozitív töltésfelesleg, lyuk keletkezik. Ez az üres hely az elektronhoz hasonlóan viselkedik, és hozzájárul az anyag elektromos vezetéséhez. Azokat a félvezetőket, amelyekben az elsődleges elektrokémiai folyamatot döntő többségében az elektronok vezetik *n*-típusúnak, míg ha a pozitív töltésű lyukak, akkor *p*-típusúnak nevezzük [1,13].

Az exciton egy fizikai formalizmus, mellyel a szilárd, kristályos anyagokban (és egyes kondenzátumokban is) lejátszódó folyamatok (pl. anyag és fény kölcsönhatása, elektronok elemi gerjesztése) írhatóak le részecskefolyamatként. A *Wannier-Mott* modell alapján exciton alatt egy elektron-lyuk párt értünk, mely a félvezető anyagokban a nagy dielektromos állandó következtében nem helyhez kötött, a kristályrácsban vándorolhat. Az elektron és a lyuk között töltésükből adódóan Coulomb-vonzás alakul ki, az exciton össztöltése semleges, így nettó töltéstranszport nélkül képes energiaterjedést megvalósítani [14].

Az elektron-lyuk pár gyors rekombinációja a félvezető belsejében és a félvezető felületén is bekövetkezhet. Utóbbi folyamattal versengenek a felületen lejátszódó elektronátadási reakciók. A fotogenerált elektron redukálhat egy, a félvezető felületén adszorbeálódott vagy a felülethez közel került elektronakceptor (*A*) molekulát, a fotogenerált lyuk pedig oxidálhat egy elektrondonor (*D*) molekulát (2. ábra) [12].

A heterogén fotokatalitikus rendszereket gyakorlatilag egy sajátos elektrokémiai cellaként képzelhetjük el, melyben az anód és a katód térben nem különül el egymástól. Ahhoz, hogy a rendszerben redoxireakciók mehessenek végbe, a töltésátmenetnek gyorsabbnak kell lennie, mint az elektron-lyuk pár rekombinációjának. Ennek feltétele, hogy a félvezető vegyérték sávjának potenciálja pozitívabb, míg a vezetési sáv potenciálja negatívabb legyen a redoxirendszer (félvezetővel érintkező közeg) potenciáljánál. A vegyértéksáv felső energia szintje a lyuk oxidáló képességét, míg a vezetési sáv alsó energia szintje az elektron aktuális redukciós potenciálját adja meg.

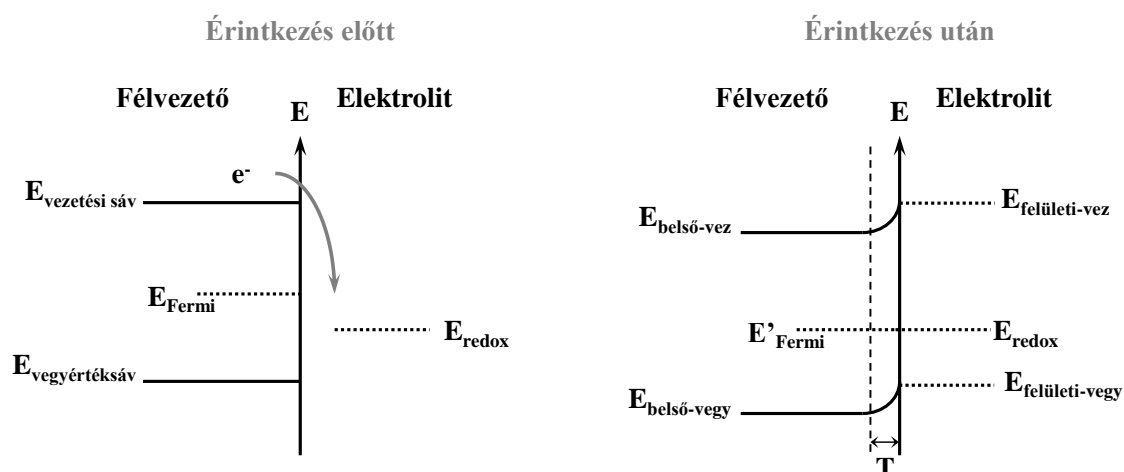
A szilárd testekben az elektronok kémiai potenciálját Fermi-szintnek vagy Fermi-nívónak nevezzük. Amikor egy félvezető részecske egy másik fázissal érintkezik, a termodinamikai egyensúly beálltához a két fázis Fermi-szintjeinek kiegyenlítődése szükséges. A félvezető anyagokat osztályozhatjuk attól függően is, hogy a félvezető tulajdonságot mi okozza. Amennyiben a tiszta anyag sajátossága a félvezető jelleg, akkor tiszta vagy *intrinsic* félvezetőről beszélünk. A vezetési sávban minden egyes elektronhoz tartozik a vegyértéksávban egy lyuk. Ha a félvezető tulajdonság a kristályos anyag összetételének megváltoztatásával alakul ki, akkor adalékolt vagy *extrinsic* félvezetőről van szó. Ez azért fontos, mert *intrinsic* félvezetők esetében a Fermi-szint a tiltott sáv közepén helyezkedik el, míg az *extrinsic* félvezetők esetében ez nem igaz. A Fermi-szint energiája az *n*-típusú félvezetőknél a vezetési sáv irányába, míg a *p*-típusúaknál a vegyértéksáv felé tolódik el (3. ábra) [1].



3. ábra: A Fermi-szint elhelyezkedése a félvezető típusától függően [1].

A Fermi-szintek kiegyenlítődééhez a két fázis között töltésátmenet játszódik le, ennek következtében átmeneti réteg, illetve a határfelületen potenciálgát alakul ki. A félvezető vezetőképessége lényegesen kisebb az elektrolitéhoz képest, ezért a potenciálesés túlnyomó része a félvezetőoldali határfelületen következik be.

A kristályban a töltéshordozók vándorlásának az elektrosztatikus potenciálváltozás révén a félvezetőben egy töltéssel rendelkező ún. tértöltésréteg (T) jön létre, melyben a vegyérték- és a vezetési sáv is elhajlik. Ez azt jelenti, hogy a félvezető felületén és a belsejében eltérő lesz a sávok helyzete (4. ábra) [1].



4. ábra: Egy *intrinsic* félvezető és egy elektrolit érintkezésekor lejátszódó sávelhajlás sémája [1].

Töltéssel rendelkező réteg azonban nem csak a félvezetőben, hanem az elektrolitban is kialakul. A Helmholtz-réteg a félvezető felszínén és a rajta adszorbeálódott ionok között létrejövő néhány Angström vastagságú réteg. A felhalmozódott töltések oldatfázis belseje felé történő kiegyenlítődése a diffúz kettősrétegben kezdődik meg, ami már nm-es nagyságrendű.

A végbemenő folyamatokat elsődlegesen a félvezető típusa és a fázisok érintkezés előtti kémiai potenciáljai határozzák meg. Amennyiben a két fázisban a potenciálok azonosak, nem játszódik le töltésátmenet. Ha a félvezető Fermi-szintje alacsonyabb, mint az elektrolité ($E_{\text{Fermi}} < E_{\text{redox}}$), akkor a félvezetőben akkumulációs réteg jön létre, a sávok lefelé hajlanak el, a felületen pozitív töltésű ionok adszorbeálódnak. Ezzel ellentétben, ha $E_{\text{Fermi}} > E_{\text{redox}}$, akkor a félvezetőben elszegényedett réteg alakul ki, a sávok felfelé hajlanak el, a szemcse felszínén negatív ionok adszorbeálódnak.

3.2.1. Félvezető fotokatalizátorok áttekintése

A fotokémiai reakciókban alkalmazott katalizátoroknak számos követelményt kell kielégíteniük. Mindamellet, hogy megfelelő fotoaktivitással kell rendelkezniük, biológiailag és kémiailag is inertnek kell lenniük. A bevilágítás során kialakuló sajátos körülményeket is bírniuk kell, vagyis lényeges a fotokorrózióval szembeni stabilitásuk is. Fontos szempont az alacsony előállítási ár, a visszanyerhetőség és az

újrahasználhatóság is. Számos katalizátor típus létezik, melyek a felsorolt igényeket eltérő mértékben elégítik ki, ezért az optimális gyakorlati megvalósítás érdekében mindig az adott feladathoz kell a legalkalmasabbat kiválasztani.

Leggyakrabban alkalmazott *n*-típusú félvezetők: WO_3 , In_2S_3 , ZnO , SnO_2 és TiO_2 , míg *p*-típusúak: NiO , Cr_2O_3 [1,13]. Léteznek olyanok is, amelyek képesek *n*- és *p*-típusú vezetőként is viselkedni (pl. ZnS és CdS) az előállítás során kialakult kristályszerkezetbeli eltérések miatt. A kis gerjesztési küszöbenergiájú félvezetők előnye, hogy akár látható fény hatására is mutatnak aktivitást: WO_3 ($\Delta E = 2,8$ eV [15–17]), CdS ($\Delta E = 2,4$ eV [18]), In_2S_3 ($\Delta E = 1,9\text{-}2,2$ eV [19]). Hátrányuk azonban, hogy a vezetési és a gerjesztési sáv közötti kis energia különbség miatt az elektron-lyuk pár rekombinációjának valószínűsége nagyobb, ami csökkenti a hatékonyságot [13]. A nagyobb gerjesztési energiát igénylő oxid és szulfid katalizátorok: ZnO ($\Delta E = 3,2$ eV [20]), ZnS ($\Delta E = 3,6$ eV [20]), SnO_2 ($\Delta E = 3,7$ eV [13,21,22]), NiO ($\Delta E = 3,4\text{-}4$ eV [21,23]), TiO_2 ($\Delta E = 3,2$ eV [24]), Cr_2O_3 ($\Delta E \approx 3$ eV [25]) esetében a rekombináció valószínűsége ugyan kisebb, de jellemzően csak UV fényvel gerjeszthetőek. A ZnO gerjesztési küszöbenergiáját tekintve hasonló a TiO_2 -hoz, ugyanakkor a napsugárzás nagyobb hányadát képes hasznosítani. Emiatt ugyan gyakran alkalmazzák, de alacsony *pH*-jú vizes oldatokban instabil, és a fotokorrózióknak kevésbé ellenálló [24,26,27]. Az oxid típusú félvezetőkön kívül gyakran alkalmaznak szulfid típusúakat is, melyekről általánosságban elmondható, hogy stabilitásuk kisebb. A fotokorrózió megelőzéséhez erős elektrondonor vegyületeket, pl. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ -ot kell adagolni szuszpenziójukhoz [15].

3.2.1.1. TiO_2

A szerves anyagok degradációját megvalósító heterogén fotokatalízis esetén a félvezető katalizátorokkal szemben támasztott követelmények szempontjából a TiO_2 az egyik legmegfelelőbb választás. Három módosulata létezik: a rutil, a brookit és az anatáz. Termodinamikailag a rutil a legstabilabb, a másik kettő hő hatására rutillá alakul. A brookit a természetben ritkán fordul elő, előállítása is költséges, ezért fotokémiai reakciókhoz csak a másik két módosulatot alkalmazzák. Az anatáz előnyös tulajdonsága, hogy savakban oldhatatlan, ezért szélsőséges *pH*-tartományban is jól használható [28]. A fotokatalízist vizsgáló irodalmak egyik gyakori témája, a két módosulat közötti fotokativitás különbsége.

Például *Ryu és munkatársai* szisztematikusan vizsgálták nyolc kereskedelmi forgalomban kapható TiO_2 katalizátor (Degussa P25, külön anatáz és rutil fázis, stb.) aktivitását. Modellvegyületként tizenkilenc vegyületet (többek között festékanyagokat, fenolokat, szerves savakat, aminokat, szervesetlen ionokat stb.) alkalmaztak [29]. Eredményeik alapján a rutil a tizenkilencből nyolc vegyület (fenolok, de főleg szervesetlen ionok) esetében volt hatékonyabb az anatáznál. Ennek oka, hogy a két kristálmódosulat felületi tulajdonságai eltérőek: hidroxilcsoportok mennyisége és sajátosságai, fajlagos felületük és felületi töltésük [29]. Ha, csak a gerjesztési küszöbenergiákat hasonlítjuk össze (rutil: 3,02 eV ($\lambda = 411$ nm), anatáz: 3,23 eV ($\lambda = 384$ nm)), akkor egyértelműen a rutil alkalmazása tűnik előnyösebbnek, ugyanis gerjesztéséhez kisebb energia is elegendő. Azonban a katalizátor aktivitása a gerjesztési energián kívül nagymértékben függ a felületi tulajdonságoktól is, s ahogy *Ryu és munkatársai* eredményei is mutatják, valójában vegyület specifikusnak tekinthető [28,30,31]. A módosulatok felületi és tömbi (bulk) tulajdonságai befolyásolják a szennyezőanyagok felületi adszorpcióját és az excitonok felületre való eljutását, ezáltal hatással vannak a fotokémiai folyamat hatékonyságára is. Az anatáz esetében a nagyobb gerjesztési küszöbenergia miatt az elektron-lyuk párok élettartama hosszabb, valamint a fotoindukált elektronok redukációs potenciálja is nagyobb. A katalizátor szemcse felszínére jutó töltések aránya is nagyobb az anatáz esetében. Rutilban a 2,5 nm-nél mélyebb tömbi fázisban keletkező elektronok nagy része rekombinálódik, azaz nem éri el felszínt [30]. Mégis bizonyos esetekben a rutil aktívabb, mint az anatáz.

A két kristálmódosulat kedvező tulajdonságainak ötvözése érdekében gyakran használnak keverék TiO_2 katalizátort, melyekben a fotoaktivitás jelentősen függ az anatáz/rutil aránytól. A különböző készítmények közül a Degussa (Evonik) P25 TiO_2 (25 ± 5 % rutil, 75 ± 5 % anatáz) rendelkezik az egyik legnagyobb fotokatalitikus aktivitással. A katalizátort a TiCl_4 magas hőmérsékletű ($t > 1200$ °C) hidrolízisével állítják elő H_2 és O_2 jelenlétében. A folyamat közben keletkező HCl eltávolításához a TiO_2 -ot gőzzel fúvatják át. Az így kapott termék 99,5 %-os tisztaságú, nem porózus, részecskéinek alakja lekerekített élű kocka, fajlagos felülete 50 ± 15 m² g⁻¹, átlagos részecskeátmérője 21 nm. A részecskék azonban nem elkülönülve léteznek, hanem inkább aggregátumok formájában [32].

3.3. TiO_2 katalizátor gerjesztésekor lejátszódó folyamatok

A heterogén fotokatalitikus reakciók fő lépései, jellemzői [33]:

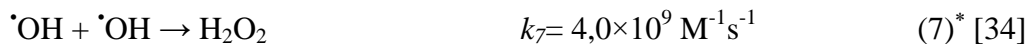
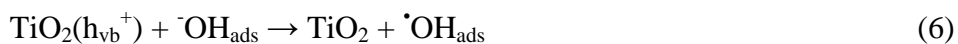
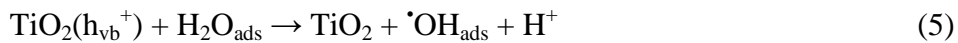
- Elektron-lyuk párok keletkezése megfelelően nagy energiájú foton elnyelésekor:



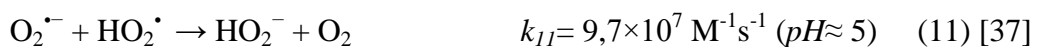
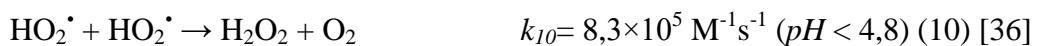
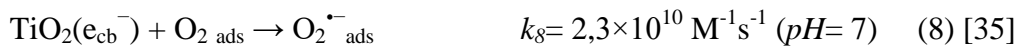
- Elektronok és lyukak rekombinációja a félvezető belsejében vagy felületén (2. egyenlet), illetve a rekombinációval versengő töltésátviteli folyamatok (a félvezető felületén adszorbeálódott elektrondonor és akceptor vegyületekkel, 3. és 4. egyenletek):



- Hidroxilgyökök képződése a katalizátor felületén adszorbeálódott elektrondonor molekulákból (vízből vagy hidroxidionokból, 5. és 6. egyenletek) valamint kombinációjuk (7. egyenlet):



- Szuperoxid-gyökkanion keletkezése (elektronakceptor: oldott oxigén, 8. egyenlet) és reakciói, melyek során különböző aktív részecskék keletkeznek (9-16. egyenletek):



- A keletkezett termékek deszorpciója és a felület reaktiválódása.

Heterogén fotokatalitikus rendszerekben a felületen adszorbeálódott vagy a felülethez közel került szerves szennyező anyagok degradációja többféle úton keresztül történhet:

* Máshol $k_7 = 1,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [138]

reagálhatnak közvetlenül a fotoindukált részecskepár valamelyik tagjával, illetve a katalizátor gerjesztését követően az elsődleges, valamint a másodlagos reakciókban képződő reaktív, oxigéntartalmú részecskékkel is (5-16. egyenletek) [9,38–42]. Jellemző reakciók: hidrogénabsztrakció, gyökaddíció, illetve töltésátviteli reakciók [43]. A primer gyökök reaktivitása a következő sorrendben változik: $\cdot\text{OH} \gg \text{HO}_2\cdot > \text{O}_2\cdot^-$ [10,43].

3.4. A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelése

Heterogén fotokatalízissel a szerves vegyületek széles köre mineralizálható, azonban ahhoz, hogy az eljárás a gyakorlati életben felmerülő problémák megoldására is alkalmas legyen, hatékonyságát növelni szükséges. Egyrészt javíthatjuk a katalizátor aktivitását, amely történhet a fotoindukált részecskepár élettartamának növelésével, illetve a nagy sáv szélességű katalizátornál a tiltott sáv energiájának csökkentésével (pl. TiO_2 $\Delta E > 3$ eV). Másrészt az eljárást egy másik nagyhatékonyságú oxidációs módszerrel is kombinálhatjuk. A továbbiakban részletesen tárgyalom mind a két lehetőséget.

3.4.1. A TiO_2 katalizátor aktivitásának növelése

A TiO_2 katalizátor aktivitásának növelése több módon is megvalósítható [9,31,44].

(I.) Egyik lehetséges megoldás az egyedi előnyös tulajdonságaik kihasználása érdekében a különböző félvezetők összekapcsolása [16,27,45–47]. Az alkalmazott katalizátorok vegyérték- és vezetési sávjainak energiái közötti különbség miatt a fotogenerált elektronok és a lyukak a kompozit eltérő részein populálódnak, ezáltal megnő a rekombinációjukhoz szükséges idő. A Zhou és munkatársai által előállított SnO_2 – TiO_2 katalizátor esetében a fotogenerált lyukak a TiO_2 ($E_{cb} = -0,34$ eV, $E_{vb} = 2,87$ eV), míg az elektronok az SnO_2 ($E_{cb} = 0,7$ eV, $E_{vb} = 3,67$ eV) felületén halmozódtak fel, így csökkent a töltés-rekombináció valószínűsége [45]. A különböző hőmérsékleteken (100–600 °C) kalcinált vékonyréteg SnO_2 – TiO_2 katalizátorok aktivitását rodamin-B modellvegyület bontásával hasonlították össze. A leghatékonyabb a 400 °C-on hevített minta volt. Yang és munkatársai hasonló következtetésre jutottak: SnO_2 /ZnO/ TiO_2 kompozit katalizátorok fotoaktivitását vizsgálták, modellvegyületként metilnarancsot alkalmaztak. A TiO_2 vezetési sávja alacsonyabban helyezkedik el, mint a ZnO-é, de magasabban, mint az SnO_2 -é, ezért kombinálásuk több ok miatt is előnyös. Egyrészt megnőtt a katalizátor fajlagos felülete, így hatékonyabb volt a metilnarancs

adszorpciója, másrészt lépcsőzetes, azaz kaszkád jellegű heteroátmenet alakult ki a félvezetők határfelületén, ami megnövelte a töltésszeparáció valószínűségét [48].

(II.) Különböző nanoanyagokkal is javíthatók a TiO_2 tulajdonságai. A hibridkatalizátorok előállításához hordozóként előszeretettel alkalmaznak többek között agyagásványokat [49–53]. *Zhang és munkatársai* TiO_2 -kaolinit kompozitot készítettek, fotoaktivitását 4-nitrofenol bontásával ellenőrizték. A hatékonyság növekedését a kaolinit agglomerátum-képződést gátló hatásának és a kialakult nagyobb fajlagos felületnek tulajdonították [54]. Népszerűek a különböző szén alapú nanoanyagok használata is, például: szén nanocsövek, amorf szén, grafén, grafénoxid és fullerének [24,27,53,55,56], és a mezopórusos szilikátok alkalmazásáról is több publikáció jelent meg [57–60].

(III.) A félvezető elnyelésének a látható tartomány felé történő kiterjesztése érdekében a katalizátor módosítható különböző szerves vegyületekkel (pl. festékanyagokkal és komplexekkel) [24,61–63] vagy szervetlen fémkomplexekkel [64] is. A katalizátor felületén kemisorpcióval rögzített anyagok gerjesztés hatására injektálhatnak pozitív töltésű lyukakat a félvezető vegyértéksávjába – ekkor katódos érzékenyítésről beszélünk – vagy gyakrabban elektronokat a vezetési sávba, amit anódos érzékenyítésnek nevezünk [44]. A legtöbb fémkomplex és festékanyag gerjesztett állapotának élettartama igen rövid, ezért a katalizátor hatékonysága jelentősen függ a módosító anyag és a félvezető közötti töltésátmenettől. Kifejezetten jó elektrontranszfer tulajdonságokkal rendelkeznek a karboxil- és a foszfonsavcsoportok, de alkalmaznak még szilán- és étercsoportokat is, melyek a félvezető felületi hidroxilcsoportjaival képesek kötést kialakítani. A töltéstovábbítás optimalizálása érdekében fontos a félvezető sávszerkezetéhez jól illeszkedő, megfelelő energia szintekkel rendelkező vegyület kiválasztása. Anódos érzékenyítés esetén a módosító komponens gerjesztett állapotú energiaszintjének összemérhetőnek kell lenni a félvezető vezetési sávjának energiájával [44].

A félvezető hatékonyságát az előzőeken túl még többféle módon javíthatjuk, és attól függően, hogy a módosítást a félvezető felületén vagy a kristályrácsba való beépítéssel végezzük, beszélhetünk deponálásról vagy adalékolásról. Mind a két célra a periódusos rendszer szinte összes elemét alkalmazzák.

(IV.) A felületi módosításra (deponálás) leggyakrabban nemes- és átmenetifémeket alkalmaznak [31,65], melynek hatása kettős: egyrészt a „színes” katalizátor fényelnyelése megnőhet a látható tartományban, másrészt a fém elektroncsapdaként is

viselkedhet. Az elektronok a fémklaszterekben halmozódnak fel, így a fém Fermi-szintje a negatív potenciálok felé tolódik el, ami jobb töltésszeparációt és redukтивabb tulajdonságot idéz elő [5].

A nemesfémek rögzítése a TiO_2 felületén történhet szol-gél eljárással, mechanikai keveréssel, kémiai vagy fotokémiai leválasztással, illetve csapadékképző redukcióval is [66]. Ezek közül a fotokémiai leválasztás/redukció az egyik legelterjedtebb megoldás. Az eljárás során a fémion vegyületét tartalmazó titán-dioxidos szuszpenziót UV fényel gerjesztik, majd a fotoindukált elektronok redukálják a nemesfémionokat, miközben a rendszerben jelenlévő szerves anyagok oxidálódnak. Ilyen szerves, ún. „áldozati” reagens lehet pl. a metanol, az oxálsav, a propanol vagy a hangyasav. Figyelembe kell venni, hogy a nemesfém leválasztása ugyan pár perc alatt lejátszódik, de a maradék szerves anyagot még el kell bontani, ami akár több órát is igénybe vehet [5,28]. A fotoredukációs folyamat szerves segédkomponens jelenléte nélkül is végbemegy, ekkor a víz oxigénje oxidálódik, azonban a folyamat jóval lassabban játszódik le [5].

A fotoredukció után a felületmódosított katalizátor felhasználási lehetőségei:

- In-situ alkalmazás: A nemesfém leválása után rögtön az oldathoz adagoljuk a lebontani kívánt anyagot.
- Utólagos használat: A felületmódosított TiO_2 -ot leszűrjük, majd szárítjuk, s a későbbiekben használjuk fel.

Az eljárás kivitelezése – az alkalmazott kísérleti körülmények (hőmérséklet, koncentráció) – befolyásolja a létrehozott új katalizátor fotoaktivitását, stabilitását [28]. Számos kutatás foglalkozik a TiO_2 nemesfémekkel történő módosításával, a katalizátorok minőségét befolyásoló tényezők feltárásával [67–69]. A TiO_2 ezüsttel való módosításáról a következő alfejezetben írok részletesebben.

(V.) Az adalékolás, azaz dópolás a módosítóanyag kristályrácsba való beépítését, vagyis a tömbi fázis megváltoztatását jelenti. Általában az egyszerű átmeneti fémionokkal történő módosítást részesítik előnyben [65,70–72]. A katalizátor hatékonyságát jelentősen befolyásolja a preparálás módja, valamint a beépített ionok fizikai és kémiai tulajdonságai. Az átmeneti fémionok a kristályrácsban helyettesíthetnek Ti(IV) centrumokat (szubsztitúciós dopping) vagy elfoglalhatnak közbenső helyeket (intersticiális dopping) is. A módosítás hatására a rácsszerkezet megváltozhat, módosulhat a félvezető gerjesztési energiája, valamint elektrokémiai tulajdonsága is [65]. Az adalékolás másik gyakori módja a nemfém ionokkal (pl. szénnel, nitrogénnel, kénnel, fluorral) való módosítás [31]. A szén a kristályszerkezetben helyettesíthet anion

formájában oxigént vagy kationként elfoglalhat közbenső rácshelyeket, miközben úgynevezett hibahelyek alakulnak ki. A lángpirolízissel, elektronsugaras evaporációval és TiC por izzításával módosított katalizátorokban a szén oxidációs foka -4 a kialakult Ti-C kötések miatt. A C-O kötések tartalmazó mintákban a C oxidációs foka +4, ami jellemzően szol-gél eljárások során nagy hőmérsékletű kezelés hatására alakul ki. Az adalékoló anyagok (akár fém vagy nemfém ionok) aktivitást növelő hatása annak köszönhető, hogy képesek elektron-, valamint lyukcsapdaként viselkedni, illetve a katalizátor fényelnyelésében vörös eltolódást is eredményezhetnek [31].

(VI.) A fentebb felsorolt módosítási lehetőségeket kombinálhatjuk is [64,73–76]. *Choi és munkatársai* például platnával, krómmal, vanádiummal és nikkellel kodóolt katalizátorokat állítottak elő. A metilénkék bontásában a Pt-Cr-TiO₂ (0,3 atom %) és a Cr-V-TiO₂ (0,3 atom %) katalizátorok bizonyultak a leghatékonyabbnak látható fény alkalmazásakor [77]. *Jungwon és munkatársai* platnával és foszfáttal módosított TiO₂-ot készítették [73]. A P-TiO₂/Pt fotokatalizátor aktivitása 4-klórfenol bontásakor 3,2-szer, míg biszfenol-A degradációjakor 4,9-szer volt hatékonyabb, mint a módosítatlan katalizátor. *Chen és munkatársai* hidrotermális szintézissel TiO₂/SBA-15 katalizátort állítottak elő. Felületére arany nanorészecskéket választottak le, a kontrollált méreteloszlás biztosítása érdekében mikrohullámú sugárzással iniciált alkoholos redukcióval [75]. A kiindulási TiO₂-hoz (4,25-ször) és a TiO₂/SBA-15 hibridhez képest (3,58-szor) az aranyozott (Au/TiO₂/SBA-15) katalizátor hatékonysága nagyobb volt a metilénkék bontása során. Feltételezésük szerint a hatékonyság növekedésének oka több tényező együttes hatása. Egyrészt a TiO₂ SBA-15 mezopórusos szilikátra való felvitelével megakadályozták a nagyobb aggregátumok képződését, megnövelve a fajlagos felületet, valamint az adszorpciós kapacitást. Másrészt biztosították a félvezető részecskék egyenletes eloszlását és az optimálisan kicsi méretű részecskék kialakulását, ami kedvezően hatott a töltések felületre való jutására, s ezáltal csökkent a rekombináció valószínűsége. A felületre leválasztott arany nanorészecskéknek köszönhetően plazmonrezonanciás elektromágneses tér alakult ki a felszínen, ami javította a töltések szeparációját és kiterjesztette a katalizátor elnyelési tartományát [75].

Összegzésképpen azt még fontos megjegyezni, hogy az egyes eljárásoknak lehetnek hátrányai is. A katalizátor módosítására használt anyagok mindamelllett, hogy töltéscsapdaként lassíthatják a rekombináció sebességét vagy látható fényelnyelést gerjeszthetővé teszik a TiO₂-ot, csökkentik a képződött töltések redoxpotenciálját is [31].

3.4.1.1. A TiO₂ ezüsttel történő felületmódosítása

A katalizátor hatékonyságának növelése érdekében a TiO₂ felszínére ezüstöt választottam le, ezért e felületmódosítási lehetőséget ebben a fejezetben részletesen tárgyalom.

Az ezüst használatának előnye a platinával és az arannyal szemben az, hogy AgNO₃ formájában a nemesfém olcsó alapanyagként hozzáférhető, valamint ionizációs potenciálja (4,3 eV) is alacsonyabb, mint az aranyé (4,8 eV) vagy a platináé (5,3 eV). A katalizátor felületére leválasztott fémek, így az ezüst hatására is, a két anyag határfelületén úgynevezett Shottky-gát jön létre, amely a félvezető vegyértéksávja (vagy vezetési sávja) és a fém Fermi-szintje közötti energia különbséget jelenti. Ennek oka, hogy a fémben és a félvezetőben az érintkezés előtt eltérő a kémiai potenciál értéke, majd érintkezés után a kémiai potenciál azonos szintre kerül, ami úgy valósul meg, hogy töltés halmozódik fel az érintkezési felület mentén [78]. Az Au és a Pt kémiai potenciálja jóval alacsonyabb, mint a TiO₂ vezetési sávja, ezért az elektronok a félvezető felől a fém felé áramolnak. Ezzel szemben az ezüst Fermi-szintje közel azonos a félvezető vezetési sávjával, így az elektronok mind az Ag, mind a TiO₂ irányába tudnak közlekedni [78]. Az ezüst egyszerre képes elektronszapsapként viselkedve elősegíteni a töltésszeparációt, valamint kiváló felületi plazmonrezonancia hatása miatt a katalizátor elnyelését kiterjeszteni a látható fény tartományába [68,79].

A szakirodalomban számos példa található a TiO₂ ezüsttel történő módosítására, azonban hatékonyságukat tekintve az eredmények széles skálán mozognak. Ennek oka, hogy a nemesfém vegyülete, a TiO₂ szerkezete, fajlagos felülete, valamint az előállítás körülményei is jelentős szerepet játszanak abban, hogy milyen formában válik le a fém a félvezető felületén. A levált fém vagy fénoxid minősége meghatározó lehet a fotoindukált redoxifolyamat kvantumhasznosítási tényezőjére nézve [66]. A módosított katalizátor aktivitása függ az alkalmazott szubsztrát kémiai sajátosságaitól is, vagyis a fotokatalízis hatékonysága vegyület specifikus [79]. Az eredmények összehasonlításakor fontos azt is figyelembe venni, hogy az ezüstözéssel az adott kutatócsoportnak mi volt a célja (a töltés rekombináció lassítása és/vagy a katalizátor fényelnyelésének kiterjesztése a látható tartomány felé), valamint a kísérleteikhez milyen fényforrást használtak.

A látható fényben aktív ezüstözött katalizátorok előállítása területén számos kutatócsoport ért el biztató eredményt [27,31,80–85]. *Liu és munkatársai* in-situ Ag-TiO₂ mikrogömbök (SMTMs) leválasztását hajtották végre etanol és ezüst-nitrát

elegyében tetrabutil-titanát szimultán hidrolízisével. Az SMTMs típusú új katalizátor háromszor nagyobb fotoaktivitást mutatott a kezeletlen titán-dioxidokhoz képest rodamin-B vizes oldatban történő degradálásakor a látható tartományban [68]. *Chen és kollégái* különböző nemesfémekkel, többek között ezüsttel módosított üreges szerkezetű TiO₂ fotokatalizátorokat állítottak elő. XPS méréseik alapján az ezüst a fotoredukció során fém formájában deponálódott a katalizátor felületén. A Vis fényforrással végzett fotoaktivitási tesztek során (benzil-alkohol degradációja) a módosítatlan katalizátorhoz képest közel kétszer hatékonyabbnak bizonyult az ezüstözött TiO₂ [84]. Más kutatócsoportok UV fényt alkalmazva szintén jelentős javulást értek el a katalizátor ezüstözésével, amikor egyszerű szerves savak: oxálsav és hangyasav [5,67,86], aszparaginsav [87], szalicilsav [88], valamint egyes aromás vegyületek: anilin [88], 2-klórfehol [82], azofestékek [89] fotodegradációját tanulmányozták.

Azonos modellvegyület esetén a katalizátor előállításának kísérleti körülményeitől és az elkészített TiO₂ sajátosságaitól függő hatékonyságbeli különbségeket jól szemléltetik az alábbi példák. *Devi és munkatársai* ezüsttel és nitrogénnel módosított TiO₂ fenol bontó képességét vizsgálták látható ($\lambda = 450$ nm) és UV ($\lambda = 370$ nm) fényvel [78]. A TiO₂-ot (anatáz) TiCl₄-ből szol-gél eljárással állították elő, majd a felületére oxálsav (5×10^{-3} M) jelenlétében fotoredukcióval választották le a nemesfémeket (2×10^{-4} M AgNO₃-ból), amely valószínűleg fém ezüst (Ag⁰) formájában vált ki. Az így kapott 0,05 m/m %-os Ag-TiO₂-ot mosás és szárítás (120 °C, 2 óra) után használták. A fotokémiai kísérletekben a fenol kiindulási koncentrációja 10^{-4} M (10 mg dm⁻³) volt. A módosítatlan TiO₂ UV gerjesztés esetén volt aktívabb, míg ezüstözött változata Vis bevilágítást alkalmazva. A modellvegyület bomlását csak UV/Vis spektroszkópiával követték nyomon, ami csak a fenol átalakulásáról ad információt, a mineralizáció hatékonyságáról nem [78]. *Veréb és munkatársai* Degussa P25 TiO₂-ra szintén oxálsav áldozati reagens (5×10^{-3} M) alkalmazásával fotoredukcióval választották le ezüstöt (1 m/m %) [81]. A katalizátort ők sem in-situ alkalmazták (centrifugálás, majd szárítás 80 °C-on), hanem por formájában adagolták a fenol (5×10^{-4} M) kiindulási oldatához. XPS mérések alapján az ezüst fém és dominánsan oxid formában volt jelen a katalizátor felületén. Utóbbi valószínűleg a leválasztott fémezüst molekuláris O₂ általi oxidációjának eredménye, amely véleményük szerint a fotokatalízis során a fotoindukált elektronoknak köszönhetően visszaalakul fémezüstté. Bár *Veréb és munkatársai* *Deviékhez* elég hasonlóan állították elő és használták Ag-TiO₂ katalizátorukat, mégis egészen más eredményt kaptak a látható ($\lambda > 400$ nm) és az UV ($\lambda = 365$ nm) fényvel végzett

kísérleteik során. A módosítatlan katalizátorhoz képest mind a két esetben jelentős aktivitás csökkenést tapasztaltak: a fenolbontás hatékonysága UV-ban közel 1/3-dal, míg látható fényben 2/3-dal csökkent. A módosított katalizátorok vegyület specifikus aktivitását jól példázza a következő eredményük is: oxálsav modellvegyülettel (5×10^{-3} M) a kezeletlen félvezetőhöz képest UV besugárzással 3,3-szor nagyobb, míg látható fényforrás alkalmazásakor 2/3-dal kisebb aktivitást mértek [81].

3.4.2. Más nagyhatékonyságú oxidációs eljárással való kombinálás

A heterogén fotokatalízissel történő bontás hatékonysága úgy is növelhető, ha egy másik nagyhatékonyságú oxidációs eljárással együtt alkalmazzuk. Elterjedten kombinálják Fenton és foto-Fenton reakciókkal [90,91], valamint szervesetlen oxidálószerrel – peroxo-diszulfát ($S_2O_8^{2-}$), bromát (BrO_3^-), perklorát (ClO_4^-), hidrogén-peroxid (H_2O_2), ózon –, melyek gyökös bomlása szintén iniciálható UV fényvel. A reakcióelegyhez való adagolásuk viszonylag egyszerű, elektronbefogóként viselkedve csökkentik a töltés rekombináció valószínűségét, és megnövelik a $\cdot OH$, illetve más reaktív gyökök ($SO_4^{\cdot-}$, $BrO_2^{\cdot-}$) mennyiségét [6,9,28,53,92]. Kutatási munkám során a heterogén fotokatalízist ózonizálással kombináltam, ezért az alábbi két alfejezetben az ózonos eljárást és az együttes alkalmazást mutatom be részletesebben.

3.4.2.1. Ózonizálás

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közül az ózon bomlását alkalmazó módszerek széles körben elterjedtek [93].

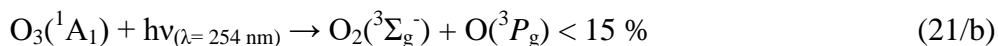
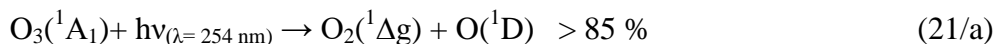
Az ózon önmagában is erélyes oxidálószer, amely gyorsan reagál az elektronban gazdag vegyületekkel (pl. fenolokkal, aminokkal). Léteznek azonban olyan (jellemzően elektronszívó csoportokat tartalmazó, telítetlen alifás) vegyületek, melyek ellenállnak az ózonos kezelésnek [94–96]. Ózonizáció során az O_3 kétféle módon reagálhat a vízben oldott szerves és szervesetlen anyagokkal: közvetlenül molekuláris ózon formájában vagy a bomlásakor keletkező gyökökön (17-20. egyenletek: $\cdot OH$, $O_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot}), és a belőlük képződő hidrogén-peroxidon (7., 9-11. egyenletek) keresztül. A képződő aktív részecskék kisebb szelektivitásuk miatt a szennyezőanyagok nagyobb spektrumával képesek reakcióba lépni és elősegíteni akár teljes mineralizációjukat is [95].



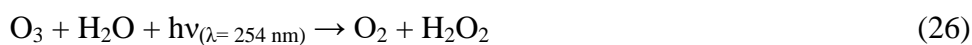


Az ózon alkalmazásán alapuló módszerek hatékonysága lényegesen növelhető, ha fokozzuk a gyökképződést. Az O₃ bomlását az ultraibolya sugárzás és többféle anyag is kiválthatja. A létrejövő gyökös reakciók sajátosságaitól függően megkülönböztetünk iniciátorokat, promotereket és inhibitorokat. Az iniciátorok (például: OH⁻, H₂O₂, Fe²⁺, huminanyagok, hangyasav) segítségével szuperoxid-gyökanionok (O₂^{•-}) képződése idézhető elő. A hidroxilgyökök és a promoter vegyületek (hangyasav, huminanyagok, O₃, R₂-CH-OH, aril-(R)) reakciójában újabb szuperoxid-gyökanionok keletkeznek, míg az inhibitorok (huminanyagok, CH₃-COO⁻, alkil-(R), HCO₃⁻/CO₃²⁻) egyszerűen a bomlási lánc megszakítói. [95,97]

Az ózon az infravörös tartománytól a vákuum ultraibolya tartományig képes fényt abszorbeálni. Az elnyelt fény hullámhosszának megfelelően különböző állapotú oxigénatomokra és oxigénmolekulákra esik szét (21/a és 21/b egyenletek), melyek eltérő sebességű reakciókban tovább alakulnak [1,98]. A vízben oldott ózon fotokémiai bomlásakor (λ= 254 nm) képződő gerjesztett oxigénatom (O(¹D)) további reakciói hidroxilgyökök képződéséhez vezetnek (22-24. egyenletek), amelyek tovább viszik a bomlási láncot [1].



Más elméletek szerint a reakció során közvetlenül hidrogén-peroxid (26) képződik, s az UV sugárzás gyökkoncentráció növelő hatása a hidrogén-peroxid bomlásának köszönhető [1]. Bár a H₂O₂ gyökös bomlása valóban nem elvethető lehetőség, moláris abszorbanciája 254 nm-en jelentősen kisebb, mint az ózoné, ezért valószínűleg inkább csak hozzájárul a megnövekedett gyökképződéshez, és nem önmagában felelős érte [99–101].



Fontos megjegyezni, hogy az ózon gyökös bomlása jelentősen függ a közeg *pH*-jától [102]. Bázikus körülmények között stabilitása vizes oldatokban jelentősen csökken, azaz spontán bomlása gyorsan végbemegy (21-24. egyenletek) [95].

3.4.2.2. Heterogén fotokatalízis és ózonizáció együttes alkalmazása

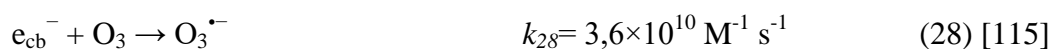
Az aromás vegyületek fotodegradációja során jellemző, hogy a gyűrű felbontásához szükséges idő rövidebb, mint az azt követően keletkező köztitermékek teljes mineralizációja [28]. A heterogén fotokatalízis alkalmazásakor ezért szem előtt kell tartani a képződő intermedierek hatékony degradációját is, amely gyorsabban érhető el, ha fokozzuk az aktív gyökök képződését. Az egyik leggyakoribb megoldás az eljárás ózonizációval való kombinálása. Az ózonizációt elterjedten alkalmazzák az ivóvíztisztás területén.

Bár a két eljárás egymás után is alkalmazható – több kutatócsoport [103,104] is kedvező eredményeket ért el így –, mégis teljesen más hatás érhető el, ha in-situ kombináljuk a két módszert. *Ilisz és munkatársai* aromás vegyületek gyakori köztitermékeinek – alifás karbonsavak (ecetsav, hangyasav és propionsav) – bomlását tanulmányozták ózonizációval, heterogén fotokatalízissel és a két módszer együttes alkalmazásával [105]. Az ecetsav mineralizációjának sebessége hétszer, míg a propionsav bomlási sebessége tízszer nagyobb volt az egyszerű fotokatalízishez képest. *Addamo és munkatársai* szerint az oxalation bomlása az ózonos és a fotokatalitikus eljárás együttes alkalmazásakor a legnagyobb mértékű az összes alkalmazott módszer közül (levegő/O₃, levegő/O₃+TiO₂, levegő/O₃+UV, levegő+TiO₂+UV) [106]. *Tong és munkatársai* a szulfoszalicilsav mineralizációját tanulmányozták [107]. Megállapították, hogy a vegyület bomlási sebessége azonos sorrendet mutatott az általuk vizsgált összes különböző *pH*-jú reakcióelegyen: O₃+UV < O₂+TiO₂+UV < O₃+TiO₂+UV. *Jing és munkatársai* négy módszer: O₃ önmagában, O₃/UV, O₂/TiO₂/UV, O₃/TiO₂/UV hatékonyságát hasonlították össze dimetil-ftalát modellvegyület bontásakor [108]. A kiindulási anyag átalakulása heterogén fotokatalízissel 59,3 %-os, míg ózonnal 83,3 %-os 60 perc alatt. Ennek oka, hogy a dimetil-ftalát képes közvetlenül is reagálni az ózonnal. Az ózont UV iniciálással (90,3 %) és heterogén fotokatalízissel kombinálva (95,8 %) tovább nőtt a modellvegyület konverziós hatékonysága. A teljes szerves széntartalom változását összehasonlítva szinergikus hatást figyeltek meg: az ózonos kezelés 19,5 %-ával és az O₂/TiO₂/UV 43,3 %-ával szemben az O₃/TiO₂/UV eljárás hatékonysága 79,9 %-ra nőtt [108]. *Rodríguez és munkatársai* a kombinált eljárás

hatékonyságát P25 TiO₂ katalizátorral vizsgálták számos összetett szerves vegyület (ofloxacin, trimetoprim, hidroklorotiazid, atenolol, biszfenol-a stb.) esetében. Az ő eredményeik is egyértelműen mutatták a mások által tapasztalt szinergikus hatást, főként a teljes szerves széntartalom csökkenési sebességét illetően [109,110]. *Mena és munkatársai* a kombinált eljárás hatékonyságát metanol degradációján keresztül tanulmányozták [111]. Választásuk több ok miatt esett erre a modellvegyületre. Egyrészt lassan reagál az ózonnal közvetlenül, másrészt jó hidroxilgyök és lyukbefogó, így megfelelő kísérleti körülmények között ($pH= 3$, $\lambda= 365$ nm) pontosabb információ nyerhető az ózomból keletkező aktív gyökökről és mennyiségükről [111].

Diplomamunkám során O₃, O₃+UV, TiO₂+O₂+UV, TiO₂+O₃+UV módszerekkel vizsgáltam a benzolszulfonsav és két hidroxiköztitermékének (4-hidroxi- és 2,4-dihidroxibenzolszulfonsav) mineralizációját. A kombinált eljárás esetében más kutatócsoportok eredményeihez hasonlóan szinergikus hatást figyeltem meg. Tanulmányoztam a pH és az ózon koncentrációjának hatását, meghatároztam az optimális működési paramétereket ($pH \approx 4-6$, $c(O_3) = 0,32$ mM) [112]. A kombinált eljárás hatékonynak bizonyult a benzolszulfonsav hidroxiszármazékainak és más felületaktív anyagok (egyenes szénláncú alkil-benzol szulfonátok) mineralizációjában is [113]. Más kutatócsoportokkal összhangban arra a következtetésre jutottunk, hogy a kombinált eljárás esetében megfigyelt szinergikus hatás a gerjesztett félvezető katalizátor és az oldott O₃ reakciójában (28-30. egyenletek) keletkező többlet gyököknek köszönhető [103,108,110,111,114].

- Az ózon általi elektronbefogás csökkenti a fotogenerált részecskepár rekombinációjának valószínűségét:



- Az O₃ UV besugárzásával nő a H₂O₂ és a $\cdot OH$ gyökök mennyisége az oldatban (21-24., 26-27. egyenletek).

Figyelembe kell venni azt is, hogy az oxigénből képződő gyökion (8. egyenlet) savas pH -tartományban gyorsan protonálódik ($pKa(HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot-}) = 4,8$ [5,116]). A szuperoxid-gyökionok és hidroperoxilgyökök kombinációjában hidrogén-peroxid keletkezik (10. és 11. egyenletek), ami további $\cdot OH$ képződéséhez vezethet. A csapdázott

lyukak felé irányuló elektronátadás által szingulett oxigén is keletkezhet a $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{O}_2^{\cdot-}$ -ből (13. egyenlet) [103].

3.4.2.3. Kombinált eljárás módosított fotokatalizátorral

A fentebb bemutatott kombinált eljárás előnyét számos kutatócsoport igyekszik kihasználni és hatékonyságát tovább növelni. *Quiñones és munkatársai* például mágneselesen szeparálható, aktív szénrel módosított TiO_2 katalizátort (TiFeC) állítottak elő, melynek hatékonysága az ózonizációval kombinált heterogén fotokatalízis esetén volt a legnagyobb a metoprolol degradációjakor [117,118]. *Yuan és munkatársai* alumíniummal és vassal módosított TiO_2 nanocsövekkel értek el kiváló eltávolítási hatásfokot huminsavak katalitikus ózonizációjakor (Al-Fe- $\text{TiO}_2/\text{O}_3/\text{UV}$) [119].

Az utóbbi pár évben a kombinált eljárás tovább fejlesztésére többen is ezüsttel módosított TiO_2 -ot alkalmaztak. *Chen és munkatársai* például fenol és oxálsav fotomineralizációját vizsgálták különböző kísérleti körülmények között: szakaszos (SOP: 1. szakasz ózonizáció, 2. szakasz Ag- TiO_2 -os fotokatalízis, SPO: az SOP szakaszai fordított sorrendben) és in-situ (Ag- $\text{TiO}_2+\text{O}_3+\text{UV}$) kivitelezésben [120]. Az ezüstöt AgNO_3 -ból in-situ fotoredukcióval választották le Degussa P25 TiO_2 felületére. A szakaszos megvalósítással szemben az Ag- $\text{TiO}_2+\text{O}_3+\text{UV}$ módszer mind a két vegyület esetében hatékonyabb volt: az oxálsav már az első 15 percen lebomlott és a fenol is 45 perc alatt átalakult. Megfigyeléseik alapján a katalizátor színe a fenollal végzett kísérletek alatt többször megváltozott. Az eredetileg fehér TiO_2 a fotoredukcióval a felületre levált ezüst hatására (31. egyenlet) az első 5 percen barnásvöröses színűvé vált, majd a kísérlet végére (2 óra) fokozatosan elszíntelenedett a fém-ezüst ózon általi oxidációja miatt (32-33. egyenletek).



A hozzáadott ezüstnek az oxálsav és a fenol degradációja során eltérő hatása volt. Míg az elsőnél a mineralizáció sebessége lényegesen javult, addig az utóbbinál a modellvegyület átalakulását tekintve közel azonos, azonban a TOC-csökkenés szempontjából rosszabb hatékonyságot tapasztaltak. A különbség oka kettős, egyrészt a vegyületek sajátjaiból, másrészt a katalizátor átalakulásából ered. Az oxálsav degradációja ezüstözött TiO_2 -dal ózon nélkül is nagyon gyors, köztermékek nem

keletkeznek, mire a katalizátor felületéről leoldódna az ezüst, addigra a vegyület már elbomlott. Ezzel szemben a fenol mineralizációja hosszabb folyamat. A rendszerbe vezetett ózon egy része a leválasztott ezüsttel való reakcióra fordítódik, így összességében csökken az eljárás hatékonysága [120].

Ling és munkatársai pamutszál templát alkalmazásával, szol-gél eljárással állítottak elő ezüsttel (2 %) módosított üreges TiO₂ nanocsöveket [121]. Az új katalizátor fotoaktivitását atenolol degradációjával tesztelték. A kiindulási vegyületből ózonizációval 42 %, TiO₂+O₂+UV-val 76 %, Ag-TiO₂+O₂+UV-val 84 %, TiO₂+O₃+UV-val 85 %, Ag-TiO₂+O₃+UV-val 92 % alakult át már 9 perc alatt. Az ezüstözött katalizátorral végzett kombinált eljárás bizonyult a leghatékonyabbnak a köztitermékek degradációjában is (120 perc alatt 93 %-os csökkenés). Katalizátoruk öt egymást követő használat után is stabil maradt és aktivitása sem csökkent [121]. *Gomes és munkatársai* szol-gél eljárással készítettek 0,1 és 0,5 % ezüsttel és platinával módosított TiO₂-okat, majd vizsgálták a nemesfémek hatását a katalitikus ózonizáció során. Tapasztalataik szerint öt fajta parabén bontásában a 0,1 %-os Ag-TiO₂ volt a legaktívabb. Izopropanol gyökbefogóval végzett kísérleteik alapján a parabénok degradációjához legnagyobb mértékben a hidroxilgyökök járulnak hozzá, a heterogén fotokatalízis ózonizációval való kombinálásakor keletkező többlet ózonid és szuperoxid-gyökanionok kevésbé [69,122].

3.5. A TiO₂ gerjesztésekor képződő aktív részecskék meghatározása

Ahogy korábban bemutattam a fotokémiai kutatócsoportok kiemelt célja a jelenlegi módszerek és katalizátorok hatékonyságának növelése. A kutatások másik jelentős területe a különböző modellvegyületek bomlási mechanizmusának feltérképezése. Mind a reakció mechanizmusok tisztázása, mind a katalizátorok fotoaktivitásának megítélése és korrekt összehasonlítása szempontjából fontos, hogy tudjuk az adott körülmények között képződő aktív gyökök mennyiségét.

Az egyik leghatékonyabb megoldás a gyökbefogók használata. Alkalmazhatjuk őket önmagukban, azaz közvetlenül, ilyenkor a gyök és a gyökbefogó reakciójából keletkező termék vagy a befogó aktuális koncentrációját mérjük különböző módon: abszorpciós, emissziós vagy ESR spektroszkópiával, elektrokémiai analízissel (pl. ciklikus voltametria, kronoamperometria) [123]. Másik lehetőség a közvetett alkalmazás, amikor a gyökbefogót egy lebontandó komponens mellé adagoljuk. Ebben az esetben a

gyökbefogó a modellvegyülettel verseng a gyökökért, s így a modellvegyület bomlási sebességének változásából következtetések vonhatóak le az adott gyök szerepéről.

3.5.1. Fotogenerált lyukak kimutatása

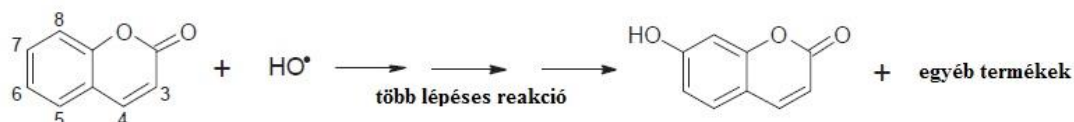
A fotokatalizátorok gerjesztésekor létrejövő lyukak oxidáló képességét az adott félvezető vegyértéksávjának felső energiaszintje határozza meg. Kimutatásukra leggyakrabban egyszerű szerves vegyületeket alkalmaznak, melyek átalakulása minimális köztitermék képződéssel jár. Fontos szempont az optimális *pH*-tartomány meghatározása is, hiszen a lyukak hatékony befogásához a vegyületnek képesnek kell lennie könnyen adszorbeálódni a katalizátor felületére, hogy gyorsan tudjon reagálni a keletkező lyukakkal. Általában versengő reakcióban használnak hangyasavat, ecetsavat [124,125], metanolt, etanolt, szacharózt, szalicilsavat és oxálsavat lyukbefogóként [76,87,126]. A felsoroltak közül közvetlen meghatározásra alkalmas a hangyasav, az átalakulása során képződő CO₂ mennyisége arányos a pozitív töltésű lyukakéval [127].

3.5.2. Hidroxilgyökök meghatározása

A heterogén fotokatalitikus kutatások során a modellvegyületek degradációjáért nagy oxidációs potenciálja (+2,31 eV, *pH*= 7 [128,129]) miatt leggyakrabban felelősnek tartott részecske a hidroxilgyök. Élettartama igen rövid (10⁻¹⁰ s [123]), meghatározására közvetetten leggyakrabban metanolt, izopropanolt és *terc*-butanolt használnak [76,130,131]. Utóbbi önmagában is alkalmazható, ekkor a képződő köztitermékek közül a formaldehid koncentrációját mérik [125,132,133]. Hidroxilgyök befogóként közvetve és közvetlenül is használnak még benzoetsavat és 4-hidroxi-származékát, fenilalanint, szalicilsavat és dimetil-szulfoxidot (DMSO) [132,134]. A felsorolt vegyületek és a [•]OH reakciójában képződő köztitermékek koncentrációjának változását (pl. szalicilsav esetén 2,3- és 2,5-dihidroxi-benzoetsav, DMSO esetén metánszulfonsav) jellemzően UV-Vis spektroszkópiával és folyadék kromatográfias módszerekkel mérik [123,132,134]. Kumarint [135], tereftálsavat és ninhidrint [123,136] alkalmazva gyökbefogóként, fluoreszcens tulajdonságú köztitermékek képződnek, melyek koncentrációjának változása emissziós spektroszkópiával könnyen meghatározható. Elterjedt megoldás különböző szerves nitron- és nitrozo- vegyületek közvetlen használata is spincsapdaként (pl. DMPO: 5,5-dimetil-1-pirrolin N-oxid), a képződő nitroxid-adduktok mérése ESR/EPR vizsgálattal lehetséges.

3.5.2.1. Hidroxilgyökök meghatározása kumarin gyökbefogóval

Elsőként *Ishibashi és munkatársai* használtak kumarint (COU) hidroxilgyökbefogóként [137]. A reakció során keletkező 7-hidroxi-kumarin (7-HC) 332 nm-es gerjesztés hatására intenzív emissziót mutat 453 nm-es maximummal. A fluoreszcencia intenzitásának mérésével az eredményekből meghatározható a reaktív gyök képződésének sebessége [138–141].



5. ábra: Kumarin reakciója hidroxilgyökökkel.

$$k(\text{COU}) = 2,9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [138]$$

Czili és munkatársai a kumarin hidroxilgyökbefogó képességét, alkalmazhatóságát vizsgálták különböző kísérleti körülmények között [138]. Megállapították, hogy a 7-hidroxi-kumarin képződéséhez vizes oldatban minden esetben szükség van elektronakceptorra. Anaerob rendszerekben ezüst(I)iont alkalmaztak, kimutatták, hogy a 7-hidroxi-kumarin keletkezése befejeződik, amikor az összes redukálható ezüst kiválik a TiO₂ felületére. A képződő elektron-lyuk párból nemesfémrel az e⁻-okat elvonva elméletileg több hidroxilgyök képződik, és a redukálódott ezüst atomok száma gyakorlatilag egyenlőnek tekinthető a vegyértéksávban hátrahagyott lyukak számával. Mégis alacsony értéket határoztak meg, amikor a fluoreszcens 7-hidroxi-köztitermék és a levált ezüst koncentrációjának arányát képezték ([7-HC]/[Ag₀] = 3,2 × 10⁻³). Feltételezésük szerint a kismértékű 7-HC képződés oka, hogy a kumarin csak az oldatfázisban lévő szabad hidroxilgyökökkel képes reagálni (a katalizátor felületén kötöttel nem), valamint a hidroxilgyökök kombinációja (7. egyenlet) is csökkenti mennyiségüket. Levegővel átbuborékolgatott rendszerben az oldott oxigén az elektronakceptor, a fluoreszcens 7-HC ebben az esetben nem végtermék, hanem köztitermék, ami egészen a kiindulási anyag elfogyásáig kimutatható. Eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a kumarin elsődlegesen a hidroxilgyökökkel reagál, a szuperoxid-gyökionok és egyéb aktív részecskék a képződött 7-HC degradációjában vesznek csak részt [138].

Louit és munkatársai gamma radiolízis vizsgálatok során alkalmaztak kumarint a •OH gyökök meghatározására [139]. Megállapították, hogy a 7-hidroxi-kumarin mellett a többi izomer hidroxi-kumarin (3, 4, 5, 6 és 8-hidroxi) is keletkezik, de ezek emissziója

elhanyagolható. Azonosításukat folyadékkromatográfiás (HPLC) analízissel végezték, meghatározták az egyes hidroxiszármazékok hozamát, a fő köztitermék az 5-hidroxi-kumarin. Az összes izomernek csupán 6,1 %-a 7-HC [139–141]. Egy frissebb tanulmány szerint heterogén fotokatalitikus körülmények között *Žerjav és munkatársai* a hat monohidroxi-kumarin közül csak négy (5, 6, 7, 8-hidroxi) jelenlétét mutatták ki [142]. A 180 perces bevilágítás során a kiindulási kumarinnak csupán 2 %-a alakult 7-hidroxi-kumarinná, ami 24 %-át tette ki az összes izomernek. Ezek az eredmények jó magyarázatot szolgáltathatnak a *Cziliék által* tapasztalt alacsony 7-HC képződésre is, és arra utalnak, hogy a kumarin átalakulása a hidroxilgyökökön kívül más részecskéken keresztül is lehetséges.

Náfrádi és munkatársai gamma radiolízissel, vákuum-UV ($\lambda = 172$ nm) fotolízissel és heterogén fotokatalízissel (1 g dm⁻³ Aeroxide P25 TiO₂, 300–400 nm ($\lambda_{\max} = 365$ nm)) vizsgálták a kumarin és a 3-karboxisav-kumarin átalakulását (10⁻⁴ mol dm⁻³) [143]. Megállapították, hogy az alkalmazott kísérleti körülményektől függően mind a két vegyület átalakulásához hozzájárulhatnak a hidroxilgyökökön kívül egyéb aktív részecskék (H[•], hidratált e⁻-ok) is. A reakciók sebességi állandóját impulzus radiolízis vizsgálatok segítségével határozták meg. A kumarin a [•]OH gyökökkel 6,88×10⁹, a H[•] gyökökkel 2,5×10⁹ és a hidratált elektronokkal 11,4×10⁹ M⁻¹s⁻¹ sebességgel reagál. Anoxikus heterogén fotokatalitikus kísérletük eredménye jó összhangban áll *Czili és munkatársa* megállapításával, elektronakceptor hiányában a kumarin átalakulása elhanyagolható. Ennek oka, hogy a vegyületek fotodegradációja nagymértékben függ a katalizátor felületén való megkötődésüktől. A kumarin adszorpciós képessége a TiO₂ felületén gyenge, ezért anoxikus körülmények között nem képes befogni az elektronokat. Oxikus körülmények között az oldott O₂ hatékonyan verseng az elektronokért, a képződő szuperoxid-gyökanionok segítségével a képződő 7-HC degradációja is megtörténik. A kumarin rossz adszorpciós képességéből adódó problémára *Leandri és munkatársai* is felhívták a figyelmet, a módszer használata ellen érveltek különböző katalizátorok aktivitásának összehasonlításakor [144]. *Náfrádi és munkatársai* kísérletei alapján azonban nem volt lényeges különbség a kumarinnal és a jó felületi megkötődésű 3-karboxisav-kumarinnal mért 7-HC mennyisége között. *Cziliékkel* összhangban arra a következtetésre jutottak, hogy a kumarin elsődlegesen a szabad hidroxilgyökökkel reagál [143].

Gyökbefogó és módszer választásakor természetesen figyelembe kell venni, hogy minden eljárásnak megvan a maga hibája, így a kitűzött célnak megfelelő szelektivitású,

érzékenységgű verziót kell választanunk. Például a metanol reagálhat a gerjesztés során keletkező lyukakkal és a hidroxilgyökökkel is, ezért előszeretettel alkalmazzák mindkét célból. *Wang és munkatársai* vizes fázisú heterogén fotokatalízis esetén megállapították, hogy a metanol oxidációja döntően a $\cdot\text{OH}$ gyökön keresztül történik, amennyiben a víz:metanol mólarány eléri vagy meghaladja a 300-at, mivel ekkor a TiO_2 felületén nagyobb mennyiségben adszorbeálódik a víz, mint a metanol. A fotogenerált lyukakkal való direkt oxidációhoz ennél nagyobb metanol koncentráció szükséges [127,133,145].

3.5.3. Fotogenerált elektronok kimutatása

A fotokatalizátor gerjesztéskor keletkező elektronok aktuális redukciós potenciálját az alkalmazott vezetési sáv alsó energia szintje határozza meg. A kimutatásukra alkalmas vegyületeknek jó elektronakceptor tulajdonságúnak kell lenniük. Általában közvetetten alkalmaznak szén-tetrakloridot (CCl_4) vagy tetranitro-metánt ($\text{C}(\text{NO}_2)_4$), esetleg pozitív töltésű fémionokat (pl. Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+}) [76,125,130]. Utóbbi esetben azonban a vizsgált fotokatalitikus rendszer felületi tulajdonságainak megváltozásával is számolni kell a felületre történő fémleválás miatt [133].

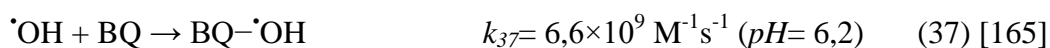
3.5.4. Szuperoxid-gyökanionok meghatározása

A szuperoxid-gyökanion egyaránt képes redukáló és oxidálószerként viselkedni [146]. Bár oxidációs potenciálja ($-0,18 \pm 0,02$ eV $pH=7$ [128,129]) lényegesen kisebb, mint a hidroxilgyöké, mégis fontos szerepet tölt be több szerves vegyület mineralizációjában is [3,4,112,147–149]. Savas körülmények között gyorsan protonálódik ($pK_a(\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-})=4,8$ [5,116]) (9. egyenlet), a hidroperoxilgyök oxidációs potenciálja ($pH=0$) 1,7 eV [150]. A $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$ élettartama erős pH függést mutat: 51-422 s a $pH=2-10$ tartományban [151]. Az egyik legismertebb szuperoxid-gyökanion befogó a luminol, a reakció során 3-aminoftalát keletkezik, ami kemilumineszcenciás méréssel meghatározható [136,148,152–154]. Hátránya, hogy csak lúgos közegben alkalmazható. Jó alternatíva lehet a kevésbé pH érzékeny és nagyobb szelektivitású luciferin (*methoxy cypridina luciferin*) és a nitrokék-tetrazolium-klorid (*nitroblue tetrazolium*). Utóbbi versengő reakciókban is szívesen alkalmazzák, azonban korlátozott vízoldhatósága miatt vizes fázisú kísérletek esetén kevésbé előnyös [123]. Közvetett vizsgálatokban használnak még benzooesavat [123], tereftálsavat [151], szuperoxid-dizmutázt [125] és 1,4-benzokinont [76,125,130,155–157] is a $\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok kimutatására.

3.6. 1,4-Benzokinon fotolízise

A kinonokat kedvező elektrontranszfer tulajdonságaik miatt előszeretettel alkalmazzák számos kutatási területen: elektro-, enzim- és fotokémiában [158,159]. A legegyszerűbb kinon az 1,4-benzokinon fényérzékeny vegyület, és fotolitikus átalakulása igen összetett. A folyamatot az 1900-as évek eleje óta számos kutatócsoport vizsgálta, közülük is elsőként *Giacomo Ciamician és Paul Silber* [160–163].

Elsők között tettek javaslatot *Ononye és munkatársai* az 1,4-benzokinon (BQ, IUPAC: ciklohexa-2,5-dién-1,4-dion) fotokémiai reakcióinak mechanizmusára. A vegyület a látható fény hatására könnyen gerjesztődik, a keletkező szingulett BQ^{*}-ből ISC átmenettel triplett állapotú BQ^{*} jön létre (34. egyenlet), melyből véleményük szerint szemikinonyökök (BQH^{*}) és szabad hidroxilgyökök (^{*}OH) keletkeznek vízből történő hidrogén elvonáson keresztül (36. egyenlet) [164]. A hidroxilgyökök igen gyors reakcióban ($6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [165]) adduktot (BQ-^{*}OH) képeznek a jelenlévő alapállapotú BQ részecskékkel (37. egyenlet), további reakciókban a benzokinon hidroxileződött származéka képződik (38. és 39. egyenlet). Hasonló folyamatok lejátszódására tettek javaslatot *Alegria és munkatársai* is [166].



Ononye és munkatársai szerint a szemikinonyökökből ($pK = 4$ [167], 40. és a 41. egyenlet) 1,4-hidrokinon (H₂Q, IUPAC: 1,4-dihidroxi-benzol) is képződhet. Kísérleteik elsősorban a BQ gyökös reakcióinak tanulmányozására korlátozódtak, a köztitermékeket nem azonosították [164].

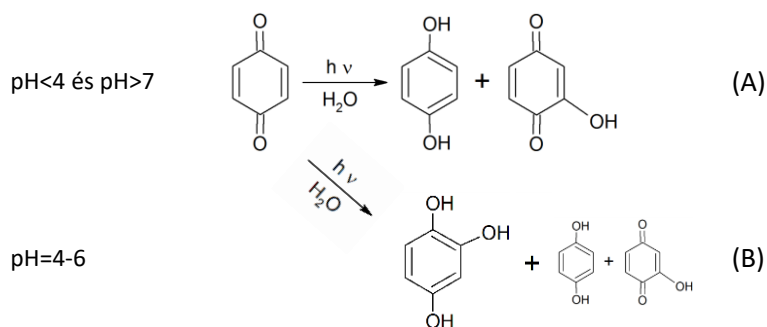
Joschek és kollégái kisnyomású Hg-gőz lámpát alkalmazva vizsgálták a BQ fotolízisét oxigén és nitrogén atmoszférában. Mind a két esetben azonos köztitermékeket mutattak ki: H₂Q-t, 1,2,4-trihidroxibenzolt (más néven 1,2,4-benzotriol, 1,2,4-THB), 2-hidroxi-1,4-benzokinont (2-HO-BQ) és 2,6,2',6'-tetrahidroxibifenilt [168]. A metabolitok meghatározását vékonyréteg kromatográfiával (TLC) végezték. Az

analitikai eljárás hátránya, hogy a nem hidroxilezett, a polimerizált és a nyílt láncú termékek ily módon nem azonosíthatóak.

Kurien és munkatársai különböző hullámhosszakon (254, 365, 404, 435, 546, 579 nm) és *pH*-tartományokban részletesen vizsgálták a BQ fotolízisét oxigén jelenlétében és anélkül [169]. Kísérleteiket *pH* < 9 értékeken végezték a következő okok miatt. A BQ *pH* > 9 értéken instabil és 2,5-dihidroxi-benzokinonná (2,5-HO-BQ), valamint egyéb termékké oxidálódik. A reakció sebessége a *pH* növelésével gyorsul. Másrészt oldott O₂ hatására a H₂Q termikus BQ-ná alakul (42. egyenlet), a reakció szintén *pH* függő, sebessége a vegyület deprotonált formájának koncentrációjával arányosan nő. A H₂Q első *pK* értéke 9,9-nél található, *pH* < 8 esetén a vegyület teljes mértékben protonált formában van jelen (1. melléklet), vagyis az oxidáció (42. egyenlet) valószínűsége kicsi [170].



Kurien és munkatársai megállapították, hogy 4-nél kisebb és 7-nél nagyobb *pH*-n közel azonos mennyiségben keletkezik H₂Q és 2-HO-BQ (6. ábra „A” reakció). A köztes tartományban – *pH*= 4-6 – a képződő vegyületek közül az 1,2,4-THB mólhányada a legnagyobb, de kisebb mennyiségben H₂Q, és 2-HO-BQ (6. ábra „B” reakció) is kimutatható [169].



6. ábra: BQ fotokémiai átalakulása a *pH* függvényében.

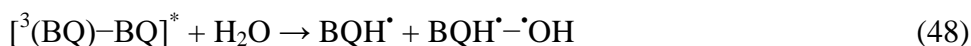
Eredményeik alapján, a bevilágítás hullámhossza kis mértékben módosítja a közttermékek mennyiségét és mólhányadát. Nagyobb hullámhosszakon a fotolitikus átalakulás lassabb folyamat és kevesebb triol képződik [169]. Ennek oka lehet, hogy az 1,2,4-THB folyamatosan elreagál a feleslegben lévő BQ-nal, miközben hidrokinon és 2-hidroxi-BQ keletkezik (43. egyenlet). A reakció másodrendű kinetikájú, sebessége nagymértékben függ a *pH*-tól: *pH*= 4-6 között lassú, erősen savas *pH*-n (*pH* < 2) gyors, lúgos tartományban (*pH* > 7) még gyorsabb a folyamat. Másik oka lehet a triol oldott

oxigén általi oxidációja, mely során egyéb hidroxi-termékek képződnek (44-45. egyenletek).



A fény intenzitásának csökkentése és a BQ kiindulási koncentrációjának növelése hasonlóan az előzőekben részletezettekhez ugyancsak csökkenti a képződő triol mennyiségét. Az oxigén jelenléte vagy hiánya jelentősen nem befolyásolja a fotolízis során lejátszódó folyamatokat [169].

A fentebb ismertetett reakciómechanizmust és a köztitermékek képződési folyamatait *Sonntag és munkatársai* tovább pontosították [171]. Megállapították, hogy a triplett állapotú BQ^* (34. egyenlet) relatív hozama, élettartama és reakciói jelentősen függenek a kiindulási BQ koncentrációtól [171]. Alacsony BQ koncentráció (kb. 2 mM-nál kisebb) esetén a triplett BQ-ból nem gyökös reakción keresztül, hanem közvetlen víz addícióval 1,2,4-benzotriol keletkezik (46. egyenlet), ami további BQ-nal reagálva 2-HO-BQ-ná, valamint H_2Q -ná alakul át (43. egyenlet). Töményebb oldatokban a triplett és az alap állapotú benzokinonokból képződő exciplexek (47. egyenlet), valamint a maradék triplett állapotú benzokinon között dinamikus egyensúly alakul ki. Az exciplexekből elektronátmenettel és víz addíciójával benzoszemikinongyökök (BQH^*) és benzoszemikinongyök- $\cdot\text{OH}$ gyök adduktok ($\text{BQH}^*-\cdot\text{OH}$) keletkeznek (48. egyenlet) [164]. A $\text{BQH}^*-\cdot\text{OH}$ addukt gyorsan tovább alakul 2-hidroxi-benzoszemikononná ($\cdot\text{BQ(OH)H}$, 49. egyenlet), amely a 4,9-es pK értékénél magasabb pH -n a feleslegben lévő BQ-nal BQH^* gyökké és 2-HO-BQ-ná oxidálódik (50. egyenlet) [171].



A szemikinon gyökök ($pK= 4$) egyaránt képesek oxidáló- és redukálószerként is viselkedni, savas körülmények között gyorsan BQ-ná és H_2Q -ná diszproporcionálnak (40. és 41. egyenletek) [170,172]. A reakció reverzibilis, ami azt jelenti, hogy BQ^* gyökök képződhetnek különböző benzokinon és hidrokinon oldatok elegyítésekor.

A reakció nagymértékben függ a közeg *pH*-jától és az oldott oxigén jelenlététől. Utóbbi azért lényeges, mert a BQ^{•-} gyökök és az O₂ reakciójában O₂^{•-} gyökök képződhetnek (51. egyenlet) [170].



Ha az adott benzokinon redukciós potenciálja (E°) kisebb, mint az oxigéné ($E^\circ \text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}$), akkor a szuperoxid-gyökanionok képződése kedvezményezett. Az 1,4-benzokinon redukciós potenciálja ($E^\circ \text{BQ}/\text{BQ}^{\bullet-} = +99 \text{ mV}$) nagyobb, mint az oxigéné ($E^\circ \text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-} = -180 \text{ mV}$), így esetében a folyamat (51. egyenlet) a BQ^{•-} keletkezése irányába tolódik el és a O₂^{•-} képződés elhanyagolható.

3.7. 1,4-Benzokinon fotokatalitikus degradációja

Az 1,4-benzokinon heterogén fotokatalitikus rendszerben történő átalakulását kevesebben vizsgálták. A fotokatalízis esetén a katalizátor gerjesztésekor keletkező lyukak, elektronok és a belőlük képződő aktív gyökök jelenléte miatt a fotolízishez képest lényegesen eltérő mechanizmussal kell számolnunk.

A fenol és halogénezett származékainak fotokatalitikus degradációjakor megjelenő köztitermékek közül kiemelkedő jelentőségű az 1,4-benzokinon [42,76,131,157,173,174]. Ezen munkák jó támpontokat szolgáltathatnak a lejátszódó folyamatok feltérképezéséhez, azonban nem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy minden esetben több komponens – a BQ-on kívüli egyéb köztitermékek, illetve az el nem reagált kiindulási vegyület – verseng az aktív gyökökért.

Elsőként *Sobczynski és munkatársai* tanulmányozták a BQ és a H₂Q ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$), valamint ezeket 1:1 arányban tartalmazó oldatokban a fotokatalitikus átalakulást. Fényforrásként 180 W-os középnyomású Hg-gőz lámpát alkalmaztak, a katalizátor 99,9 % anatóz TiO₂ volt 0,3 g dm⁻³-es koncentrációban. Az elvégzett kísérletek mindegyike levegő bevezetéssel, azaz oxigén jelenlétében történt [169]. A modellvegyületek átalakulását a teljes szerves széntartalom mérésével és folyadék kromatográfiás elemzéssel követték nyomon. A BQ és H₂Q oldatok, annak ellenére, hogy 99 %-os tisztaságú, kereskedelmi forgalomban kapható sztenderdekből készültek, már a kiinduláskor tartalmazták a másik vegyületet. A BQ oldatban közel 9 % H₂Q-ot, míg a H₂Q oldatban 4 % BQ-ot határoztak meg a szerzők. A BQ TiO₂-os szuszpenziójának bevilágításakor a kiindulási vegyület közel 97%-a már az első 30 percen átalakult, de az oldat TOC-tartalma alig változott. A HPLC meghatározások

alapján közel 62 % H₂Q és 35 %-nyi egyéb köztitermék keletkezett, miközben az oldat halványpiros színűvé vált. A megfigyelt színváltozások alapján valószínűsíthető, hogy az oxidálódott intermedierek a BQ fotolízise során is képződő színes hidroxileződött köztitermékek – 2-HO-BQ, a 2,5-dihidroxi-benzokinon (2,5-HO-BQ) és az 1,2,4-THB – keveréke lehet [169]. A három órás bevilágítás végére a TOC-tartalom 20 %-kal csökkent. A H₂Q heterogén fotokatalitikus átalakulása elsőrendű kinetikát mutatott, a kezdeti csökkenési sebessége $1,5 \times 10^{-8} \text{ M s}^{-1}$ volt. A kiinduláskor jelenlévő BQ mennyisége a H₂Q-nal arányosan változott (a $\frac{BQ}{BQ+H_2Q}$ arány végig 4-5 % maradt), a besugárzás végére 14 %-kal csökkent a TOC. Köztitermékként 1,2,4-THB-t, glicerolt és glioxált azonosítottak, degradációs mechanizmust nem állítottak fel [175].

Abdollahi és munkatársai ZnO félvezető katalizátor alkalmazásával vizsgálták a BQ fotodegradációját [176]. Kísérleteiket levegő bevezetés mellett egy henger alakú, szakaszos üzemű reaktorban végezték, melyben a fényforrás egy 6 W-os UV-A fénycső volt. A bevilágított minták teljes szerves széntartalmát és fényelnyelését mérték, utóbbiból számolták az aktuális BQ koncentrációt. Első lépésként meghatározták a modellvegyület ($100 \text{ mg dm}^{-3} = 9,25 \times 10^{-4} \text{ M}$) és a katalizátor optimális koncentrációját (1 g dm^{-3}). A BQ 10 %-a adszorbeálódott a katalizátor felületén sötétben, az egy órás besugárzás végére a kiindulási vegyület közel 100 %-a alakult át, a TOC-tartalom 84 %-kal csökkent. Összehasonlításképpen azonos körülmények között a BQ fotolízisekor a kiindulási mennyiség 16 %-a alakult csak át. GC-MS módszerrel köztitermékként egyedül a hidrokinont sikerült azonosítaniuk. A pH hatását 4 és 10 közötti tartományban vizsgálták, melyet kénsavval és nátrium-hidroxiddal állítottak be. Tapasztalataik szerint a mineralizáció mértékét az oldat pH-ja jelentősen nem befolyásolja, pH= 8-9 értékig fokozatosan nő, utána csökken. Ennek oka azonban az is lehet, hogy 9-es pH környékén a BQ és a keletkező H₂Q már instabilak és könnyebben oxidálódnak [169]. Véleményük szerint a BQ átalakulásáért valószínűleg a hidroxilgyökök és a fotogenerált lyukak a felelősek [176].

Su és munkatársai arannyal és palládiummal módosított TiO₂ katalizátorokat állítottak elő (szol-gél módszerrel), és fenol bontó képességüket különböző kísérleti körülmények között vizsgálták [174]. A modellvegyület aromás köztitermékei közül hármat azonosítottak: 1,4-benzokinont, 1,4-hidrokinont és pirokatechint, melyek az egyes katalizátorokon eltérő arányban képződtek. A módosító fém nanorészecskék szerepének feltárása és a reakciómechanizmus tisztázása érdekében BQ-nal is végeztek

kísérleteket katalizátor jelenlétében és anélkül. A vegyület minden esetben 1,4-hidrokinonná redukálódott, a BQ és a H₂Q koncentrációk összege a bevilágítások végéig közel azonosak maradtak. Ez azt jelenti, hogy az általuk alkalmazott kísérleti körülmények között (75 µM BQ és 1 g dm⁻³ katalizátor (fotokatalízis esetén), 360 nm-en sugárzó LED fényforrás, 30 és 50 perces besugárzás) a BQ fotomineralizációja gyakorlatilag elhanyagolható volt. Katalizátor nélküli bevilágítás során oxigénmentes atmoszférában háromszor gyorsabb átalakulást tapasztaltak, mint aerob körülmények között. Ez meglepő, hiszen több kutatócsoport szerint is az oxigén jelenléte nem befolyásolja a fotolízis sebességét. [168,169,171]. A BQ átalakulása lényegesen gyorsabb heterogén fotokatalízis alkalmazásakor a fotolízishez képest: anaerob fotolízisnél 50 perc alatt 80 % BQ alakult át, míg anaerob fotokatalízisnél (P25 TiO₂) már kb. 10 perc alatt 95 %. A fém típusától függetlenül a módosítás csökkentette a katalizátor (Au/TiO₂, Pd/TiO₂, Au-Pd/TiO₂) redukciós hatékonyságát a módosítatlan (P25) TiO₂-éhoz képest. *Su és munkatársai* arra a következtetésre jutottak, hogy a BQ közvetlenül a fotogenerált elektronnal reagál. Megállapították, hogy a katalizátor felületére leválasztott fémszemcsék nemcsak az elektron-lyuk pár rekombinációjának lassításában vesznek részt, de hatásukra az elektronok a BQ-nal való reakció helyett valószínűleg más módon hasznosulnak, például az oldott oxigén redukációjában [174]. Eredményeiket azzal indokolták, hogy a képződött H₂Q oxigén jelenlétében valószínűleg visszaoxidálódik BQ-ná. Ez csak lúgos tartományban lehetséges, a reakcióelegy pH-ját azonban nem közölték.

1. táblázat: BQ fotodegradációs vizsgálatok kísérleti körülményeinek és eredményeinek összehasonlítása.

	Sobczynski és munkatársai [175]	Su és munkatársai [174]	Abdollahi és munkatársai [176]
BQ koncentráció [M]	2×10 ⁻⁴	7,5×10 ⁻⁵	9,25×10 ⁻⁴
Katalizátor	99,9 % anatáz TiO ₂	Degussa P25 TiO ₂ and szol-gél Au/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Au-Pd/TiO ₂	ZnO
TiO₂ koncentráció [g dm⁻³]	0,3	1	1
Fényforrás	Közepes-nyomású Hg-lamp (180 W)	360 nm UV-LED	UV-A (6W)
Oldott oxigén	✓ (levegőből)	✓ (levegőből) és nélkül	-
Köztitermékek	H ₂ Q, 1,2,4-THB, glioxál, glicerol	H ₂ Q	H ₂ Q
Átalakulásért felelősnek tartott aktív részecskék	-	e _{cb} ⁻	HO [•] , h _{vb} ⁺

Az ismertett irodalmak alapján látszik (összefoglalva az 1. táblázatban), hogy a BQ heterogén fotodegradációs mechanizmusa még nem teljesen meghatározott és a generált aktív részecskék szerepe sem tisztázott.

4. Kísérleti rész

4.1. Felhasznált anyagok

4.1.1. Kereskedelmi forgalomból beszerzett vegyszerek

- **Acros Organics:** 1,4-hidrokinon ($C_6H_4(OH)_2$, $\geq 99\%$), 2,5-dihidroxi-benzokinon ($C_6H_3(OH)_2O_3S$, 98%)
- **Alfa Aesar:** benzolszulfonsav ($C_6H_5O_3S$, 98%), 4-hidroxi-benzolszulfonsav ($C_6H_4(OH)O_3S$, 97%), 1,2,4-trihidroxibenzol ($C_6H_6O_3$, 97%)
- **Carlo Elba:** kumarin ($C_9H_6O_2$, $\geq 99\%$)
- **Merck (korábban Sigma-Aldrich):** ezüst-nitrát ($AgNO_3$, $\geq 99\%$), 1,4-benzokinon ($C_6H_4O_2$, $\geq 98\%$), nátrium-karbonát (Na_2CO_3 , $\geq 99\%$), nátrium-hidrogénkarbonát ($NaHCO_3$, $\geq 99\%$), tetra-n-butilammónium-bromid ($C_{16}H_{36}BrN$, $\geq 99\%$), metanol (CH_3OH , HPLC tisztaságú), kálium-hidrogén-ftalát ($C_8H_5KO_4$, $\geq 99,5\%$)
- **Reanal:** vas(III)-klorid-hexahidrát ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), kálium-oxalát ($K_2C_2O_4$), 1,10-fenantrolin ($C_{12}H_8N_2$, $\geq 99\%$), hidrogén-fluorid (HF , $\geq 48\%$), nátrium-acetát ($NaCH_3COO$, $\geq 99\%$)
- **VWR:** nátrium-hidroxid ($NaOH$, $\geq 97\%$), perklórsav ($HClO_4$, $\geq 70\%$), sósav (HCl , 37%), nátrium-szulfát-dekahidrát ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $\geq 99\%$), kénsav (H_2SO_4 , 96%), salétromsav (HNO_3 , 70%)
- **Degussa P25 TiO_2 (DP TiO_2):** $25 \pm 5\%$ rutil és $75 \pm 5\%$ anatáz, fajlagos felülete $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$

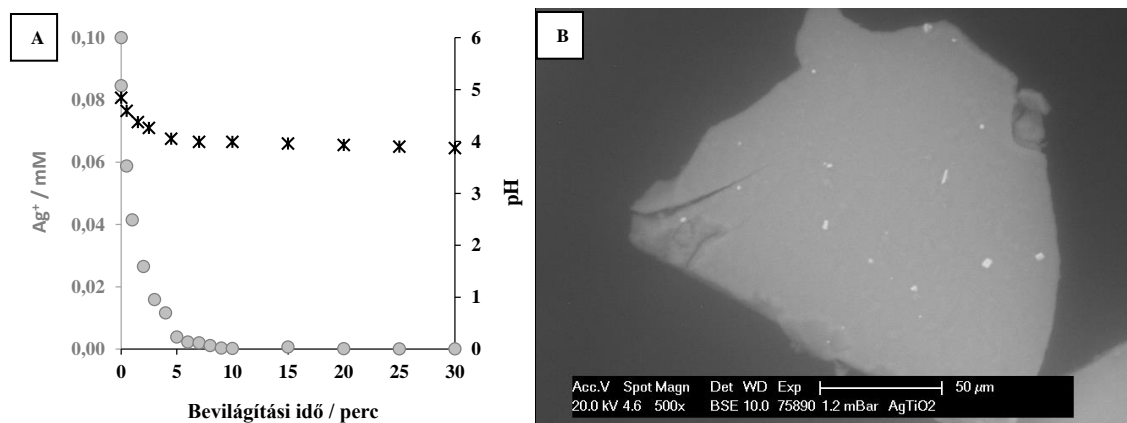
4.1.2. Saját előállítású anyagok

Az aktinometrációkhoz használt komplexet ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, kálium-trioxalát-ferrát(III)) vas(III)-klorid és kálium-oxalát oldatokból állítottam elő, a terméket többszöri átkristályosítással tisztítottam. A vizsgálatok során oldószerként használt nagy tisztaságú víz kétszeres desztilláción, és Milli-Q rendszerrel történő tisztításon esett át.

4.1.2.1. Ezüsttel módosított TiO_2

Az ezüsttel módosított katalizátort fotoredukcióval készítettem elektrondonor vegyület hozzáadása nélkül. Kutatócsoportunk tagjai egy korábbi munka során részletesen tanulmányozták az alkalmazott ezüst koncentráció függvényében a

módosított katalizátor hatékonyságát [5]. Optimális értéknek 10^{-4} M-t állapítottak meg, ezért az általam előállított módosított katalizátorokhoz is ilyen koncentrációjú AgNO_3 oldatot alkalmaztam, a DP TiO_2 katalizátor koncentrációja 1 g dm^{-3} volt. A szuszpenziót bevilágítás előtt 20 percig sötétben kevertetem az adszorpciós-deszorpciós egyensúly elérése érdekében. Ez idő alatt az ezüstionok 22,8 %-a kötődött meg a katalizátor felületén, majd 10 perces bevilágítást követően a nemesfémionok mennyisége az oldatban a kimutathatósági határ alá csökkent (7. ábra/A).

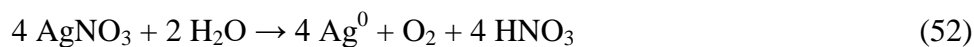


7. ábra

A: Az Ag^+ koncentráció és a pH változása a folyadékfázisban a módosított katalizátor előállításakor.

B: Az ezüstözött katalizátor pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele.

A gyors leválás ellenére a biztonság kedvéért a bevilágítást 60 percig folytattuk. Az eredetileg fehér szuszpenzió fokozatosan vörösesbarna színűvé vált, a folyadékfázis kiindulási 4,8-5-ös pH -ja egy egységgel csökkent a fotoredukció során keletkező salétromsav hatására (52. egyenlet, 7. ábra/A).



Az 1 m/m %-os ezüstözött TiO_2 -ot vízsugárszivattyúval szűrtem, 50-50 cm^3 Milli-Q vízzel kétszer mostam és szobahőmérsékleten szárítottam. A kész katalizátor ezüst borítottságát energiadiszperzív röntgen spektroszkópiával (EDAX) ellenőriztük: 7. ábra/B képen a fehér pontok jelölik az ezüst göcöket. A katalizátorok diffúz reflektanciájának mérésekor kapott spektrumokra Kubelka-Munk transzformációt [177] alkalmazva határoztuk meg a gerjesztési küszöbenergiákat (2. melléklet). A módosítatlan DP TiO_2 -ra 3,2 eV értéket kaptunk, ami jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal [28,78,83,178], míg az ezüstözés hatására a gerjesztéshez szükséges energia lényegesen lecsökkent: $E_g(\text{Ag-DP TiO}_2) = 3,0 \text{ eV}$.

A szárítás során összetapadt katalizátort achát mozsárban porítottam és használat előtt ultrahangos kezelést alkalmaztam a szemcsék teljes diszpergálódása érdekében. Figyelembe kell azonban venni, hogy a víz ultrahangos kezelésekor hidroxilgyökök keletkeznek (részletesebben a 4.2.3 fejezetben) [179], melyek megtámadhatják az alkalmazott modellvegyületet, meghamisítva a kísérleti eredményeket. Ezt elkerülendő a katalizátor vizes szuszpenziója ultrahangozás után egy éjszakát állt – a képződő gyökök rövid élettartamúak, gyökbefogó hiányában kombinálódnak [179] –, csak ezt követően adagoltam a modellvegyület oldatához.

4.2. Alkalmazott fotoreaktorok és kísérleti körülmények

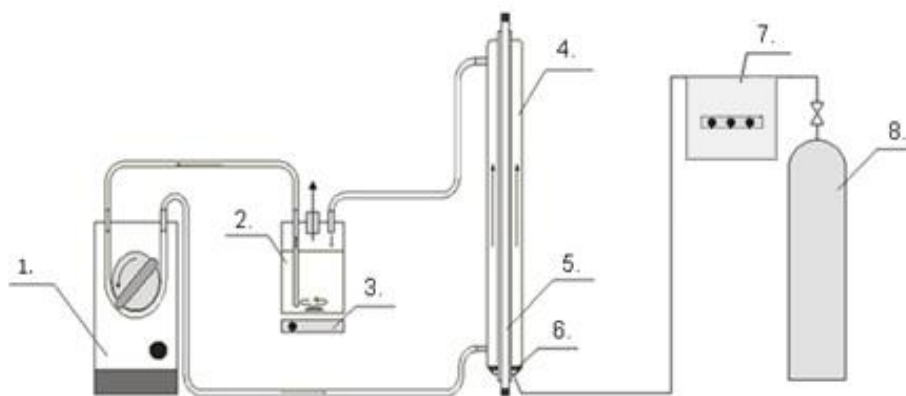
Doktori munkám során a vizsgálandó folyamatoknak megfelelően kialakított két fajta reaktor mérettel és elrendezéssel dolgoztam.

A fotokémiai reakciók mennyiségi viszonyainak meghatározásához pontosan ismerni kell a reaktorba időegység alatt belépő fotonok számát. Erre a célra fizikai és kémiai aktinómétereket is alkalmazhatunk. Az utóbbiak olyan szervesetlen vagy szerves vegyületek, amelyek fény hatására ismert kvantumhasznosítási tényezővel alakulnak át, és az átalakulás mértéke gyorsan és egyszerűen mérhető [180,181]. Az általam alkalmazott két fényforrás emissziós intenzitását az egyik leggyakrabban használt kémiai aktinóméterrel, trioxalato-ferrát(III) kénsavval megsavanyított vizes oldatával mértem meg. A pontos kísérleti körülményeket és a látható, valamint az ultraibolya fény hatására lejátszódó fotoindukált redoxireakciókat a mellékletben foglaltam össze (3. melléklet).

A besugárzások időtartama és a mintavételezés gyakorisága a kísérlet jellegétől függött.

4.2.1. Kombinált módszer vizsgálata nagy térfogatú reaktorban

A benzolszulfonsav és a 4-hidroxi-benzolszulfonsav vegyületekkel végzett kísérletekhez egy 2,5 dm³ hasznos térfogatú (puffer tartállyal együtt 3 dm³), belső cirkulációs fotoreaktort alkalmaztam (8. ábra) [112]. A recirkuláció sebessége 0,42 dm³ min⁻¹ volt, a megfelelő gáz (levegő/ózon) 40 dm³ h⁻¹ sebességgel áramlott. Ózonos bontás esetén a levegőből egy LAB2B laboratóriumi ózongenerátorral állítottuk elő az ózont.



8. ábra: A folyadék-recirkulációs fotokémiai reaktor vázlatos rajza.

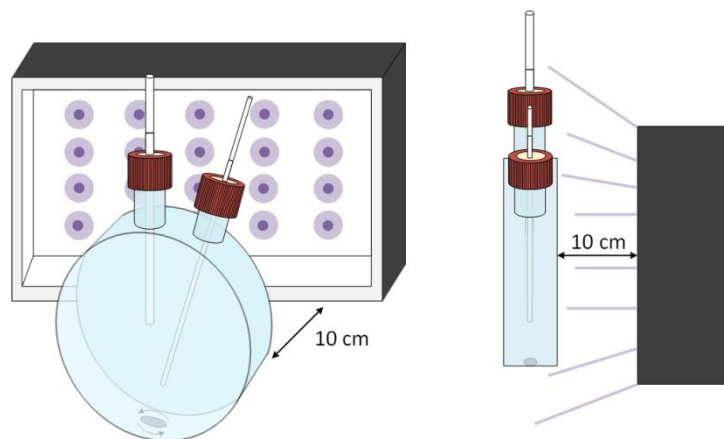
1. Perisztaltikus pumpa, 2. Puffertartály, 3. Mágneses keverő, 4. Fotoreaktor,
5. Sugárforrás, 6. Üvegfritt, 7. Ózongenerátor, 8. Gázpalack

A reaktor tengelyvonalában elhelyezett sugárforrás egy kifejezetten ilyen célra gyártott 40 W-os fénycső, amely kibocsátott energiájának döntő hányadát 300 nm felett adja le (4. melléklet). A lámpa fényintenzitása $I_a = 1,075 \times 10^{-5}$ mol foton s^{-1} az aktinometriás meghatározások alapján. A reaktor nem rendelkezik külön hűtőköpennyel, így a fénycső által leadott hőt közvetlenül a reakcióelegy veszi át. A hőmérséklet közel 300 perc után állandósul, ez idő alatt mintegy 15 °C-os növekedés tapasztalható, a reaktor üzemi hőmérséklete 30-35 °C. Vizsgálataimat nem izoterm körülmények között végeztem.

A modellvegyületeket (benzolszulfonsav, 4-hidroxi-benzolszulfonsav) 10^{-3} mólos, míg a katalizátort 1 g dm^{-3} koncentrációban alkalmaztam. A megfelelő homogenizálás és a vegyületek katalizátor felületen történő adszorpciójának meghatározása érdekében a bevilágítások előtt a szuszpenziót 20 percig kevertettem a reaktorban.

4.2.2. Gyökmeghatározási módszer kidolgozása kis térfogatú reaktorban

Az 1,4-benzokinon és az 1,4-hidrokinon vegyületek alkalmazásával végzett kísérleteimhez a 9. ábrán látható 100 cm^3 -es, két nyakú, duran-glass reaktort használtam [149]. A modellvegyület és a katalizátor egyenletes eloszlását a reaktor alján elhelyezett mágneses keverő és a választott gáz (levegő, argon vagy oxigén) buborékoltatása biztosította.



9. ábra: Kétnyakú, kis méretű fotoreaktor.

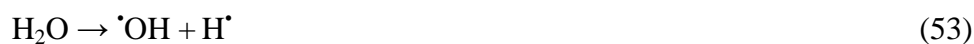
Anoxikus kísérletek előtt a reakcióelegyet 20 percig, sötétben argonnal buborékoltattam. A belépő gázáramból a nyomnyi mennyiségű O_2 eltávolítására, valamint a kilépő gázban az oxigénmentesítés ellenőrzésére is vanádium(II)-szulfát oldatot alkalmaztam [182]. A 60 W-os UV-LED-et 10 cm-es távolságra helyeztem el a reaktortól. A LED fényintenzitása $I_0 = 2,24 \times 10^{-7}$ mol foton s^{-1} volt, energiájának döntő részét 360 és 400 nm között ($\lambda_{max} = 370$ nm) sugározta (5. melléklet).

A lámpa fényintenzitásának stabilitását a bevilágításokat megelőzően ellenőriztem és maximális teljesítményének elérése érdekében 20 perccel korábban bekapcsoltam. Ez idő alatt a szuszpenziót sötétben kevertetem az adszorpciós-deszorpciós egyensúly elérése érdekében. A reaktornak nincsen hűtőköpenye, azonban a LED melegítő hatása elhanyagolható volt (több órás kísérlet alatt is max. 2 °C), így a kísérletek szobahőmérsékleten zajlottak.

A modellvegyületek (1,4-benzokinon, 1,4-hidrokinon) koncentrációja a kísérlet jellegétől függően változott. A heterogén fotokatalitikus vizsgálatok során a katalizátor koncentrációja a korábbiakhoz hasonlóan 1 g dm^{-3} volt.

4.2.3. Szonolízis

Vízben szonolízis hatására kavitációs buborékok keletkeznek, majd a víznyomása miatt összeroppannak. A buborék megszűnésekor a lokális hőmérséklet és nyomás igen magas, melynek hatására szabad gyökök keletkeznek a vízből: hidroxil- és hidrogéngyökök (53. egyenlet) [11,179].



Bár nem teljesen tisztázott a H^\bullet gyökök hiánya oxikus körülmények között, az biztos, hogy O_2 -t tartalmazó atmoszférában szonolízissel szelektíven állíthatunk elő és vizsgálhatjuk a hidroxilgyökök reakcióját a választott vegyületekkel (8. melléklet).

A szonolízis kísérletekhez Elmasonic P30SE (120/100 W) készüléket alkalmaztam 80 kHz-es frekvencián és 100 % teljesítményen. A vizsgált BQ és H_2Q oldatok kiindulási térfogata 50 cm^3 és koncentrációja $2,5 \times 10^{-4}\text{ M}$ -os volt. A vizsgálatokat sötétben végeztem, különböző időpontokban 5 cm^3 mintát vettem a további elemzésekhez (abszorbanancia, emisszió mérés és folyadékkromatográfiás analízis). A kavitációs folyamat exoterm jellegére való tekintettel a reakcióelegy aktuális hőmérsékletét feljegyeztem. A képződő $\bullet OH$ gyökök mennyiségi meghatározására sztenderd vegyületként kumarin gyökbefogót alkalmaztam. Figyelembe véve, hogy az emissziós módszerrel meghatározott 7-hidroxi-kumarin ($4,43 \times 10^{-10}\text{ M min}^{-1}$) csupán egy részét teszi ki az összes hidroxikumarin származéknak, szakirodalmi adatok alapján próbáltam megbecsülni az össz $\bullet OH$ kezdeti képződési sebességet ($v_0(\bullet OH)$). Az összes monohidroxi-izomerből a 7-HC aránya *Louit és munkatársai* eredményei alapján 6,1 % [139], így $v_0(\bullet OH) = 7,27 \times 10^{-9}\text{ M min}^{-1}$, míg *Žerjav és munkatársai* szerint 24 % [142], ekkor $v_0(\bullet OH) = 1,85 \times 10^{-9}\text{ M min}^{-1}$. Az eredmények összevetésekor azonban fontos figyelembe venni, hogy a fentebb említett 7-HC arányokat *Louit és munkatársai* γ -radiolízis, míg *Žerjav és munkatársai* heterogén fotokatalízis (saját készítésű TiO_2 alkalmazásával) esetén határozták meg. Valószínűleg mind a két módszer esetében adódnak eltérések a szonolízis hatására keletkező aktív részecskék (e^- , H^\bullet , $\bullet OH$ stb.) arányához képest, ezért egyik eredményt sem tekintem önmagában teljesen elfogadhatónak.

4.3. Analitikai módszerek

A modellvegyületek átalakulását és degradációját többféle analitikai módszerrel is nyomon követtem. A kísérlet során vett azonos mennyiségű mintákat analitikai vizsgálat előtt Millipore Millex-LCR $0,45\text{ }\mu\text{m}$ -es pórusátmérőjű fecskendőfeltéttel szűrtem, így eltávolítva a szilárd katalizátor szemcséket a szuszpenzióból.

Az oldatok pH -ját SP 10T elektróddal mértem, melyet egy Consort C561 készülékhez csatlakoztattam. A pH -mérőt mérés előtt 7 és 4 pH -jú pufferoldatokkal kalibráltam.

A bevilágított reakcióelegy fényelnyelésének változását Perkin Elmer Lambda 25 UV/Vis típusú két fény utas spektrofotométerrel, míg emissziós színeképek változását Perkin Elmer LS 50B típusú spektrofluoriméterrel vettem fel. Az alkalmazott

modellvegyületek spektrális adatait a mellékletben táblázatosan foglaltam össze (6. melléklet és 7. melléklet).

4.3.1. Folyadékkromatográfiai analízis

4.3.1.1. Benzolszulfonsav és köztitermékeinek meghatározása

A méréseket műszercsere miatt két berendezésen, két eltérő módszerrel végeztük.

I. módszer: A minták HPLC analízise Agilent 1100 berendezéssel és 95:5 víz:metanol arányú (0,1 v/v % hangyasav) eluenssel, 1 ml min⁻¹ térfogatárammal történt. Az oszlop Synergi 2.5 μ Hydro-RP 100A C18-as 2 mm átmérőjű és 100 mm hosszúságú volt, 30 °C-on termosztált. Az injektált minta térfogata 1 μ l, a detektálás hullámhosszai 262, 277 és 302 nm voltak. A kromatogramok értékeléséhez Agilent Chemstation for LC A.10.02. szoftvert használtam.

II. módszer: a minták kromatográfiai elemzése később Shimadzu UFLC berendezéssel történt, az optimális elválasztás érdekében egy új, párképző módszert fejlesztettünk ki. Két eluenszt alkalmaztunk, melyek 5 mM dm⁻³ tetra-n-butilammónium-bromidot, 4 g dm⁻³ Na₂SO₄-ot és 40 μ l dm⁻³ 37 %-os sósavat tartalmaztak: A – 50:50 % víz:metanol, B – 95:5 % víz:metanol. A két eluens aránya az izokratikus mérés során 20:80 (A:B) volt, 0,7 cm³ min⁻¹ áramlási sebességgel. Az injektált minta mennyisége 20 μ l volt, az elválasztáshoz egy 50 \times 2,1 mm dimenziójú 1,8 μ m-es töltetű Zorbax Eclipse Plus C18 oszlopot alkalmaztam 27 °C-os termosztálás mellett. A detektálás hullámhossza 277 nm volt.

4.3.1.2. 1,4-Benzokinon és 1,4-hidrokinon meghatározása

Az elválasztásokat Phenomenex Kinetex C18-as (2,6 μ m töltetű, 100 \times 3 mm) oszlopon Shimadzu UFLC berendezéssel végeztem. Az izokratikus elválasztás alatt az 5 % metanol és 95 % víz-tartalmú eluens áramlási sebessége 0,2 cm³ min⁻¹ volt. A mintákból két párhuzamos mérés során 20-20 μ l-t injektáltam, a detektálás 246 és 288 nm-en történt.

4.3.2. Tömegspektrometriás analízis

A benzolszulfonsav köztitermékeinek azonosításához direkt injektálású MS méréseket végeztünk (HPLC elválasztás nélkül) Agilent 1100 Series LC/MSD Trap VL rendszerrel elektropray üzemmódban negatív ionizációval. A 20 μ l térfogatú mintákat 0,2 ml min⁻¹-es áramlási sebességű metanol áramba Rheodyne 7725i injektor szeleppel

adagoltuk. A tömeg spektrumokat a következő paraméterekkel rögzítettük: porlasztó nyomás – 40 psi, szárítógáz áramlási sebessége – $8 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$, hőmérséklete $350 \text{ }^\circ\text{C}$, mérési tartomány – 40-500 m/z.

4.3.3. Teljes szerves széntartalom mérése

A szerves széntartalom meghatározása műszercsere miatt szintén két készülékkel történt. A készülékek a beállított üzemmódtól függően összes széntartalom (TC) és szervetlen széntartalom (TIC) mérésére alkalmasak. Az összes szerves széntartalmat (TOC) a TC és a TIC különbsége adja meg.

A 4-hidroxi-benzolszulfonsavval végzett kísérletek mintáiban Thermo Electron Corporation TOC-TN 1200 berendezéssel határoztuk meg a széntartalmat. A TC mérésekor a vizsgálandó mintában található széntartalmú vegyületek magas hőmérsékletű kemencében ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$) szén-dioxiddá égnak el. A gyökmeghatározási módszer kidolgozása során vett minták mérését egy automatikus mintaadagolásra is alkalmas Shimadzu TOC-L CPN készülékkel, manuális injektálással végeztük. A minták égetése ebben az esetben $680 \text{ }^\circ\text{C}$ -on történt, a szerves széntartalom tökéletes átalakítását platina katalizátor biztosítja. A képződő gázt egy ún. nem diszperzív infravörös (NDIR) detektor méri mind a két készülékben. A TIC tartalom mérésekor a mintát közvetlenül a 10%-os foszforsav-oldatot tartalmazó gázmosóba adagoljuk, a felszabaduló CO_2 gáz mennyiségét szintén az NDIR detektor méri. A kalibráló oldatokat a TC mérésekhez kálium-hidrogén-ftalát törzsoldatból, míg a TIC mérésekhez azonos koncentrációjú Na_2CO_3 -ot és NaHCO_3 -ot tartalmazó törzsoldatból készítettük. Minden elemzés $100\text{-}100 \text{ }\mu\text{l}$ minta 2 párhuzamos mérésével történt.

4.3.4. Ezüstionok meghatározása

Az ezüstionok koncentrációját az oldatfázisban induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriával (ICP-AES), egy OPTIMA DV2000 Perkin-Elmer típusú berendezéssel határoztuk meg a szuszpenzió szűrését követően. A mérésekhez nagy tisztaságú argont (99,99 %) használtunk: $15 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (plazma), $0,6 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (porlasztó) és $0,2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ (nyírógáz) áramlási sebességekkel. A detektálás hullámhossza $328,08 \text{ nm}$, míg a generátor kimenő teljesítménye 1500 W volt.

A kalibrációs görbéket savanyított ($0,1 \text{ M HNO}_3$), ezüstionokat $0,01\text{-}10 \text{ mg dm}^{-3}$ mennyiségben tartalmazó oldatokkal készítettük el.

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

5.1. Ózonizációval kombinált heterogén fotokatalízis Ag-TiO₂ alkalmazásával [4]

A 2. fejezetben ismertetett korábbi kutatást folytatva azt vizsgáltam, hogy az ózonizációval kombinált heterogén fotokatalízis hatékonysága tovább növelhető-e, ha ezüsttel módosított katalizátort alkalmazunk. Modellvegyületként e kísérleteim során a kereskedelmi forgalomban kapható 4-hidroxi-benzolszulfonsavat (4-HBS) használtam.

5.1.1. Az ezüst átalakulása ózonizáció hatására modellvegyület jelenléte nélkül

Először arra a kérdésre kerestem a választ, hogy ózonizáció hatására mi történik a katalizátor felületére leválasztott ezüsttel, ha nincsen modellvegyület a rendszerben. Egy több lépéses kísérlet első szakaszában Ag-TiO₂ katalizátort 1 g dm⁻³-es koncentrációban tartalmazó szuszpenziót 1 órát világítottam be, miközben 0,35 mM koncentrációjú O₃-t tartalmazó levegőt buborékolttam rajta keresztül (O₃+UV). A folyamatot a folyadékfázis ezüstion koncentrációjának és *pH*-jának mérésével követtem nyomon (10. ábra). Az Ag⁺ koncentráció az első 10 percben meredeken nőtt, majd a 30. perc után jelentősen már nem változott. Ekkorra a katalizátorra eredetileg leválasztott ezüst mennyiség 63 %-a került az oldat fázisba. A katalizátor színe a kiindulási barnáról, fehérre változott. A folyadékfázis *pH*-ja az első 10 percben a kiindulási 3,9-es értékről 4,2-es értékre nőtt – azaz hidrogéniont fogyasztó folyamat játszódott le –, majd ezt követően csökkent.

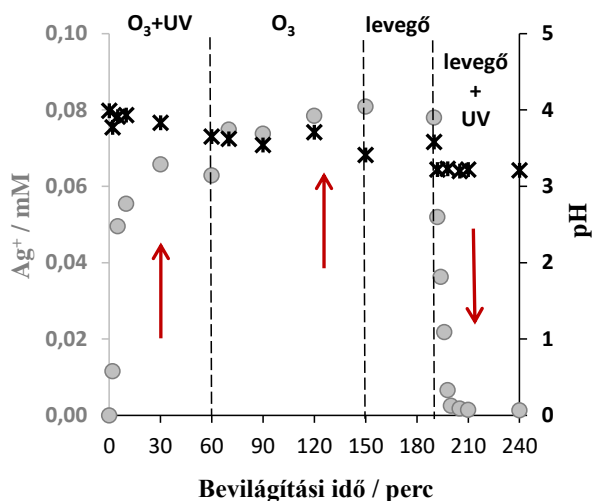
Chen és munkatársai [120] ugyan nem modellvegyület nélkül végezték kísérleteiket, de szakaszos vizsgálataik során hasonló változásokat tapasztaltak fenol és oxálsav bontásakor. Az ózon hatására a katalizátor felületén lévő ezüst oxidálódik (32-33. és 54. egyenletek), ami növeli a folyadékfázis *pH*-ját, majd ezt követően az ezüstionok a fotogenerált elektronok által ismét redukálódhatnak (31. egyenlet) [120]:

Lin és munkatársai az ózon katalitikus és fotokatalitikus degradációját vizsgálták Ag-TiO₂ katalizátoron, XPS mérésekkel Ag²⁺ jelenlétét is kimutatták [183].



Kísérletem következő fázisában az UV fényt lekapcsoltam, csak ózont áramoltattam a szuszpenzió keresztül. Ekkor a folyadékfázis ezüstion koncentrációja tovább nőtt, s 60 perc alatt a kiindulási ezüstmennyiség további 20 %-a került újra oldott formába (10. ábra). Ennek oka, hogy az első fázisban, az O₃ és az UV fény egyidejű jelenlétének

hatására kialakuló oxidációs-redukciós ($\text{Ag}^+ - \text{Ag}^0$) egyensúlyt megbontottuk. UV fény hiányában a felületről leoxidálódott ezüstionok nem tudtak redukálódni (31. egyenlet). Az adszorpciót (22,8 %) is figyelembe véve mérési hibán belül visszakaptuk a kiindulási ezüstionok mennyiségét (0,1 mM). Az ózongenerátor leállítását és a rendszer átlevégőztetését követően a folyamat visszafordítható, UV bevilágítással az ezüstionok redukciója a katalizátor felületére újból megvalósítható (10. ábra).



10. ábra: Az Ag^+ koncentráció és a pH változása Ag-TiO_2 O_3+UV -val és O_3 -nal való kezelése, majd az ezüst újbóli leválasztása során.

5.1.2. Szakaszos és szimultán módszer

A felületmódosított katalizátor (Ag-TiO_2) és az ózonizálás kombinálását a heterogén fotokatalízissal kétféle módon valósítottam meg:

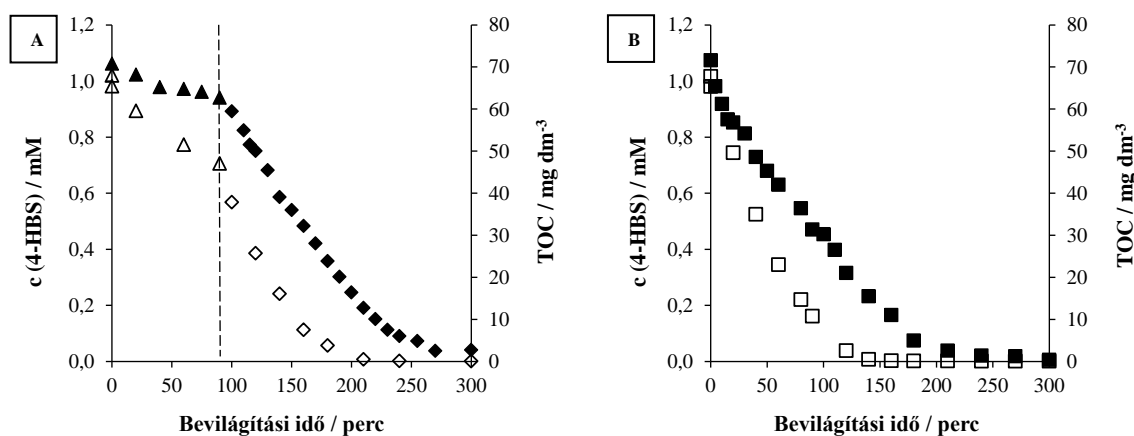
Szakaszos módszer: a kísérlet első fázisában (90 perc) a felületmódosított katalizátort tartalmazó szuszpenzió keresztül csak levegőt ($40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$) áramoltattam (levegő+ $\text{Ag-TiO}_2+\text{UV}$), majd a második szakaszban a levegőt ózongenerátoron vezettem át, s a reaktorba belépő gáz ózon koncentrációja $0,35 \text{ mM}$ volt ($\text{O}_3+\text{Ag-TiO}_2+\text{UV}$, az ábrákon szaggatott vonallal jelöltem az áramló gáz változását).

Szimultán módszer: a bevilágítás alatt mindvégig ózonos ($0,35 \text{ mM}$) levegőt buborékolattam keresztül a rendszeren ($\text{O}_3+\text{Ag-TiO}_2+\text{UV}$).

Mind a két kísérlet típus esetében a bevilágítások előtt meghatároztam a 4-hidroxi-benzolszulfonsav felületi megkötődését az ezüsttel módosított katalizátoron. Az adszorpció-deszorpció egyensúly eléréséhez 20 perc elegendő volt. Ez idő alatt 3,5-3,7 %-kal csökkent a modellvegyület koncentrációja a folyadékfázisban.

5.1.2.1. A 4-hidroxi-benzolszulfonsav átalakulása és a teljes mineralizációja

A szakaszos módszer I. fázisának (levegő+Ag-TiO₂+UV) végére (90 perc) a kiindulási anyag 30,7 %-a alakult át, míg a TOC-csökkenés csak 11,4 %-os volt (11. ábra/A). Ez jó egyezést mutat a korábbi eredményeimmel, miszerint az ezüstözött TiO₂ alkalmazásakor a modellvegyület átalakulási sebessége (hidroxileződés, lásd a 2. fejezetben, 1. ábra) ugyan megnő, de a szuszpenzió szerves széntartalma csak lassan csökken [4] (9. melléklet). A II. szakaszban, az ózongenerátor bekapcsolását követően a modellvegyület átalakulási sebessége és a szerves széntartalom csökkenési sebessége is közel négyszeresére nőtt (2. táblázat). A kísérlet 180. percére a 4-hidroxi-benzolszulfonsav koncentrációja 94,3 %-kal, míg a TOC-tartalom 66,3 %-kal csökkent (11. ábra/A). Ez az eredmény lényegesen kedvezőbb, mint amit az egyszerű levegő+Ag-TiO₂+UV módszerrel tapasztaltam korábban: 180 perc alatt a 4-HBS 92 %-a alakult át, míg a reakcióelegy szerves széntartalma csak 30 %-kal csökkent [4] (9. melléklet). A bevilágítást tovább folytatva, a kiindulási vegyület koncentrációja 210 perc alatt elérte a kimutathatósági határt, míg a szerves széntartalom 300 perc alatt 96,2 %-kal csökkent. Gyakorlatilag megvalósult a vegyület teljes mineralizációja, azaz a keletkező intermedierek is degradálódtak.



11. ábra: A 4-HBS koncentráció és a teljes szerves széntartalom változása a szakaszos (A) és a szimultán (B) kísérletekkor.

Szakaszos módszer I. fázisa (levegő+Ag-TiO ₂ +UV):	Δ – <i>c</i> (4-HBS)	▲ – TOC
Szakaszos módszer II. fázisa (O ₃ +Ag-TiO ₂ +UV):	◇ – <i>c</i> (4-HBS)	◆ – TOC
Szimultán módszer (O ₃ +Ag-TiO ₂ +UV):	□ – <i>c</i> (4-HBS)	■ – TOC

2. táblázat: A mineralizáció és a modellvegyület átalakulási kezdeti sebességeinek összehasonlítása.

	4-HBS [mM min ⁻¹]	TOC [mg dm ⁻³ min ⁻¹]
Szakaszos módszer I. fázis	5,2×10 ⁻³	1,2×10 ⁻¹
Szakaszos módszer II. fázis	2,1×10 ⁻²	4,9×10 ⁻¹
Szimultán módszer	1,4×10 ⁻²	4,4×10 ⁻¹

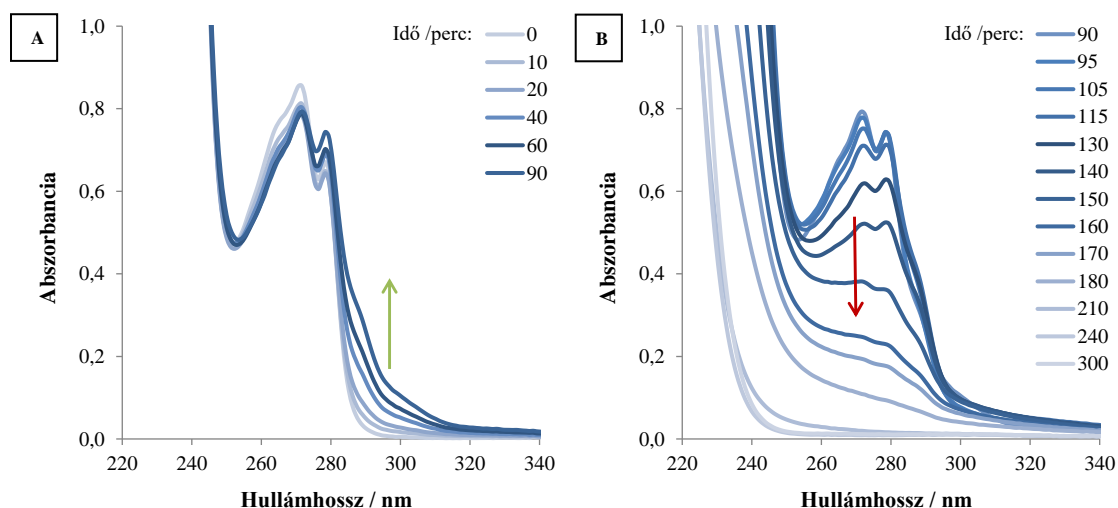
A meghatározás hibája: ± 5 %.

A szimultán módszer alkalmazásakor (11. ábra/B.) 90 perc – a szakaszos módszer első fázisával azonos idő – alatt már a modellvegyület 84 %-a átalakult, míg a TOC-csökkenés 54 %-os volt. 120 perc alatt a kiindulási anyag több mint 99 %-a bomlott el, s a teljes mineralizáció (TOC-csökkenés > 96 %) már kb. 3,5 órás bevilágítással megvalósult.

Ha a szimultán módszernél (O₃+Ag-TiO₂+UV) és a szakaszos eljárás első szakaszában (levegő+Ag-TiO₂+UV) meghatározott kezdeti sebességeket összehasonlítjuk (2. táblázat), látható, hogy a vegyület átalakulási (hidroxileződési) sebessége kb. 2,5-szer nagyobb, míg a TOC csökkenési sebessége közel háromszor akkora, ha az áramló levegő 0,35 mM koncentrációjú ózont is tartalmaz. A szakaszos eljárás II. fázisában (megváltoztatva az áramló gáz összetételét), mind a 4-HBS bomlási sebessége, mind a mineralizáció sebessége jelentősen megnő. A meghatározott értékek némileg nagyobbak, mint a szimultán módszert jellemző kezdeti sebességi értékek (4-HBS: $v_0(\text{II. fázis})/v_0(\text{szimultán})=1,5$; TOC: $v_0(\text{II. fázis})/v_0(\text{szimultán})=1,1$).

Eredményeimet összehasonlítottam a korábban vizsgált egyszerűbb eljárásokéval is (9. melléklet). Önmagában ózon hatására a kísérlet 180. percére a 4-HBS 42 %-a alakult át, míg a TOC-tartalom csak 3 %-kal csökkent. Az ózonozást UV fényvel együtt alkalmazva a kiindulási anyag bomlása és a mineralizáció is csak kis mértékben gyorsult. Ennek oka valószínűleg az, hogy az alkalmazott fényforrás sugárzási tartománya ($\lambda > 300$ nm, $\lambda_{\text{max}} = 350$ nm) nem ideális az ózon gyökös bomlásának iniciálása szempontjából. A katalizátoros kísérletek során a 4-HBS átalakulása és a TOC-tartalom csökkenése a következően alakult: a levegő+TiO₂+UV esetén 56 % és 26 %, levegő+Ag-TiO₂+UV-val 92 % és 30 %, az O₃+TiO₂+UV-val 84 % és 51 %, míg a szimultán eljárással (O₃+Ag-TiO₂+UV) 100 % és 93 %. Azaz az egyszerű heterogén fotokatalízishez (levegő+TiO₂+UV) vagy az ezüsttel módosított katalizátort alkalmazó

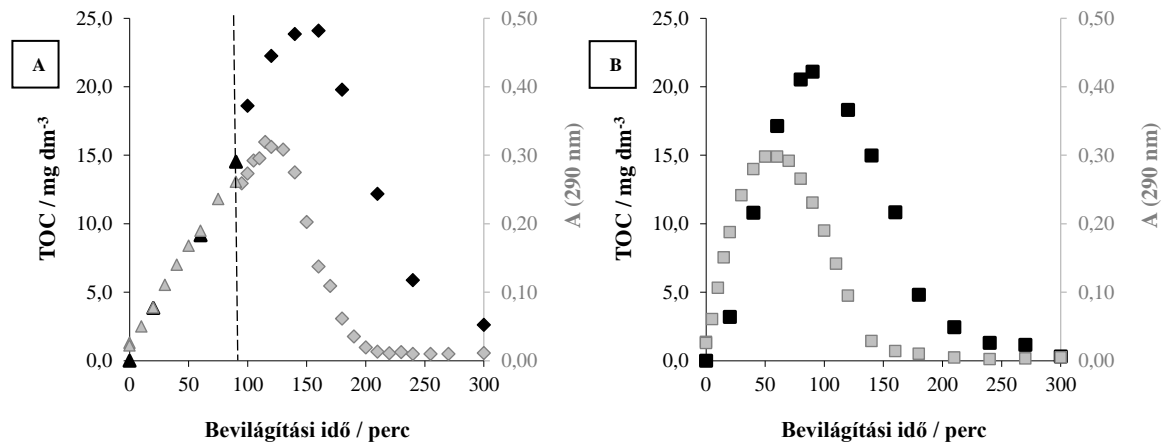
272 nm-en kismértékű csökkenés, míg 277 nm-en fokozatos növekedés tapasztalható. Eközben a 280-320 nm-es tartományban új váll kialakulása figyelhető meg (13. ábra/A), mely a sztenderd vegyületek adatait figyelembe véve (6. melléklet) dihidroxi-benzolszulfonsav izomerek képződésére utal. A II. fázisban a levegőt ózonnal cserélve mind a kiindulási anyagra, mind a keletkező intermedierekre jellemző hullámhosszakon csökkent az abszorbancia (13. ábra/B), ami a köztitermékek mineralizációját valószínűsíti.



13. ábra: A fényelnyelési színekép változása a 4-HBS szakaszos eljárással végrehajtott degradációjakor.
 $c(\text{HBS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $c(\text{O}_3) = 0,35 \text{ mM min}^{-1}$, levegő = $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{Ag-TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$

A szakaszos kísérlet alatt az első 90 percen (levegő+Ag-TiO₂+UV) a 290 nm-en fényelnyeléssel rendelkező, hidroxileződött köztitermékek abszorbanciája 0,26-ra nőtt. A 90-95 percet követően az abszorbancia ($\lambda = 290 \text{ nm}$) gyorsan tovább nőtt, maximális értékét ($A_{\text{max}} = 0,32$) 115-120 perc között érte el, majd csökkent (14. ábra/A). Ez azt jelenti, hogy az áramló gáz összetételének megváltozása (90. perc után bekapcsoltuk az ózongenerátort) megnövelte a hidroxileződési folyamat hatékonyságát is.

A szimultán módszer alkalmazásakor hasonló mennyiségben keletkeztek ($A_{\text{max}} = 0,32$) hidroxileződött komponensek, de maximális koncentrációjukat már a bevilágítás 50-60 percében elérték, majd ezt követően a mért abszorbancia érték csökkent, az intermedierek degradálódtak (14. ábra/B). Ha összehasonlítjuk az abszorbancia lecsengési szakaszait a két eljárásnál, akkor megállapíthatjuk, hogy közel azonos sebességgel bomlanak a köztitermékek az azonos kísérleti körülmények (O₃+Ag-TiO₂+UV) között.



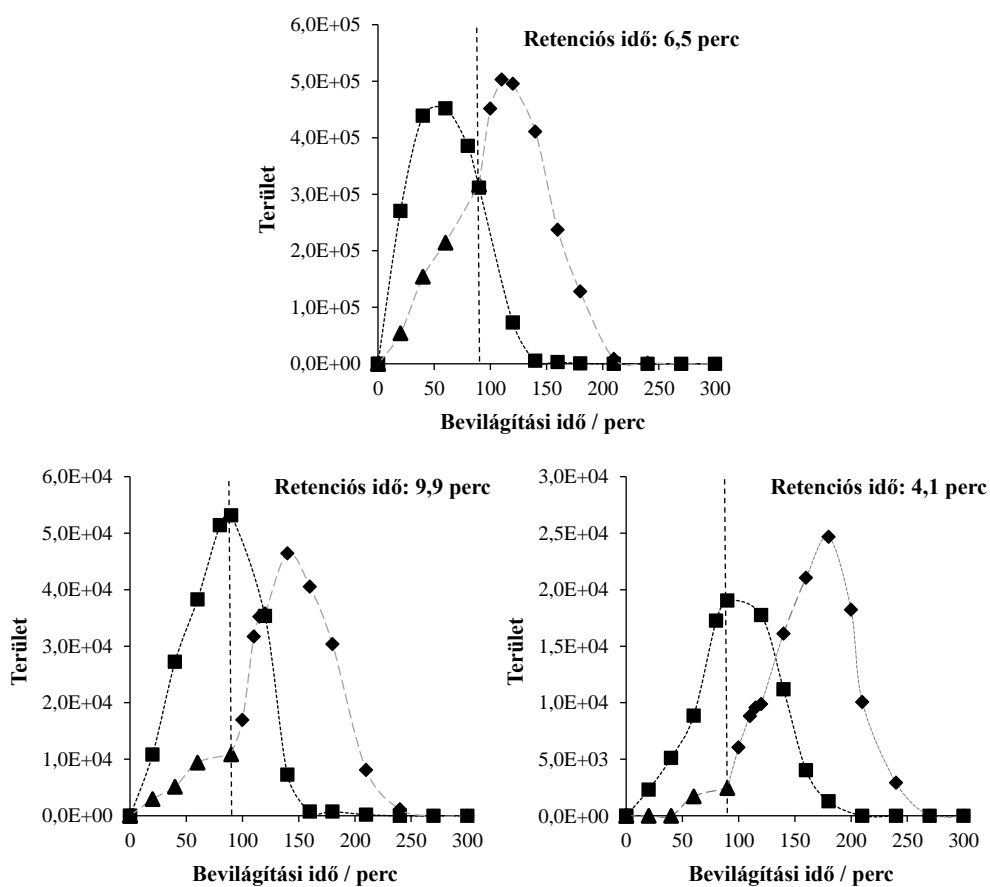
14. ábra: A köztitermékekre jellemző TOC és fényelnyelés (290 nm) változása a szakaszos (A) és a szimultán (B) kísérletek során.

A mért szerves széntartalomból kivonva a HPLC analízissel meghatározott aktuális 4-HBS koncentrációkhoz tartozó széntartalmat, megkapjuk az egyéb köztitermékek szerves széntartalmát. Az így kapott TOC-érték egyaránt tartalmazza a hidroxileződött vegyületek, illetve a gyűrű felnyílása után keletkező, különböző lánchosszúságú intermedierek széntartalmát is, míg a korábban bemutatott abszorbancia változás csak a hidroxileződött köztitermékekről ad információt.

A szakaszos eljárás I. fázisában (14. ábra/A) a köztitermékek képződési sebessége $1,51 \times 10^{-1}$ mg TOC dm⁻³ min⁻¹ volt, ami az ózonáram bekapcsolását követően 5,6 szorosára nőtt ($8,46 \times 10^{-1}$ mg TOC dm⁻³ min⁻¹), míg a szimultán módszernél (14. ábra/B) $3,29 \times 10^{-1}$ mg TOC dm⁻³ min⁻¹ volt. A szakaszos módszernél (t= 150-160 perc) a felhalmozódott köztitermékek mennyisége nagyobb, mint a szimultán módszernél (t= 90 perc). Ennek oka, hogy ózon jelenlétében megnő a gyűrűfelnyílásban, azaz a mineralizációban fontos szerepet játszó aktív részecskék mennyisége. A bevilágítást tovább folytatva a különböző köztitermékek bomlási sebessége nagyobb lesz, mint a keletkezési sebességük, így koncentrációjuk csökken. Az abszorbanciánál megfigyeltekkel jó egyezést mutat, hogy a csökkenési szakaszban, amikor a kísérleti körülmények (O₃+Ag-TiO₂+UV) már azonosak, a számolható TOC csökkenési sebességek közel azonosak a két vizsgált módszernél: a szakaszos eljárás esetén $3,0 \times 10^{-1}$ mg dm⁻³ min⁻¹, a szimultán módszernél $2,8 \times 10^{-1}$ mg dm⁻³ min⁻¹.

5.1.2.2.1. Köztitermékek azonosítása

A modellvegyület és a keletkező intermedierek aktuális mennyiségének meghatározását HPLC analízissel végeztem. A jobb kromatográfiás felbontás érdekében ionpárképző eljárást alkalmaztunk, melynek speciális eluens összetétele nem tette lehetővé a közvetlen meghatározást tömegspektrometriás módszerrel (a detektor károsodása miatt). A fotokatalitikus kísérletek során legnagyobb csúcsterülettel a 6,5 perces retenciós idejű köztitermék képződött (15. ábra), körülbelül tizedekkorára értékkel jellemezhető a 9,9 perces, illetve huszadekkorával a 4,1 perces retenciós idejű vegyület.



15. ábra: Különböző retenciós idejű köztitermékek csúcsalatti területének változása a bevilágítási idő függvényében.

- ▲ – Szakaszos módszer I. fázisa (levegő+Ag-TiO₂+UV)
- ◆ – Szakaszos módszer II. fázisa (O₃+Ag-TiO₂+UV)
- – Szimultán módszer (O₃+Ag-TiO₂+UV)

Ezt a terület-intenzitás különbséget kihasználva, a kromatográfiás elválasztás nélkül végzett MS analíziskor a kiindulási vegyület molekulaionja mellett

($m/z= 173$, 10. melléklet) nagy intenzitással megjelenő komponenst ($m/z= 188,7$, 11. melléklet) a dihidroxi-benzolszulfonsav molekulaionjaként azonosítottuk. A 4-hidroxi-benzolszulfonsav hidroxileződésekor két izomer dihidroxi-vegyület: a 2,4-, valamint a 3,4-dihidroxi-benzolszulfonsav keletkezhet. A $t_r= 6,5$ perces retenciós idejű intermedier pontos összetételét nem sikerült meghatároznunk. A szakaszos eljárás során különböző időpontokban (120, 160 perc) vett minták tömegspektrumain (10. melléklet, 11. melléklet, 12. melléklet) jól látható további köztitermékek megjelenése is, közöttük a trihidroxi-benzolszulfonsav ($m/z= 204,7$), valamint a tetrahidroxi-benzolszulfonsav ($m/z= 220,7$) molekulaionjai is.

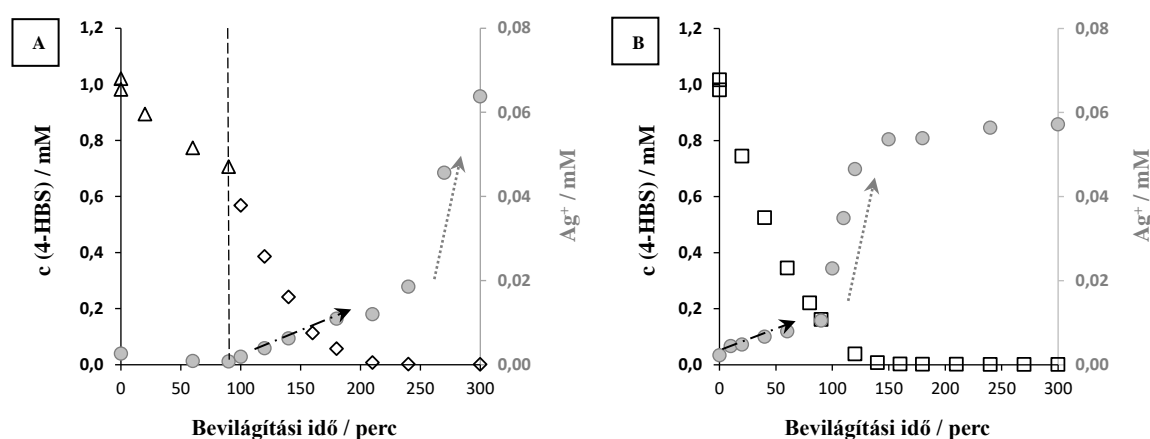
A szakaszos eljárás II. fázisában az ózónáram bekapcsolását követően a dihidroxileződött ($t_r= 6,5$ perc) köztitermékre jellemző sáv intenzitása 3×10^5 -ről ($t_r= 90$ perc) 20 perc alatt kb. 1,7-szeresére, azaz 5×10^5 -re nőtt (15. ábra). A $t_r= 9,9$ perces retenciós idejű intermedier mennyisége közel négyszeresére nőtt, s maximumát a 140. perc körül érte el, míg a 4,1 perces retenciós idővel jellemezhető köztitermék koncentrációja közel 10-szeresére nőtt a 180 perces bevilágítás alatt. Az eredmények jól mutatják, hogy az ózónáram bekapcsolását követően a hidroxilgyökök képződési sebessége megnőtt, s nemcsak dihidroxi, de tri- és tetrahidroxi-köztitermékek is nagy mennyiségben keletkeztek. Eredményeink alapján (sávterület nagysága és időbeni változása) valószínűsíthetjük, hogy az ismeretlen köztitermékek közül a 9,9 perces retenciós idejű a trihidroxileződött, míg a $t_r= 4,1$ perces a tetrahidroxileződött benzolszulfonsav, bár analitikai nehézségek miatt egyértelműen nem tudtuk elvégezni az azonosításukat.

A szimultán módszer alkalmazásakor hasonló mennyiségben keletkeztek hidroxileződött intermedierek, a dihidroxi-benzolszulfonsav ($t_r= 6,5$ perc) koncentrációjának maximuma a bevilágítás 50-60 perce között figyelhető meg, a trihidroxi-vegyületé ($t_r= 9,9$ perc) 90 perc, míg a tetrahidroxi-vegyületé 100 perc körül.

5.1.2.3. Az ezüst átalakulása ózonizáció hatására modellvegyület jelenlétében

A 4-hidroxi-benzolszulfonsav degradációs folyamatainak nyomonkövetése mellett azt is vizsgáltam, hogy mi történik az ezüsttel módosított katalizátorral az ózonos kísérletek során. A bevilágítás előtti adszorpciós szakaszt követően az oldatfázisban mérhető ezüstion koncentráció átlagosan $2,4 \times 10^{-3}$ mM volt, valószínűleg az ultrahangos kezelés (4.1.2.1. fejezetben részletezett) hatására oldódott le a fémionok egy része a katalizátor felületéről. A szakaszos eljárás (16. ábra/A) I. részében az ezüstionok az UV fény

hatására redukálódtak a katalizátor felületén, miközben koncentrációjuk a folyadékfázisban $7,7 \times 10^{-4}$ mM-re csökkent a 90. percre. Az eljárás II. szakaszában az ózonáram bekapcsolását követően azonnal elkezdődött a katalizátor „degradációja”, színe fokozatosan halványult, s végül fehér lett. A bevilágítás 240. percéig tartó első, lassú szakaszban (1. Ag^+) az ezüstion koncentráció az oldatfázisban $7,7 \times 10^{-4}$ mM-ről $1,9 \times 10^{-2}$ mM-re változott, majd a második, gyors szakaszban (2. Ag^+) tovább nőtt: egy óra alatt $6,4 \times 10^{-2}$ mM-re. A félvezetőoxid felületére eredetileg leválasztott ezüstionok 60 %-a került oldatfázisba, hasonlóan a modellvegyület nélkül végrehajtott – $\text{O}_3 + \text{UV}$ – kísérletekhez (10. ábra).



16. ábra: A modellvegyület és az ezüstion koncentrációjának változása a szakaszos (A) és a szimultán (B) módszer esetén.

Δ – Szakaszos módszer I. fázisa (levegő+ $\text{Ag-TiO}_2 + \text{UV}$)

\diamond – Szakaszos módszer II. fázisa ($\text{O}_3 + \text{Ag-TiO}_2 + \text{UV}$)

\square – Szimultán módszer ($\text{O}_3 + \text{Ag-TiO}_2 + \text{UV}$)

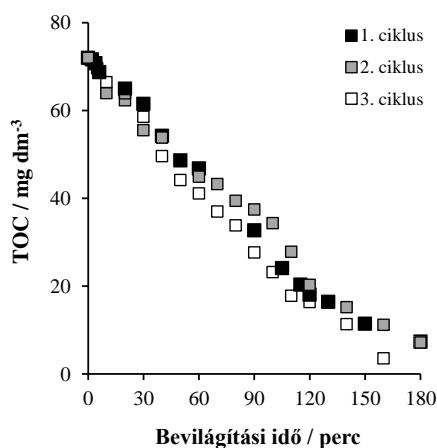
— · — · \rightarrow 1. Ag^+ ······ \rightarrow 2. Ag^+

A szimultán eljárás (16. ábra/B) során hasonló tendencia figyelhető meg, az ezüst felületről történő leoxidálódását ebben az esetben is szintén két szakaszra lehet bontani. A kísérlet első 90 percében lassan nő az ezüstion koncentrációja az oldatfázisban (a kiindulási $2,2 \times 10^{-3}$ mM-ről $1,05 \times 10^{-2}$ mM-re), majd az ezt követő egy órában gyorsan nő ($5,4 \times 10^{-2}$ mM-re), s utána már gyakorlatilag nem változik ($5,7 \times 10^{-2}$ mM a bevilágítás végén).

Ha az ezüstion és a modellvegyület koncentrációjának alakulását az oldatfázisban összehasonlítjuk a két módszer esetén (16. ábra), jól látható, hogy az Ag^+ „leoldódása” a felületről akkor gyorsul fel, amikor már a reakcióelegyben a 4-hidroxi-benzolszulfonsav jelentős része (szakaszos: 99 %, szimultán: 84 %) átalakult. Ennek oka valószínűleg az,

hogy, amíg a modellvegyület képes elvonni az oxidatív gyököket nagy mennyiségben, addig azok nem a katalizátor felületén lévő ezüsttel reagálnak.

A teljes mineralizáció elérése után az ózongenerátort lekapcsolva, a fémionokat a katalizátor felületére fotoindukált reakcióban ismételt leválasztottam. A reakcióelegyhez 4-HBS-t tartalmazó „tömény” oldatot (250 cm^3) adagoltam, hogy az eredeti térfogatnak (3 dm^3) és koncentrációnak (10^{-3} M) megfelelő kísérleti paramétereket visszaállítsam, majd a szimultán eljárást alkalmazva újból bevilágítottam a szuszpenziót. Az egymást követő három ciklusban a szerves széntartalom kezdeti csökkenési sebessége mérési hibán belül azonos (17. ábra): az 1-nél $0,43 \text{ mg TOC dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, a 2-nél $0,4 \text{ mg TOC dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ és a 3-nál: $0,44 \text{ mg TOC dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ volt. A katalizátor koncentrációjának kismértékű csökkenése (1. ciklus: 1 g dm^{-3} , 2. ciklus: $0,92 \text{ g dm}^{-3}$, 3. ciklus: $0,83 \text{ g dm}^{-3}$) nem okozott jelentős sebességváltozást.



17. ábra: Az Ag-TiO₂ többszöri használata esetén a TOC változása.

5.1.2.4. Hidroxilgyökök meghatározása [184]

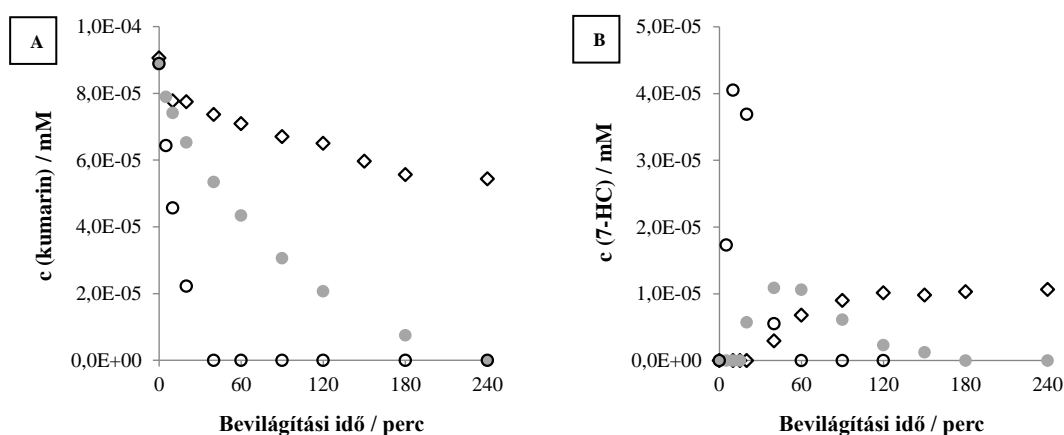
A 4-hidroxi-benzolszulfonsav fotobomlásának első lépése az aromás gyűrű hidroxileződése [112], ezért hasznos információt nyerhetünk, ha meghatározzuk a hidroxilgyökök képződési sebességét különböző kísérleti körülmények között. Sztenderd oldatokból készített kalibráció segítségével a minták abszorbanciájából 278 nm-en a kumarin, míg az emissziójukból 453 nm-en ($\lambda_{\text{gerj}} = 332 \text{ nm}$) a 7-hidroxi-kumarin aktuális koncentrációját határoztam meg.

Első lépésként megvizsgáltam a kumarin fotolitikus átalakulását az alkalmazott fényforrással: a gyökbefogó 10^{-4} M -os koncentrációjú oldatán $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$ sebességgel áramlott át a levegő. A kumarin koncentrációja 40 %-kal csökkent négy óra alatt (18. ábra/A), a 7-hidroxi-kumarin kezdeti képződési sebessége minimális volt

($8,81 \times 10^{-8} \text{ mM min}^{-1}$), és koncentrációja 90 perc után már jelentősen nem változott (18. ábra/B). A minták TOC tartalma végig mérési hibán belül azonos volt, mineralizáció nem történt.

Ezt követően a kumarin ózonnal való reakcióját tanulmányoztam. A gyökbefogó oldatába ózont vezetve ($c(\text{O}_3) = 0,35 \text{ mM min}^{-1}$) a minták fényelnyelése és teljes szerves széntartalma fokozatosan csökkent (13. melléklet). Négy óra alatt az összes kumarin átalakult (18. ábra/A), a TOC 45 %-kal csökkent, miközben a 7-hidroxi-kumarin képződés ($v_0 = 9,54 \times 10^{-8} \text{ mM min}^{-1}$) alig volt nagyobb, mint az előző kísérletben, a fotolízis során (levegő+UV) (18. ábra/B).

Az ózont UV fényel kombinálva ($\text{O}_3 + \text{UV}$), már 40 perc alatt átalakult az összes gyökbefogó (18. ábra/A), a 7-hidroxi-kumarin képződési sebessége is nőtt ($v_0 = 2,87 \times 10^{-6} \text{ mM min}^{-1}$, 18. ábra/B). Az O_3 -os kísérlethez képest meghatározott nagyobb 7-HC kezdeti képződési sebességet okozhatja, hogy az ózon bomlásának UV iniciálásakor a 21-24. és a 26-27. reakciókban, hidrogén-peroxidon keresztül hidroxilgyökök keletkeznek. Az ózon gázfázisban az infravörös tartománytól egészen a vákuum ultraibolya tartományig képes fényt elnyelni, míg vízben oldva elnyelési maximuma 260 nm körül található [101]. Az alkalmazott fényforrás sugárzási energiájának döntő hányadát 300-380 nm tartományban adja le, ahol az O_3 fényelnyelése jóval kisebb, így kevésbé tudja elősegíteni a használt fényforrás az ózon gyökös bomlását. Valószínűleg emiatt nem nőtt meg jelentősebben a 7-hidroxi-származék képződése.



18. ábra: A kumarin (A) és a 7-hidroxi-kumarin (B) koncentrációjának változása különböző körülmények között.

◇ – levegő+UV

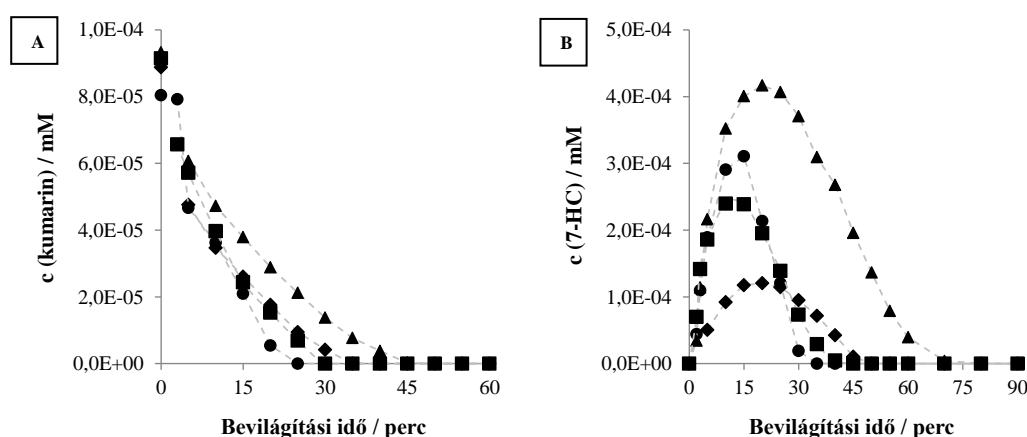
● – O_3

○ – $\text{O}_3 + \text{UV}$

$c(\text{kumarin})_0 = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, levegő = $40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{O}_3) = 0,35 \text{ mM}$, $\ell = 1 \text{ cm}$, $\lambda(\text{gerj.}) = 332 \text{ nm}$

A kísérleti eredmények újbóli, körültekintő kiértékelése alapján – a korábban publikáltakat kiegészítően [184] – megállapítottuk, hogy az ózon képes közvetlenül oxidálni a kumarint. Az emisszióval rendelkező 7-hidroxi-kumarin koncentrációja az ózonos kísérletek során kezdetben nőtt (O_3 : 40 percig, O_3+UV : 10 percig), majd csökkent. Ez a 7-HC degradációját, míg a teljes szerves széntartalom csökkenése az egyéb köztitermékek mineralizációját mutatja. A *Žerjav és munkatársai* szerint heterogén fotokatalitikus körülmények között meghatározott 7-HC arány alapján (24 % [142]) elméletileg az összes képződő monohidroxi-származék mennyisége számítható lenne, azonban ettől eltekintettünk a köztitermék ózon általi degradációja miatt.

Titán-dioxid tartalmú szuszpenziókban szignifikánsabbak voltak a változások. A minták kumarin koncentrációja gyorsan csökkent (19. ábra/A), miközben a fluoreszcens hidroxilált köztitermék koncentrációja kezdetben gyorsan nőtt, majd fokozatosan csökkent, azaz degradálódott (19. ábra/B).



19. ábra: A kumarin (A) és a 7-hidroxi-kumarin (B) koncentrációjának változása különböző fotokatalitikus körülmények között.

◆ – levegő+TiO₂+UV ● – O₃+TiO₂+UV ▲ – levegő+Ag-TiO₂+UV ■ – O₃+Ag-TiO₂+UV
 $c(\text{kumarin})_0 = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $\text{levegő} = 40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(O_3) = 0,35 \text{ mM}$, $c(\text{katalizátor}) = 1 \text{ g/dm}^3$,
 $\ell = 1 \text{ cm}$, $\lambda(\text{gerj.}) = 332 \text{ nm}$

A fotokémiai módszert ózonizálással kombinálva a 7-hidroxi-kumarin kezdeti képződési sebessége $1,16 \times 10^{-4} \text{ mM min}^{-1}$ (levegő+TiO₂+UV) értékről $4,39 \times 10^{-4} \text{ mM min}^{-1}$ (O₃+TiO₂+UV) értékre, azaz 3,8-szorosára nőtt. Még ennél is gyorsabb volt a képződés ($v_0 = 5,32 \times 10^{-4} \text{ mM min}^{-1}$), ha nemesfémrel módosított katalizátort alkalmaztunk (levegő+Ag-TiO₂+UV). A szimultán eljárás esetében közel azonos eredményt kaptunk: $5,2 \times 10^{-4} \text{ mM min}^{-1}$ az ezüst katalizátor felületéről való leoldódása (O₃ fogyasztó reakció, 32-33. és 54. egyenletek) ellenére. Érdekes

megfigyelni még, hogy az O_3+TiO_2+UV (15 perc) és az $O_3+Ag-TiO_2+UV$ (10 perc) eljárások esetén a hidroxilált köztitermékek koncentrációja hamarabb éri el a maximális értéket, ami kisebb, mint a levegő+Ag-TiO₂+UV módszer esetében. Ez összhangot mutat a modellvegyülettel végzett kísérleteknél tapasztaltakkal, hiszen azt jelzi, hogy az első két esetben nem csak a hidroxilgyökök képződése gyors, hanem a köztitermékek degradációja is.

Összességében a kumarin akkor alkalmazható ózon jelenlétében, ha szigorúan azonos kísérleti körülmények között végzünk összehasonlító vizsgálatokat, azonban a gyökbefogó és a mért 7-hidroxi-származék degradációjával számolni kell.

5.1.2.5. A megfigyelt hatékonyság-növekedés okai

A levegő+Ag-TiO₂+UV módszer ózonizációval való kombinálása esetén megfigyelt nagy hatékonyság oka valószínűleg több tényező összessége:

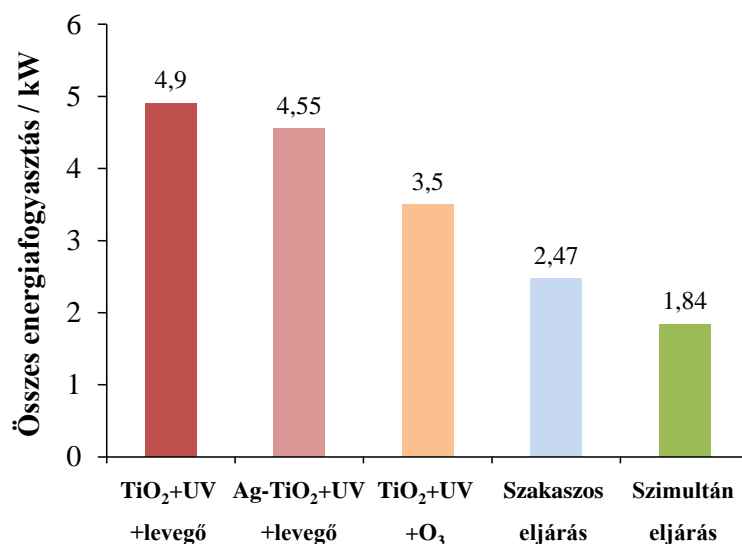
Az Ag-TiO₂ katalizátort tartalmazó szuszpenziókban az ózon gyökös bomlásának hatékonysága jelentősen megnő, *Lin és munkatársai* által alkalmazott kísérleti körülmények között például hatszorosára [13]. Az oldatfázis *pH*-ja jelentősen befolyásolja a katalizátor felületi töltését, a modellvegyületek adszorpcióját, valamint az ózon bomlását követően lejátszódó folyamatokat. Az ózon lúgos körülmények között önmagában is könnyen bomlik, de Ag-TiO₂ alkalmazásakor gyökös bomlása savas és semleges *pH*-tartományban kedvezményezett [185]. Kísérleteim során a *pH* értéke 5,6-2,7 között változott, ami az előbb említettek alapján előnyös.

A katalizátor felületére leválasztott nemesfém elősegíti az elektronok csapódódását [69], valamint *Hernández-Alonso és munkatársai* ESR vizsgálatok alapján megállapították [186], hogy a TiO₂ felületén adszorbeálódott oxigénnek kisebb az elektronaffinitása, mint az ózoné. E két folyamatnak köszönhetően hatékonyabbá válik az elektron ózon általi befogása [114] (8. egyenlet: $k(O_2 + e^-) = 2,3 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ (*pH*= 7) [35], 28. egyenlet: $k(O_3 + e^-) = 3,6 \times 10^{10} M^{-1} s^{-1}$ [115]). A képződő ózonidgyökök reakcióiban (29-30. egyenletek) nagy mennyiségű aktív oxigéntartalmú részecske keletkezik ($\cdot OH$, $HO_2\cdot/O_2^{\cdot-}$, $O_2(^1\Delta_g)$), melyek mind a hidroxileződési, mind pedig a gyűrűfelnyílási folyamatokat meggyorsítják [103,108,110,111,114].

5.1.2.6. Gyakorlati alkalmazhatóság

A lakossági és gyakran az ipari szennyvizek tisztítására is biológiai módszereket (eleveniszapos, csepegtetőtestes) alkalmaznak. Ugyanakkor az utóbbi évtizedek kutatásai azt mutatják, hogy a kommunális szennyvíztől kezdve, az élővizeken át, már egészen az ivóvízig megtalálhatóak olyan makacs szennyező anyagok, melyek biológiailag nem bonthatóak hatékonyan, ráadásul számos ökológiai és fiziológiai problémát okoz(hat)nak [27,122,187–190]. Környezetmérnökként ezért fontosnak tartom a hagyományos lakossági szennyvízkezeléseken túl további, speciális összetételű szennyvizek tisztítására alkalmas technológiák kidolgozását. A fentebb bemutatott heterogén fotokatalitikus módszerek és az új, kombinált eljárás ($O_3+Ag-TiO_2+UV$) jó megoldást jelenthetnek a már meglévő, valamint alkalmazott módszerek kiegészítésére. A gyakorlati alkalmazhatóság szempontjából azonban számos tényezőt érdemes figyelembe venni. Az első és talán egyik legfontosabb az eljárás hatékonysága, melyet jól tükröz a tisztítási követelmények eléréséhez szükséges idő, valamint az energiaigény.

Az energiaszükséglet kiszámításához először lineáris extrapolációval meghatároztam a modellvegyület teljes mineralizációjához szükséges időt. Ezt követően figyelembe vettem a kísérletek során alkalmazott elektromos berendezések névleges, maximális energia fogyasztásait: fényforrás (0,04 kWh), perisztaltikus pumpa (0,18 kWh), irányító panel (0,2 kWh), ózongenerátor (0,105 kWh). Ugyan az ózonizátor alkalmazása többlet energia felhasználást jelent, számításaim alapján, mégis célszerű ózon bevezetést alkalmazni. Ennek oka, hogy az ózon jelenléte szinergikus hatással bír az eljárás hatékonyságára, lényegesen rövidebb idő alatt (400 perc) végbe megy a teljes mineralizáció az egyszerű heterogén fotokatalízishez (700 perc), vagy akár a levegő+Ag-TiO₂+UV (650 perc) módszerhez képest. Az ezüsttel módosított katalizátor és az ózonizáció együttes alkalmazásával tovább csökkenthető mind a kezelési idő, mind a felhasznált energia. A szakaszos eljárás 300 perc alatt 2,27 kW fogyasztással, míg a szimultán eljárás 210 perc alatt 1,84 kW elektromos energia felhasználással járt (20. ábra).



20. ábra: A vizsgált heterogén fotokatalitikus módszerek esetében a modellvegyület teljes mineralizációjához szükséges összes energiafogyasztás.

Tekintettel arra, hogy a bemutatott módszerek gyakorlati alkalmazhatóságának vizsgálata egy igen nagy terület, a fontos paraméterek közül a teljesség igénye nélkül szeretnék felsorolni néhányat.

– *Kezelendő szennyvíz térfogatárama és a szennyező anyagok koncentrációja*

A fotokatalízis alapvetően szakaszos üzemű tisztítás esetén használható hatékonyan. Annak érdekében, hogy elkerüljük a különböző szennyezők keveredését, érdemes inkább a keletkezés helyén elvégezni a tisztítást. Ha túl tömény a forrás, akkor a gyártás során keletkező egyéb hulladékvizekkel hígítást is alkalmazhatunk. Átfolyásos üzemű heterogén fotokatalitikus rendszer is kialakítható, azonban a katalizátor felülethez való rögzítésével csökken az aktív fajlagos felület, amit tervezésnél célszerű figyelembe venni.

– *Szennyvíz összetétele, lebegőanyag tartalom*

Mivel a degradáció alapja a szuszpendált vagy felülethez rögzített félvezető gerjesztése, problémát jelenthet a nagy lebegőanyag tartalom, valamint a különböző fém és egyéb szerves ionok jelenléte. Utóbbiak egyrészt „mérgezik” a katalizátort, másrészt különböző gyökös reakciókban csökkenthetik a félvezető gerjesztésekor keletkező reaktív gyökök (pl. hidroxilgyök) mennyiségét.

– *Katalizátor választás, szükséges fényforrás*

Egy félvezető vezetési sávjának alsó energiaszintje a fotoindukált elektronok redukciós potenciálját, míg a vegyértéksáv felső energiaszintje a lyukak oxidáló

képességét határozza meg. Olyan félvezető katalizátort érdemes választani, melynél a keletkező elektronok redoxipotenciálja negatívabb, mint a bontandó vegyület(ek)é. A hátramaradó lyukak, akkor képesek oxidálni, ha az adszorbeált anyag redoxipotenciája negatívabb, mint a vegyértéksáv potenciálja. Másik megfontolási szempont, hogy a tisztítási követelmények teljesítéséhez szükséges technológiai körülmények között melyik katalizátor a stabilabb, biológiailag inertebb, olcsóbb stb.

A napfény alkalmazása vonzóan hangzik, hiszen egyfelől nincs szükség plusz energia befektetésre, másfelől tiszta reagens. Hátránya azonban, hogy időszakos, vagyis az elfolyó szennyvíz azonos minősége nem garantálható. Ráadásul a gyakorlatban jelenleg létező, a napfény látható tartományát is hasznosító katalizátorok általában kevésbé hatékonyak, előállításuk gyakran költséges.

– *Szennyvíz pH-ja, technológiai pH*

A folyadékfázis *pH*-ja az oldott, különböző mértékben protonált részecskék koncentrációján felül szabályozza a félvezető felületi töltését is. E két tényező együttesen befolyásolja az adszorpció egyensúlyi folyamatokat, melyek hatással vannak a mineralizáció hatékonyságára. A szennyezőanyagok *pK* értékeit és a félvezető katalizátor izoelektromos pontját ismerve meghatározható az optimális *pH*-tartomány.

– *Kombináció más módszerekkel*

Kutatócsoportunk és saját tapasztalataim alapján a heterogén fotokatalízis más módszerek kiegészítésére kiválóan alkalmas. Ahányféle szennyvíz, annyiféle jó megoldás létezik. Mindig az adott kiindulási összetételnek és igényeknek megfelelően kell a tisztítási paramétereket beállítani, és a fotokatalízis optimális helyét megtalálni a tisztítási sorban.

Bár a biológiai tisztításhoz képest a heterogén fotokatalitikus módszerek gyakran magasabb fenntartási és beruházási költségűek, a környezeti problémák növekedésével, valamint a tisztítási követelmények szigorításával valószínűleg egyre inkább előtérbe fognak kerülni, és remélhetőleg fokozatosan beépülnek majd a hétköznapi technológiai közé.

5.2. Új gyök meghatározási módszer kidolgozása [191]

A 4-hidroxi-benzolszulfonsav modellvegyületnél tapasztaltak alapján a hidroxilgyökökön kívül más aktív részecskéknek, például a $O_2^{\cdot-}$ -nak is jelentős szerepe lehet az egyes vegyületek degradációjában. Ugyan, több eljárás is létezik a $O_2^{\cdot-}$ -ok mérésére, kivitelezésük speciális eszköz hiányában vagy körülményességük miatt csak nehezen megvalósítható. Céлом ezért egy új, egyszerű módszer fejlesztése volt, mely alapvető eszközökkel könnyen és gyorsan alkalmazható. A feladatra a szakirodalom áttekintését követően az 1,4-benzokinont választottam.

5.2.1. Előkísérletek

A BQ fotokatalitikus reakcióit elsőként a kiindulási koncentráció függvényében vizsgáltam meg (14. melléklet). Az optimális mennyiség ($2,5 \times 10^{-4}$ M) kiválasztásakor több szempontot vettem figyelembe:

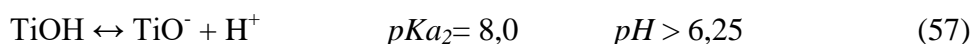
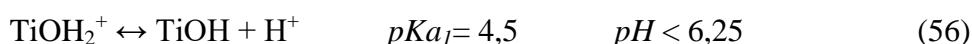
- *Sonntag és munkatársai* szerint a BQ fotolitikus átalakulása nem gyökös reakción keresztül történik, amennyiben a kiindulási koncentráció 2 mM-nál kisebb [171].
- Tekintettel arra, hogy a BQ fotokémiai átalakulásának egyik legfőbb terméke a H_2Q [161,162,166,168,169,171,172,174–176], ezért fontos, hogy a minták fényelnyelési színeképének rögzítésekor a 288 nm-en (H_2Q -ra jellemző hullámhosszon) mért abszorbancia értékek a fotométer megbízható tartományába essenek (15. melléklet).
- További szempont volt, hogy a bevilágítások során végbemenő változások kellően gyorsak, de még követhetőek legyenek.

Annak ellenére, hogy a kereskedelmi forgalomban kapható BQ és H_2Q sztenderdek ≥ 98 -99 %-os tisztaságúak, a belőlük készített oldatok már a kiinduláskor tartalmazták a másik vegyületet, hasonlóan a *Sobczynski és munkatársainál* tapasztaltakhoz [175]. A BQ oldatban 1 % H_2Q -ot, míg a H_2Q oldatban 6 % BQ-ot határoztunk meg.

A kinonok fotokémiáját tárgyaló irodalmak [168,169,171] alapján a vegyületcsalád tagjai, s így a végbemenő folyamatok is pH érzékenyek. Vizsgáltam a BQ, a H_2Q és a rendelkezésünkre álló, lehetséges közttermékek (2,5-HO-BQ, 1,2,4-THB) színeképi változásait a pH függvényében. Megállapítottam, hogy savas és enyhén savas tartományban ($pH= 2$ -6) a vegyületek stabilak (az eredményt a mellékletben részletesebben tárgyalom, 16. melléklet). *Sonntag és munkatársai* foszfát puffer alkalmazásával bizonyították, hogy a pH beállításához adagolt reagensek

megváltoztathatják a lejátszódó reakciók menetét, és egyéb köztitermékek képződését idézhetik elő [171]. Ezen tényezőket figyelembe véve kísérleteim során nem módosítottam a kiindulási oldatok *pH*-ját.

A folyadékfázis *pH*-ja az oldott, különböző mértékben protonált részecskék koncentrációján felül szabályozza a félvezető felületi töltését is. E két tényező együttesen befolyásolja az adszorpciós egyensúlyi folyamatokat. A TiO₂ felülete amfoter karakterű titanolcsoportokat (TiOH) tartalmaz, melyek sav-bázis egyensúlya az 56. és az 57. egyenletekkel írható fel. A Degussa P25 TiO₂ izoelektromos pontja 6,25, ha a közeg *pH*-ja ennél nagyobb, akkor negatívan, ha kisebb, akkor pozitívan töltött a felület [192]:

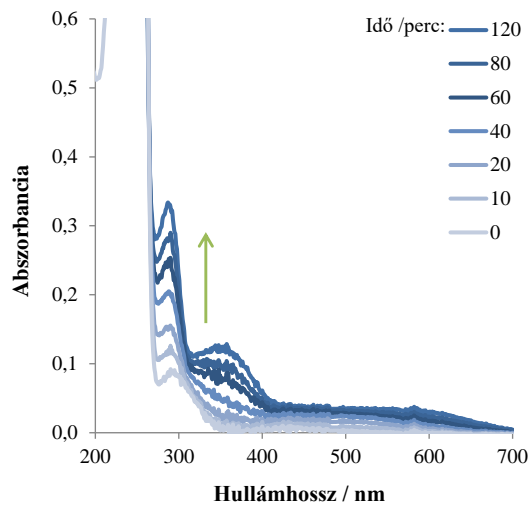


A $2,5 \times 10^{-4}$ M-os BQ oldat *pH*-ja 5,6 volt. A katalizátor felületén a vegyület relatív adszorpciója 9 %. A H₂Q hasonló koncentrációjú oldatának *pH* értéke 5,5. A H₂Q első *pK* értéke 9,9, így a kiindulási oldatban a H₂Q teljes mennyisége protonált formában volt jelen (1. melléklet), relatív felületi adszorpciója csak 5 %-os a pozitív töltésű katalizátor felületén. A kiindulási oldatokra jellemző *pH*-tartományban a heterogén fotokatalitikus körülmények között keletkező szuperoxid-gyökanion deprotonált formájának mólhányada nagyobb, mint 97 %. (1. melléklet).

5.2.2. 1,4-Benzokinonnal végzett kísérletek

5.2.2.1. 1,4-Benzokinon fotolízise

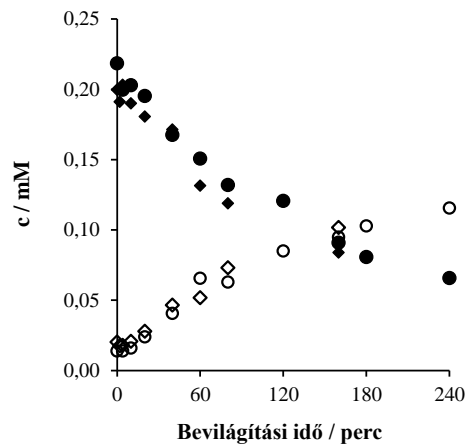
Fotolízis (BQ+levegő+UV) során a BQ fényelnyelési maximuma 295 nm-ről 288-290 nm-re tolódott (21. ábra). Új sávok jelentek meg 350 nm-nél, valamint a látható tartományban 400 és 700 nm között. A fényelnyelés a két órás bevilágítás alatt nőtt, miközben az oldat halvány rózsaszínűvé vált. A minták emissziós színeképein a lumineszcencia intenzitása 330 nm-en ($\lambda_{\text{gerj}} = 288 \text{ nm}$), – hasonlóan a fényelnyeléshez – fokozatosan növekedett (17. melléklet/A). Argon atmoszférában is elvégezve a kísérletet (BQ+Ar+UV) azonos változások figyelhetők meg (17. melléklet/B). A kísérleti eredmények H₂Q és hidroxileződött köztitermékek keletkezését valószínűsítik (7. melléklet).



21. ábra: A fényelnyelési színekép változásai a BQ fotolízisekor.

$$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ levegő} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}, \ell = 1 \text{ cm}$$

A folyadékkromatográfias eredmények alapján a fotolitikus kísérletek (BQ+Ar+UV és BQ+levegő+UV bevilágítások) során az oldat BQ és H₂Q tartalma közel azonosan változott: a BQ koncentrációja fokozatosan csökkent, míg a H₂Q mennyisége nőtt (22. ábra).



22. ábra: A BQ és a H₂Q koncentrációjának változása a BQ fotolízise esetén.

BQ kocentráció: ● – Ar+UV ◆ – levegő+UV

H₂Q kocentráció: ○ – Ar+UV ◇ – levegő+UV

$$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ levegő/Ar} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$$

A kezdeti sebességeket – BQ csökkenési és H₂Q képződési – a 3. táblázatban összesítettem. Jól látható, hogy értéküket a keringetett gáz jelentősen nem befolyásolja, eltérésük mérési hibán belüli.

3. táblázat: A folyadékkromatográfiás analízis eredményekből számított kezdeti csökkenési (BQ) és a kezdeti képződési (H₂Q) sebességek az alkalmazott kísérleti körülmények között.

	BQ [mM dm ⁻³ min ⁻¹]	H ₂ Q [mM dm ⁻³ min ⁻¹]
BQ+Ar+UV	1,02×10 ⁻³	7,26×10 ⁻⁴
BQ+levegő+UV	1,03×10 ⁻³	6,75×10 ⁻⁴

A meghatározás hibája: ± 5 %.

A folyadékkromatográfiás analízis eredményei szerint 240 perc alatt a kiindulási BQ közel 70 %-a alakult át, melyből körülbelül 76 % H₂Q és 24 % egyéb intermedier keletkezett. Az utóbbiak azonosítására a fényelnyelési színeképek és a HPLC-s eredmények alapján tettem javaslatot. A folyadékkromatográfiás elemzéssel mért BQ és H₂Q koncentrációkból meghatározott abszorbancia értékeket kivontam a minták mért fényelnyelési színeképéből, így megkaptam a mintában lévő egyéb köztitermékek összesített fényelnyelését (18. melléklet). A 250 és 350 nm körül, valamint a látható tartományban (480-490 nm) megjelenő sávok 1,2,4-THB, 2-HO-BQ [169] és 2,5-HO-BQ képződését valószínűsítik (7. melléklet).

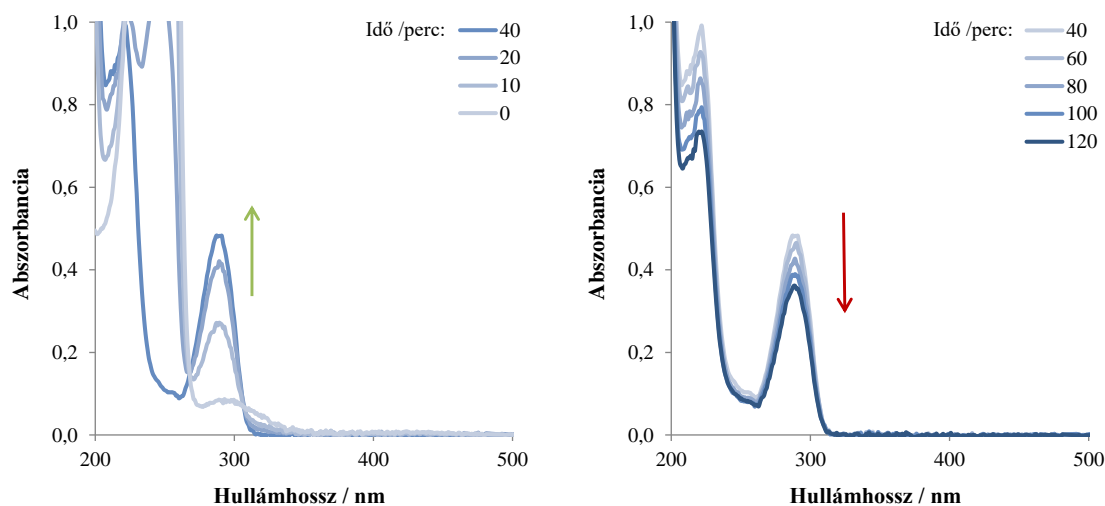
A kiindulási oldatok *pH*-ja 6,1 volt, ami a bevilágítás alatt fokozatosan csökkent, a kísérlet végén értéke: 4,75 volt (19. melléklet). A reakcióelegy *pH* változását a gázatmoszféra (Ar vagy levegő) nem befolyásolta. A *pH* csökkenése savas jellegű vegyületek képződését jelzi, ami alátámasztja a fotolízis termékeire tett javaslatokat, ugyanis az azonosított H₂Q és a valószínűsített hidroxileződött termékek is gyenge savak.

Hozzánk hasonlóan *Kurien és munkatársai* is arra a megállapításra jutottak, hogy a BQ fotolízisét az oxigén jelenléte nem befolyásolja [169]. Eredményeink összhangban állnak *Józsa és munkatársai* munkájával is, akik az 1,4-benzokinon és különböző szubsztituált formáinak differenciál kvantumhasznosítási tényezőit határozták meg spektrofotometriával, fluorometriával és *pH*-sztát módszerrel. Tapasztalataik szerint a besugárzási hullámhossznak (365, 400 nm) és az oxigén jelenlétének nincs lényeges hatása a lejátszódó folyamatokra. Fő reakció útvonalnak 10⁻³ M-os koncentrációjú oldatokban a triplett állapotú BQ víz addícióval történő hidrokinonná és hidroxikinonná való diszproporcióját állapították meg. A két köztitermék képződési aránya 2:1 [193]. Az általunk alkalmazott 2,5×10⁻⁴ M-os kiindulási koncentráció *Sonntag és munkatársai* szerint abba a tartományba (< 2 mM) esik, ahol a gerjesztett triplett állapotú BQ-ból egyszerű víz addícióval 1,2,4-THB keletkezik [171]. A triol lúgos körülmények között

nagyon gyorsan, de savas közegben is tovább reagál a feleslegben lévő BQ-nal és H₂Q, valamint 2-HO-BQ képződik (41. egyenlet) [169,171]. Joschek és munkatársai 254 nm-es besugárzást alkalmazva H₂Q-t, 1,2,4-THB-t és 2,6,2',6'-tetrahidroxi-bifenilt határoztak meg köztitermékként [168].

5.2.2.2. 1,4-Benzokinon fotokatalízise

Az 1,4-benzokinon fotolitikus és fotokatalitikus átalakulása közötti különbség már a minták fényelnyelési színepein is jól látszik (21. és 23. ábra). A BQ+TiO₂+levegő+UV kísérlet során az első 40 percben a fényelnyelés növekedését a 295 nm-es sávmaximum kék eltolódása (6-7 nm) kísérte (23. ábra). Ezt követően a fényelnyelés fokozatosan csökkent, új sávok nem jelentek meg, az oldat végig színtelen maradt. A 330 nm-es ($\lambda_{\text{gerj}} = 288 \text{ nm}$) emisszió intenzitása 40 percig nőtt, azt követően csökkent (20. melléklet). A spektrális változások azt valószínűsítik, hogy a benzokinon átalakult hidrokinonná, amely a fotolízisnél megfigyelttel ellentétben, ebben az esetben degradálódott is. Egyéb, fényelnyelést, illetve emissziót mutató köztitermék nem keletkezett. Abdollahi és munkatársaihoz hasonlóan katalizátor alkalmazásakor gyorsabb átalakulást figyeltünk meg, mint fotolízis esetén [176].

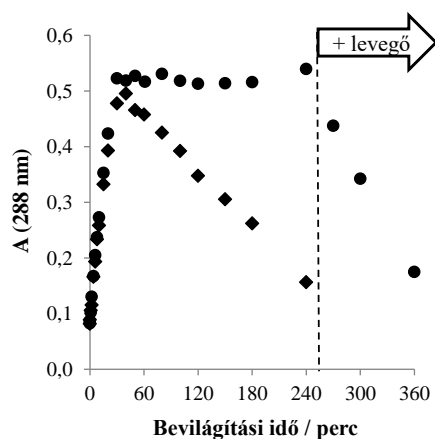


23. ábra: A fényelnyelési színek változásai BQ fotokatalízise során.

$$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \text{levegő} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}, c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}, \ell = 1 \text{ cm}$$

Anoxikus heterogén fotokatalízis (BQ+TiO₂+Ar+UV) esetén az abszorbancia (288 nm-en, 24. ábra) és 330 nm-en ($\lambda_{\text{gerj}} = 288 \text{ nm}$) az emisszió intenzitása (20. melléklet) az első fél órában ugyanolyan növekvő tendenciát mutatott, mint levegő atmoszférában (BQ+TiO₂+levegő+UV). Ez azonos átalakulást sugall oxigén jelenlétében

és anélkül. Fél óra bevilágítást követően az elért abszorbancia és emissziós értékek további argon buborékoltatás hatására gyakorlatilag nem változtak, ingadozásuk mérési hibán belüli volt. Ez azt mutatja, hogy a H₂Q koncentrációja nem változott, azaz a vegyület anoxikus fotokatalitikus körülmények között nem degradálódik. Amikor 240 perc után levegőre cseréltem az áramló gázt, a fényelnyelés 288 nm-en (hidrokinonra jellemző hullámhosszon, 24. ábra) gyorsan csökkent. Hasonlóan változott az emisszió intenzitása is (330 nm-en, $\lambda_{\text{getj}} = 288$ nm, 20. melléklet). A BQ+TiO₂+levegő+UV kísérlethez hasonlóan, a H₂Q degradálódott.

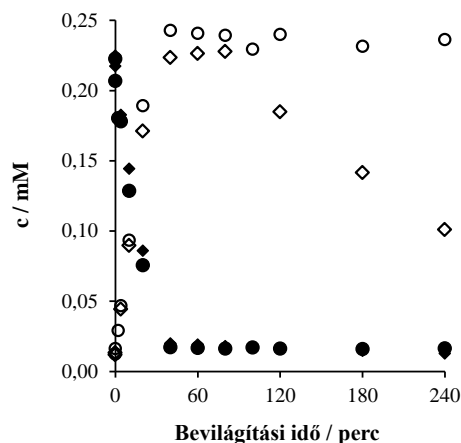


24. ábra: Az abszorbancia változása 288 nm-en különböző kísérleti körülmények között.

● – BQ+TiO₂+Ar+UV ◆ – BQ+TiO₂+levegő+UV

$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő}/\text{Ar}/\text{O}_2 = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$

A folyadékkromatográfiai analízis eredményei alátámasztják a spektrális változásokat (25. ábra). A BQ koncentrációja az első 40 percben meredeken csökkent, majd változása lelassult. A kísérletek végére (240 perc) a kiindulási BQ 86-94 % alakult át (25. ábra, 4. táblázat). Vele párhuzamosan a H₂Q mennyisége a 30-40. percig gyorsan nőtt (25. ábra, 4. táblázat), koncentrációja az argonos kísérlet során elérte a 0,24 mM-t. Figyelembe véve a H₂Q adszorpcióját a katalizátor felületén (5 %), gyakorlatilag az összes BQ átalakult H₂Q-ná.



25. ábra: A BQ és a H₂Q koncentrációjának változása a bevilágítási idő függvényében.

BQ koncentráció: ● – TiO₂+Ar+UV ◆ – TiO₂+levegő+UV

H₂Q koncentráció: ○ – TiO₂+Ar+UV ◇ – TiO₂+levegő+UV

$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{Ar/levegő/O}_2 = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$

4. táblázat: A folyadékkromatográfiás analízis eredményei alapján számított kezdeti csökkenési (BQ) és kezdeti képződési (H₂Q) sebességek az alkalmazott kísérleti körülmények között.

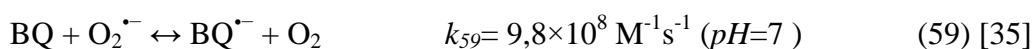
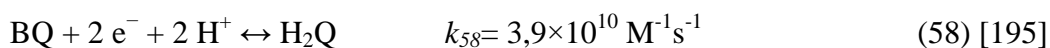
	BQ [mM dm ⁻³ min ⁻¹]	H ₂ Q [mM dm ⁻³ min ⁻¹]
BQ+TiO₂+Ar+UV	$9,30 \times 10^{-3}$	$7,24 \times 10^{-3}$
BQ+TiO₂+levegő+UV	$8,89 \times 10^{-3}$	$7,56 \times 10^{-3}$

A meghatározás hibája: ± 5 %.

A BQ+TiO₂+levegő+UV kísérlet során a H₂Q koncentrációja 40-80 perc között alig változott, értéke kisebb volt, mint az argonos vizsgálatnál mért maximális koncentráció. Ennek oka valószínűleg az, hogy a kísérlet elején, amikor a BQ kellően magas koncentrációban ($2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$) van jelen – az O₂ koncentrációjával közel azonos mennyiségben ($\text{DO}^{**} = 8,96 \text{ mg dm}^{-3} = 2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 20 °C-on [194]) –, akkor hatékonyan verseng az oxigénnel az elektronokért. A fotokatalízis első lépése a BQ általi elektronbefogás (58. egyenlet), mely során a BQ közel maradék nélkül H₂Q-ná alakul. Amikor a BQ koncentrációja a kritikus érték alá csökken ($\frac{\text{DO} \times k_8}{k_{58}} = 1,65 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$), az oxigén általi elektronbefogás már nem elhanyagolható (8. egyenlet, $k_8 = 2,3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) [35]), s a BQ redukciója bekövetkezhet az elektronokkal való reakcióban (58. egyenlet), illetve O₂^{•-} gyökkanionokon keresztül (59. egyenlet) is. Ezt követően a képződő oxidatív gyökök (pl. O₂^{•-}) által megkezdődik a folyamat elején

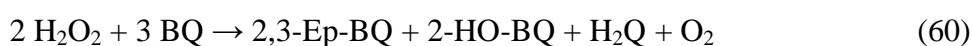
** Dissolved oxygen - DO

felhalmozódott H₂Q degradációja is. A kísérlet 40-80 perce között a H₂Q képződése és bomlása egyensúlyba van, majd ezt követően a bomlás válik meghatározóvá.



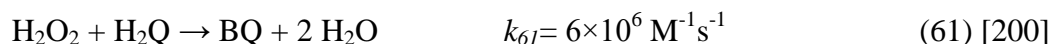
A fotoindukált elektronok befogása következtében szabaddá váló pozitív töltésű lyukak és a víz reakciójában (5. egyenlet) $\cdot\text{OH}$ gyökök képződnek, ezért ezen aktív részecskék sorsát is fontos figyelembe venni az eredmények értékelésekor. A hidroxilgyökök képesek megtámadni az aromás gyűrűt (37. egyenlet, $k_{37} = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($pH = 6,2$) [165]). A képződő BQ- $\cdot\text{OH}$ addukt könnyen tovább alakul, és végül különböző hidroxileződött intermedierek keletkeznek (38-39. egyenletek) [165].

A hidroxilgyökök, valamint a szuperoxid-gyökanionok kombinációjakor hidrogén-peroxid keletkezhet ($pK = 11,65$) (7., 9-11. egyenletek). Az oldatok kiindulási pH -ja 5,6 volt, ami jó egyezést mutat a szakirodalomban található 5,5-es értékkel [169]. A pH az első 10 percben meredeken csökkent (4,7-re), utána már csak hiba határon belül ingadozott (21. melléklet). A reakcióelegy pH változását a gázatmoszféra (Ar vagy levegő) a fotokatalízis során sem befolyásolta. Ebben a pH -tartományban (4,7-5,6) a $\text{O}_2^{\bullet -}$ gyökanionok maximum fele van protonált formában (1. melléklet). A képződő H₂O₂ reagálhat a kiindulási BQ-nal és a redukciójával képződő H₂Q-nal is. *Brunmark* a BQ (1 mM) oxidációját vizsgálta ($pH = 7,65$, 37 °C) H₂O₂-dal (1 mM), 18 perc után három közttermék felhalmozódását figyelte meg: 2,3-epoxi-1,4-benzokinon (2,3-Ep-BQ, $\lambda_{\text{absz}} = 212 \text{ nm}$), 2-hidroxi-1,4-benzokinon (2-HO-BQ, $\lambda_{\text{absz}} = 485 \text{ nm}$) és H₂Q (60. egyenlet) [196]. *Józsa és munkatársai* 1 mM-os BQ oldathoz adagoltak nagy feleslegben H₂O₂-ot (NaH₂PO₄-Na₂HPO₄ pufferrel $pH = 6,5$) és színes hidroxibenzokinon származékok képződését tapasztalták [197].

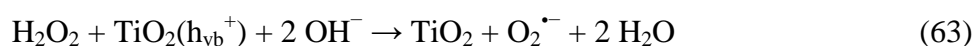


A H₂Q hidrogén-peroxiddal BQ-ná oxidálható, azonban a reakció szobahőmérsékleten, katalizátor hiányában csak lassan megy végbe (61. egyenlet) [196,198–200]. *Owsik és munkatársai* akrilgyanta felületén immobilizált Cu(II)ionokat alkalmaztak katalizátorként a folyamat intenzifikálására. Amennyiben a H₂O₂ koncentrációja 10⁻⁴ és 10⁻⁵ közötti volt, csak BQ keletkezett, azonban ha ennél nagyobb, akkor 2-HO-BQ-on keresztül 2,5-HO-BQ is képződött. Katalizátor nélkül,

szobahőmérsékleten ($pH= 4,9$) 4 mM H_2Q -nal és 50 mM H_2O_2 -dal végzett kísérletük során, 80 perc alatt csupán 2 %-a alakult át a kiindulási hidrokinonnak.



A BQ fotokatalitikus bevilágításakor nem tapasztaltam hidroxilált közttermékek képződését, így valószínűleg a $\cdot OH$ gyökök sorsa eltérő a korábban említettől (37-39. egyenletek), valamint a BQ és a H_2Q H_2O_2 -dal való reakciója is elhanyagolható (60-61. egyenletek). Utóbbi megállapítást támasztja alá az is, hogy a BQ H_2O_2 általi oxidációjának sebessége fordítottan arányos a hidrogénion koncentrációval és lineárisan függ a hidrogén-peroxid koncentrációtól (0,03-0,18 M) [196,197]. Az elvégzett kísérletek során – jellemzően savas körülmények között és alacsony hidrogén-peroxid koncentráció mellett – ezen reakciók valószínűsége kicsi. A H_2O_2 mennyiségét számos folyamat (62-65. egyenletek) csökkentheti is [7,136,201–203].



A BQ redukciójával keletkező H_2Q további reakciói szempontjából lényeges eltérést figyeltem meg attól függően, hogy az áramoltatott gáz tartalmazott-e oxigént (25. ábra). Oxigén hiányában (BQ+TiO₂+Ar+UV) a hidrokinon csupán felhalmozódott, későbbi koncentrációja nem változott. Levegő atmoszférában bomlott, koncentrációja fokozatosan csökkent (5. táblázat).

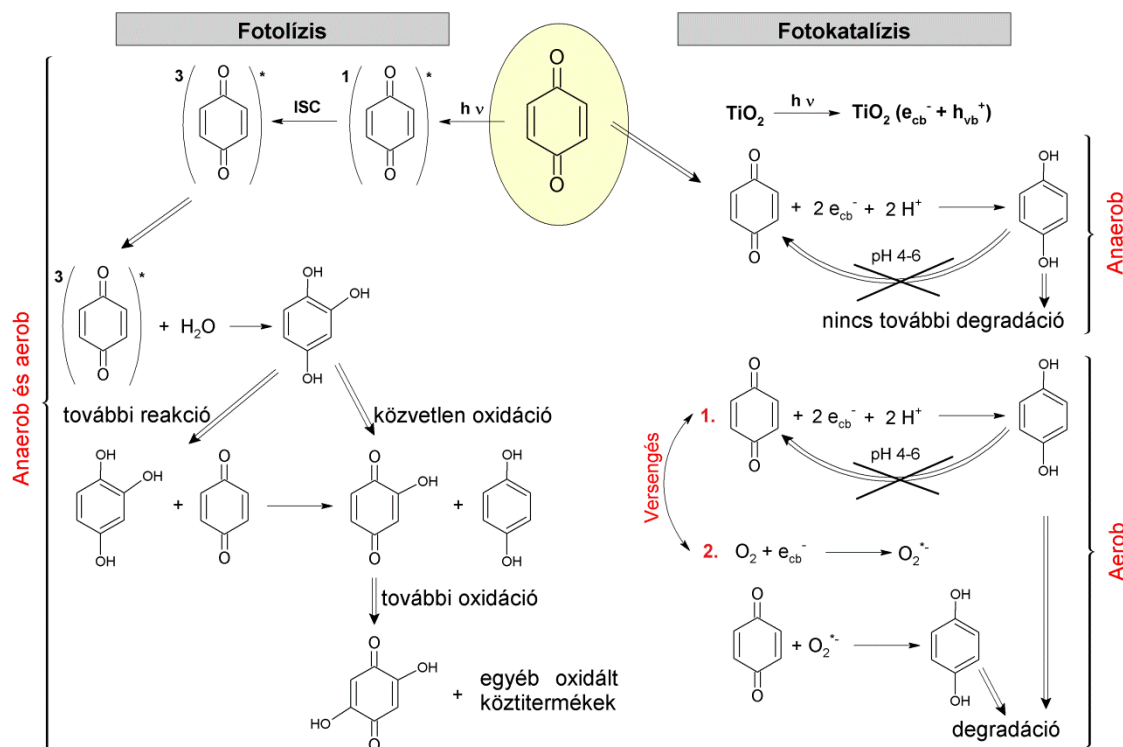
5. táblázat: A képződött H_2Q kezdeti csökkenési sebességei a BQ fotokatalitikus kísérletei során argon és levegő atmoszférában (HPLC adatokból számított).

	H_2Q [mM dm ⁻³ min ⁻¹]
BQ+TiO₂+Ar+UV 240 percig	-
BQ+TiO₂+Ar+UV 240. perc után + levegő	$8,41 \times 10^{-4}$
BQ+TiO₂+levegő+UV	$7,80 \times 10^{-4}$

A meghatározás hibája: ± 5 %.

A BQ fotolízisének és fotokatalízisének fő köztterméke a H_2Q ugyan azonos, de eltérő folyamatok során keletkezik. Míg fotolízisnél a BQ gerjesztett molekuláin keresztül mennek végbe az egyes reakciók, addig a fotokatalízis során a katalizátor

gerjesztésekor keletkező elektronok és a BQ között gyakorlatilag egyszerű redukció történik (26. ábra). Ezen következtetésünk megegyezik *Su és munkatársaiéval* [174], de ellentétes *Abdollahi és munkatársaiéval*, akik szerint a BQ átalakulásáért elsősorban a fotogenerált lyukak és a hidroxilgyökök felelősek [176].



26. ábra: A BQ fotolízise és fotokatalízise során végbemenő folyamatok összehasonlítása.

Eredményeim alapján a BQ jól használható közvetlen befogóként oxigénmentes atmoszférában a félvezető katalizátor gerjesztése során keletkező elektronok mennyiségének a meghatározására. Aerob körülmények között az átalakulás összetettebb, és az oldott oxigénnel való versengést is figyelembe kell venni (26. ábra). Az O_2 elektronbefogásának valószínűsége csökkenthető az oldott oxigén koncentrációjának csökkentésével vagy a BQ kiindulási koncentrációjának növelésével. Fontos azonban, hogy értéke a BQ fotolíziséből származó, zavaró gyökös reakciók kizárása érdekében [171] 2 mM-nál kisebb legyen. Az alkalmazott vegyületek, s így a végbemenő folyamatok is *pH* érzékenyek [168,169,171]. Az ajánlott *pH*-tartomány 4,7 és 6,5 közötti, puffer alkalmazása nem javasolt az esetleges zavaró melléreakciók miatt [171].

Kevésbé aktív katalizátorok használatakor összetettebb változásokat tapasztalhatunk. Ennek oka, ha nem keletkezik elegendő elektron, akkor a vegyület fotolitikus átalakulása lesz a domináns folyamat. Emiatt a katalizátor koncentrációját érdemes úgy

megválasztani, hogy az nagyságrendekkel nagyobb legyen (de a fény behatolását még ne akadályozza) az elektronbefogó benzokinonénál. Ezzel biztosítva azt, hogy a fotonokat a félvezető katalizátor abszorbeálja, majd a BQ a fotoindukált elektronokkal reagáljon, ne fotolitikusan alakuljon át.

Az e^- -ok mérésére, versengő reakciókban gyakran alkalmazott vegyületekkel (CCl_4 , $\text{C}(\text{NO}_2)_4$) szemben a BQ fotoredukciójával egy könnyen mérhető komponens (H_2Q) keletkezik. Az elektronbefogóként szintén elterjedten használt pozitív töltésű fémionokhoz (pl. Ag^+ , Fe^{3+} , Cu^{2+}) képest előnye, hogy nem változtatja meg a katalizátor felületi tulajdonságait [133]. A szuperoxid-gyökanionok mennyiségének azonban csak felülbecslésére alkalmas, hiszen az oldott oxigén koncentrációjától függően reagálhat az elektronokkal és a $\text{O}_2^{\cdot-}$ -kal is.

A BQ-nal szemben az 1,4-hidrokinon degradációja egyértelműen csak oldott O_2 jelenlétében következett be, átalakulása valószínűleg szelektívebben függ a $\text{O}_2^{\cdot-}$ -ok mennyiségétől.

5.2.3. 1,4-Hidrokinonnal végzett kísérletek

5.2.3.1. 1,4-Hidrokinon termikus oxidációja és fotolízise

A H_2Q közvetlen $\text{O}_2^{\cdot-}$ gyökbefogóként való alkalmazhatóságának feltárására számos előzetes kísérletet végeztem.

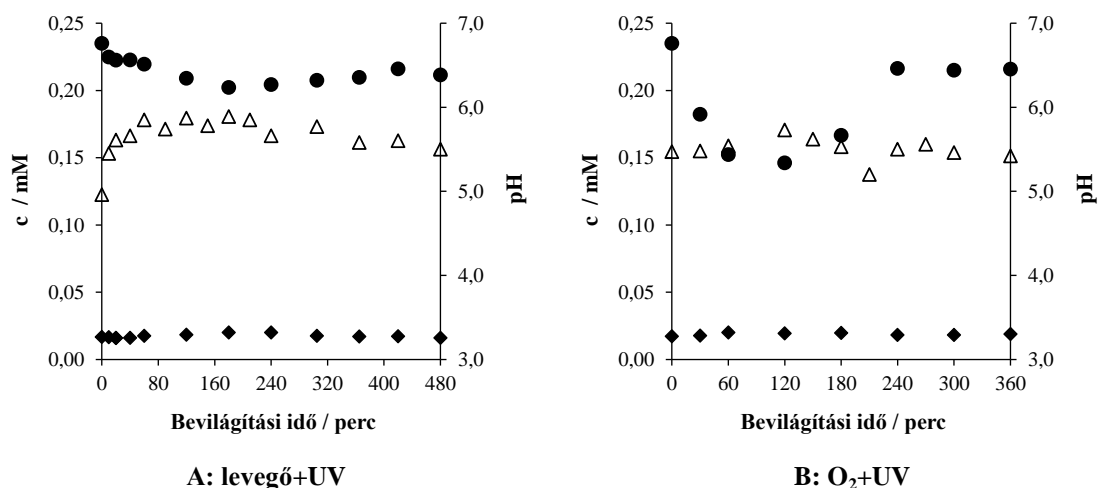
Jól ismert, hogy a H_2Q $\text{pH} > 7$ körülmények között molekuláris oxigén hatására 1,4-benzokinonná oxidálódik [169], a folyamat során hidrogén-peroxid keletkezik (42. egyenlet). A H_2Q fotolitikus átalakulásának (katalizátor nélküli bevilágítás) vizsgálata mellett ezért termikus oxidációjának mértékét is meghatároztam az alkalmazott mérési körülmények között (kiindulási pH átlagosan 5,5).

Argon atmoszférában a H_2Q koncentrációjának változása (és az összes többi paraméter: TOC, fényelnyelés, pH) hibahatáron belüli volt sötétben és bevilágítás során egyaránt. A kísérletek eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy anaerob körülmények között a hidrokinon fotolízis hatására nem alakul át. *Joschek és munkatársai* vizsgálatai szerint a H_2Q 254 nm-en való besugározásakor szolvatált e^- -ok és BQ keletkezik [168]. A H_2Q intenzív elnyelési sávjai 200 és 320 nm között találhatóak, gerjesztésére az általam használt 360-400 nm ($\lambda_{\text{max}} = 370$ nm) között sugárzó LED nem alkalmas. Ebben az esetben a besugárzásakor szolvatált elektronok képződésével nem kell számolni, azaz a *Joschek és munkatársai* által megfigyelt reakció [168] nem játszódik le az alkalmazott

kísérleti körülmények között. A H₂Q oldatban kiinduláskor található 6 % BQ annyira minimális mennyiség, hogy a korábbi (5.2.2.1) fejezetben bemutatott fotolízise ebben az esetben (H₂Q+Ar+UV) észlelhető változást nem okozott.

Levegő (DO= $2,8 \times 10^{-4}$ M 20 °C-on [194]) és O₂ (DO= $1,3 \times 10^{-3}$ M 20 °C-on) atmoszférában azonos tendenciájú, de eltérő mértékű változásokat figyeltem meg (27. ábra). Sötétben az oldatok TOC értéke, valamint a H₂Q és a BQ koncentrációjának összege a kísérletek alatt közel állandó volt, ugyanakkor a $\frac{BQ}{BQ+H_2Q}$ arány fokozatosan nőtt. A fényelnyelési színeképekben 246 nm-en egy új váll jelent meg, ami BQ keletkezését, azaz a H₂Q oxidációját jelzi (22. melléklet). A pH a levegős kísérlet során 0,2-del, míg oxigén alkalmazásakor 0,5-del nőtt a savas karakterű H₂Q fogyása miatt. Az oxigén koncentrációjának növelésével nőtt az oxidáció mértéke is.

A fotolitikus vizsgálatoknál érdekes jelenséget figyeltem meg, a H₂Q koncentrációja a levegős kísérletnél (H₂Q+levegő+UV) 180. percig, míg az oxigénes mérésnél (H₂Q+O₂+UV) 120. percig csökkent, majd nőtt (27. ábra, 6. táblázat). A BQ és a H₂Q koncentrációk összege fokozatosan csökkent, miközben a $\frac{BQ}{BQ+H_2Q}$ arány kezdetben nőtt, majd csökkent. A teljes szerves széntartalom a bevilágítások során nem változott.



27. ábra: A koncentrációk (HPLC) és a pH változása a H₂Q oxikus fotolízisekor.

● – c (H₂Q) ◆ – c (BQ) Δ – pH

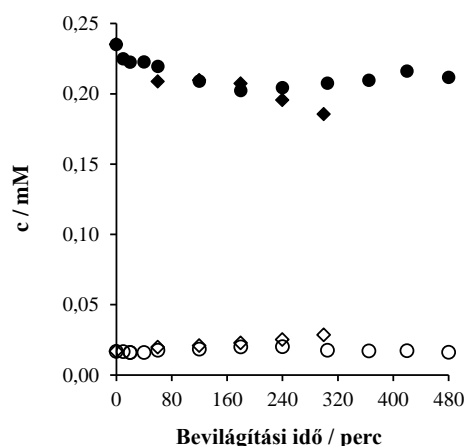
$c(H_2Q)_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, levegő/O₂ = $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$

6. táblázat: Kezdeti csökkenési sebességek a H₂Q fotolitikus kísérletei során.

	H ₂ Q (HPLC) [mM min ⁻¹]	TOC [mg dm ⁻³ min ⁻¹]
H ₂ Q+Ar+UV	-	-
H ₂ Q+levegő+UV	180. percig: 2,33×10 ⁻⁴	-
H ₂ Q+O ₂ +UV	120. percig: 2,03×10 ⁻³	-

A meghatározás hibája: ± 5 %.

Fotolízis során a levegővel kevertetett rendszerben a H₂Q koncentrációja a kísérlet elején, a sötétben (bevilágítás nélkül) meghatározott oxidációnak megfelelő mértékben csökkent (28. ábra). Ezzel párhuzamosan ugyan a benzokinon koncentrációja nőtt, de az oxidációnál meghatározotthoz képest kisebb mértékben (28. ábra). Ez az eredmény azt sugallja, hogy a H₂Q termikus oxidációjakor keletkező, valamint már a kiinduláskor az oldatban lévő 6 % BQ a bevilágítás során átalakul.



28. ábra: H₂Q-nal levegőben végzett kísérlet során bekövetkező koncentrációváltozások (HPLC).

H₂Q koncentráció: ◆ – sötétben ● – UV
 BQ koncentráció: ◇ – sötétben ○ – UV
 $c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, levegő = $10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$

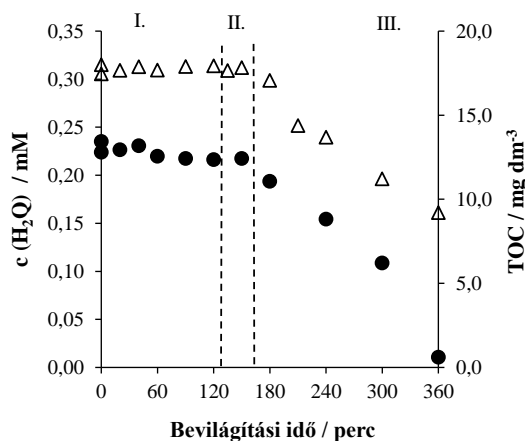
A H₂Q+levegő+UV és H₂Q+O₂+UV bevilágítások során több lassú folyamat verseng egymással. *1,4-Hidrokinont fogyasztó reakciók*: elsődlegesen a vegyület termikus oxidációja (42. egyenlet), de a folyamat során képződő hidrogén-peroxid általi oxidációját (61. egyenlet) is figyelembe kell venni. *BQ fogyasztó reakciók*: a BQ oxidációja a H₂Q termikus oxidációjakor keletkező H₂O₂-dal (60. egyenlet) és a BQ fotolitikus átalakulása. Ezek közül a meghatározóak a H₂Q termikus oxidációja és

a BQ fotolízise. A BQ gerjesztésekor keletkező triplett állapotú részecskék víz addíciójával 1,2,4,-THB keletkezik (46. egyenlet) [171], ami a feleslegben lévő BQ-nal tovább reagál és 2-HO-BQ-ná, valamint H₂Q-ná alakul (43. egyenlet) [169]. A hidroxileződött köztitermékek jelenlétét bizonyítja a minták abszorbanciájának növekedése a látható tartományban (23. melléklet). A H₂Q+levegő+UV bevilágításnál 180 perc alatt, míg a H₂Q+O₂+UV kísérletnél 120 perc alatt halmozódott fel megfelelő mennyiségű 1,2,4,-THB ahhoz, hogy a H₂Q oxidációja és a BQ fotolízise közötti egyensúly eltolódjon. Ezt követően a H₂Q koncentrációja (27. ábra) az 1,2,4,-THB és a BQ közötti reakció miatt (43. egyenlet) nőtt. A reakció során 2-HO-BQ is keletkezik, ami veszteséget okoz (kb. 8 %) a H₂Q koncentrációjának mérlegében, s ez okozza a szerves széntartalom változása nélküli összkoncentráció (BQ+H₂Q) csökkenését.

5.2.3.2. 1,4-Hidrokinon fotokatalitikus átalakukása

A H₂Q fotokatalitikus átalakulását az előkísérletekhez hasonlóan anoxikus és különböző O₂ koncentrációjú körülmények között is vizsgáltam.

Az argon atmoszférában végzett kísérletet több lépésben valósítottam meg. A bevilágítás első 120 percében – oxigénmentes szakasz – argonnal kevertetem a szuszpenziót (29. ábra: I.), ekkor a H₂Q 5 %-a adszorbeálódott a katalizátor felületén, de más változást nem tapasztaltam. A 120 perces mintavételt követően a fényforrást lekapcsoltam, levegőre cseréltem az áramoltatott gázt, a szuszpenziót a 150. percig így kevertetem (29. ábra: II.). Ez idő alatt a minták fényelnyelési színekében a BQ-ra jellemző 246 nm-en az abszorbancia kis mértékben növekedett (24. melléklet), ami a korábbi eredmények alapján a H₂Q oxidációjára utal. A lejátszódó változás azonban olyan kismértékű, hogy más analitikai módszerrel (HPLC, emissziós színekép) nem volt kimutatható. A harmadik lépésben a LED visszakapcsolását követően a H₂Q koncentrációjával párhuzamosan a teljes szerves széntartalom is csökkent (29. ábra: III., 7. táblázat). A szuszpenzió a kísérlet végéig szintelen maradt.



29. ábra: A TiO₂+Ar+UV kísérlet során a H₂Q koncentráció és a TOC-tartalom változása.

● – c(H₂Q) Δ - TOC

$$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ Ar} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}, c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$$

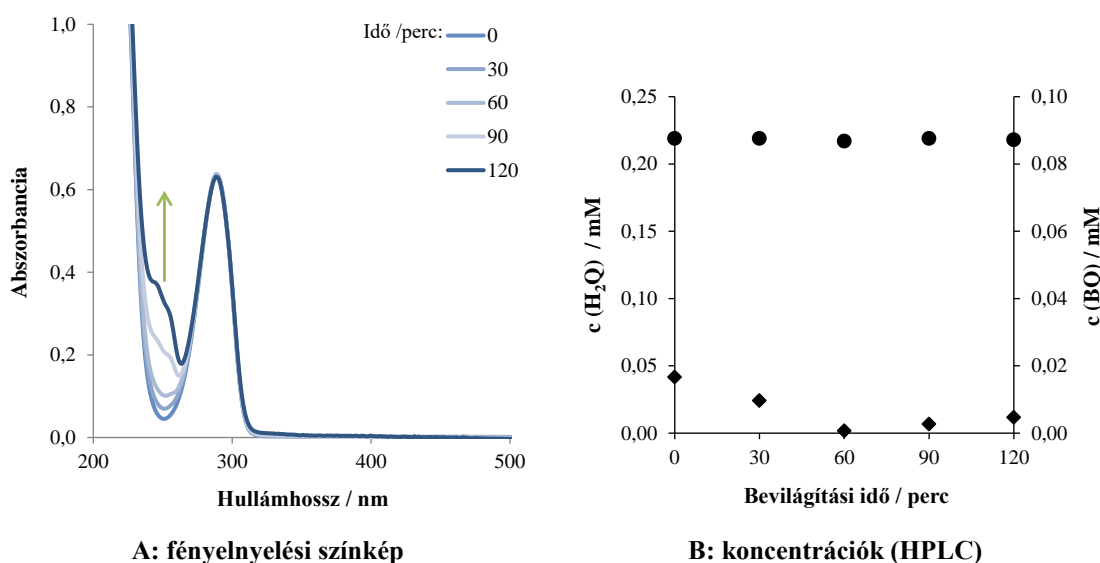
Ahhoz, hogy a szerves széntartalom csökkenjen meg kell történnie az aromás gyűrű felnyílásának, majd az így keletkezett szénlánc töredezésének. A gyűrű felnyílásához vezető reakció nem következett be se az oxidáció (sötétben), se az UV fotolízis (anoxikus és oxikus) hatására, és az anoxikus fotokatalízis során sem. Csak abban az esetben játszódtott le, ha az oldott O₂-ből fotokatalitikus folyamatokban keletkező aktív részecskékkel reagált a hidrokinon. Ez összhangban van a BQ-os vizsgálatoknál tett korábbi megfigyelésekkel is, ahol a BQ redukciójával keletkezett H₂Q degradációja csak oxigén jelenlétében végrehajtott fotokatalízis során következett be (25. ábra, 5. táblázat).

Annak érdekében, hogy azonosítani tudjuk a H₂Q mineralizációjáért felelős aktív részecskét, több dolgot is figyelembe kell vennünk. A félvezető katalizátor gerjesztésekor keletkező elektronok és lyukak reagálhatnak közvetlenül, illetve aktív gyökökké alakulva közvetve is a H₂Q-nal. Argon atmoszférában, anoxikus körülmények között e⁻-ok és lyukak képződnek, valamint – amennyiben van a rendszerben az O₂ helyett más megfelelő elektronakceptor vegyület, ami megakadályozza a töltések rekombinációját – hidroxilgyökök (a víz és a lyukak reakciójában, 5. egyenlet). A H₂Q+TiO₂+Ar+UV kísérlet első 120 percében a H₂Q koncentrációja nem változott, ez azt jelenti, hogy a H₂Q nem hatékony elektronakceptor. Elektronakceptor hiányában kicsi a valószínűsége a hidroxilgyökök képződésének, ezért a H₂Q+TiO₂+Ar+UV kísérlet eredménye alapján még nem zárható ki reakciójuk a H₂Q-nal.

Nakarada és munkatársai számításhoz kémiai módszerrel vizsgálták az 1,4-hidrokinon reakcióját hidroxil- és hidroperoxilgyökökkel gázfázisban víz molekulák jelenlétében [204]. Eredményeik alapján mind a két gyök a H₂Q hidroxil-csoportjával hidrogén

absztrakción keresztül reagál, mely során egyszerre vonnak el egy protont és egy elektront. *Chakraborty és Biswas* azonos következtetésre jutottak egy hasonló – daidzen ($C_{15}H_{10}O_4$) $\cdot OH$ gyökökkel – reakció tanulmányozásakor [205]. Megállapították, hogy a folyamat során keletkező daidzen gyökök elektron delokalizációval, az oldószerrel kialakított hidrogénkötéseken keresztül stabilizálódnak. A H_2Q esetében valószínűleg ehhez hasonlóan szemikinonyok (pK= 4) keletkeznek, melyek savas körülmények között BQ-ná és H_2Q -ná diszproporcionálódnak (40. és 41. egyenletek).

A hidrokinon hidroxilgyökökkel való reakciókészségének ellenőrzésére szonolízis vizsgálatokat végeztem. A minták fényelnyelése a 240 és 260 nm közötti tartományban fokozatosan nőtt, míg a hidrokinonra jellemző hullámhosszon (288 nm) nem változott (30. ábra/A). Ultrahangozás hatására az 1,4-hidrokinon koncentrációja nem változott, míg az oldatban kiinduláskor megtalálható BQ koncentrációja csökkent. Valószínűleg a BQ az ultrahang hatására képződő $\cdot OH$ gyökökkel reagált, miközben különböző hidroxilált-köztitermékek keletkeztek (pl. 2-HO-BQ, $\lambda_{max}= 256$ nm [169]). Ezzel jó összhangban van az az irodalmi tény is, hogy a benzolgyűrű hidroxileződése orto és para helyzetben kedvezményezett [206].



30. ábra: A H_2Q szonolízisének hatására (80kHz) bekövetkező változások.

● – $c(H_2Q)$ ◆ – $c(BQ)$

$c(H_2Q)_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$

A H_2Q mennyiségének csökkenését okozó lehetséges folyamatok: termikus oxidáció, és a szonolízis során keletkező gyökökkel ($\cdot O$ (M5. egyenlet), $\cdot OH$) lejátszódó reakciók. További lehetőség a H_2Q közvetett oxidációja a $\cdot OH$ gyökök kombinációjából (7. egyenlet) vagy a H_2Q termikus oxidációjából (42. egyenlet) származó H_2O_2 által.

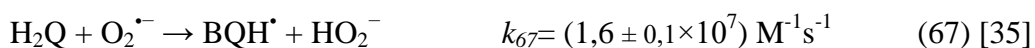
A folyadékkromatográfiás meghatározás alapján azonban nem változott a H₂Q koncentrációja. Ez meglepő, hiszen a szakirodalom alapján (*pH*= 6-7 körülmények között) a [•]OH gyökök 2,1×10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ sebességgel reagálnak a H₂Q-nal [115], míg a BQ-nal kevésbé gyorsan, 6,6×10⁹ M⁻¹s⁻¹ (*pH*= 6,2) sebességgel (37. egyenlet) [165]. Ráadásul a BQ kiindulási koncentrációja egy nagyságrenddel kisebb, mint a H₂Q-é. Ebből arra következtethetünk, hogy a fentebb felsorolt, 1,4-hidrokinont fogyasztó reakciók, ha nem is teljesen kizárhatóak, de valószínűleg nem meghatározóak.

Oldott oxigén jelenlétében a félvezető katalizátorok gerjesztésekor egyéb oxigén tartalmú részecskék képződhetnek: O₂^{•-} (8. egyenlet) és szinglett oxigén (O(¹Δg)) (13. és 66. egyenletek). Az alkalmazott fotokatalitikus kísérleti körülmények között a O(¹Δg) csak O₂^{•-}-ből keletkezhet, és TiO₂ szuszpenziókban (*pH*= 2-13 tartományban 2 μs körüli [153,207]) élettartama is sokkal rövidebb, mint a szuperoxid-gyökanioné (51 s [151]).



A H₂Q+TiO₂+Ar+UV kísérlet III. fázisának (amikor levegőre cseréltem az argont) és az ultrahangos kísérletek eredményei alapján levonhatjuk a következtetést, hogy a H₂Q degradációja egyértelműen csak az O₂ jelenlétében keletkező aktív gyökök, legnagyobb valószínűséggel a O₂^{•-}-nal való reakcióban történik meg.

Rao és munkatársai impulzus radiolízissel állítottak elő O₂^{•-}-okat és vizsgálták redoxpotenciálját különböző vegyületek alkalmazásával. Megállapították, hogy a szuperoxid-gyökanionok redukálhatóak H₂Q-nal, a reakció során szemikonongyökök, valamint H₂O₂ keletkezik (67. egyenlet).

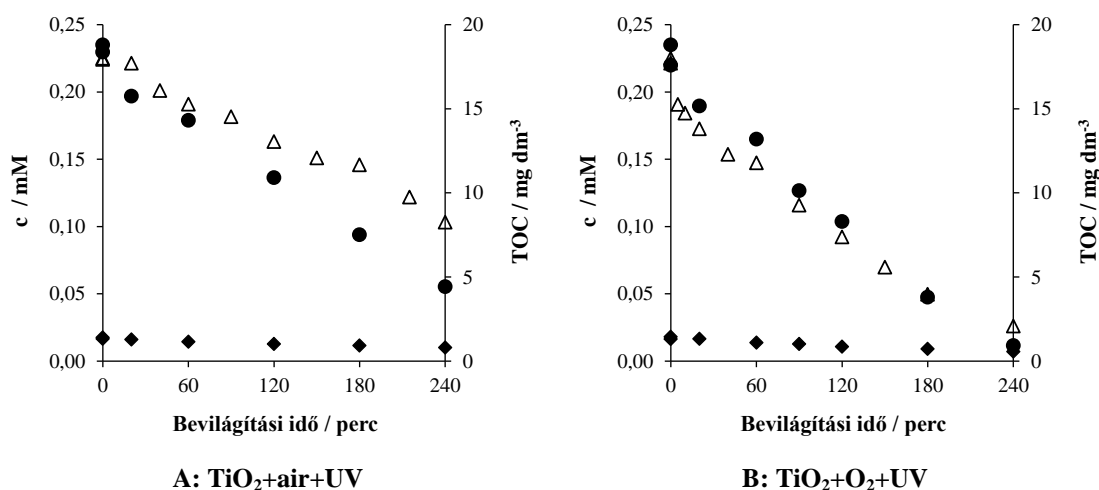


Fotokatalízis esetén azonban valószínűleg az így keletkezett BQH[•]-ök nem a korábban ismertett reakciókban (40. és 41. egyenletek) reagálnak tovább, hanem a nagy koncentrációban jelen lévő O₂^{•-}-ok és [•]OH-ök segítségével végbe megy a H₂Q teljes mineralizációja.

Levegő és O₂ atmoszférában is elvégezve a kísérletet az oldott oxigén koncentrációjától függően eltérő mértékű, de azonos tendenciájú változásokat figyeltem meg. A minták abszorpciós színekében (H₂Q+TiO₂+levegő+UV (25. melléklet/A), H₂Q+TiO₂+O₂+UV (25. melléklet/B)) 5 perces bevilágítást követően 240 és 260 nm között egy új elnyelési sáv jelent meg. Valószínűleg a katalizátor gerjesztését követően képződő [•]OH gyökök (kisebb valószínűséggel H₂O₂) és a jelenlévő BQ reakciójában

különböző hidroxilált köztitermékek (pl. 2-HO-BQ) keletkeztek, hasonlóan a szonolízis kísérletnél tapasztaltakhoz. A bevilágítást folytatva az abszorbancia a 240-260 nm-es tartományban a H₂Q-ra jellemző 288 nm-es sávval együtt csökkent, azaz a 2-HO-BQ (és a többi hidroxi-izomer) is degradálódott. A továbbiakban egyéb fényelnyeléssel rendelkező intermedier nem keletkezett.

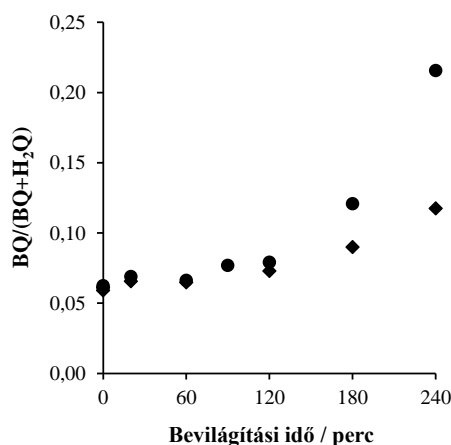
Sobczynskiék eredményeihez hasonlóan a levegős vizsgálat során a H₂Q és a BQ koncentrációja párhuzamosan csökkent (31. ábra/A) [60]. Az általuk tapasztaltakkal ellentétben, azonban a $\frac{BQ}{BQ+H_2Q}$ arány nem maradt állandó, hanem 120 percig lassan, azt követően gyorsabban nőtt (32. ábra). Ez az eredmény nem meglepő, ha figyelembe vesszük az egyes reakciók sebességi együtthatóit és a komponensek koncentrációját. A BQ koncentrációját csökkentheti fotolitikus átalakulása, redukciója (akár a fotoindukált elektronok, akár a szuperoxid-gyökionok által), valamint a hidroxilgyökök támadása. A BQ elektron befogása kevésbé valószínű, mivel a kísérlet elején a hidrokinon oldatában „szennyezőként” jelenlévő BQ (6 %, $\sim 1,5 \times 10^{-5}$ M) koncentrációja nem elég magas ahhoz, hogy hatékonyan versengjen az oldott O₂-nel (levegő atmoszféra: $2,8 \times 10^{-4}$ M, O₂ atmoszféra: $1,3 \times 10^{-3}$ M 20°C-on). A kísérlet elején a $\frac{BQ}{BQ+H_2Q}$ arány lassú növekedését okozhatja, hogy a O₂⁻-ok több folyamatban is részt vehetnek. Egyrészt redukálhatják a BQ-t, másrészt okozhatják a H₂Q degradációját is. A 120. percet követően valószínűleg a BQ O₂⁻-ok általi redukciója visszaszorul és a H₂Q mineralizációja felgyorsul.



31. ábra: TiO₂+levegő+UV és TiO₂+O₂+UV kísérletek során mért koncentrációváltozások.

● – c (H₂Q) ♦ – c (BQ) Δ - TOC
 $c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{air}/\text{O}_2 = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$

A 120. perc után a levegővel kevertetett rendszerhez képest O_2 atmoszférában a $\frac{BQ}{BQ+H_2Q}$ arány nagyobb mértékben növekedett (32. ábra). Ennek oka, hogy a nagyobb oldott O_2 koncentráció ($1,3 \times 10^{-3}$ M $20^\circ C$ -on) következtében megnőtt a $O_2^{\cdot-}$ -ok mennyisége, ami még hatékonyabbá tette a H_2Q mineralizációját.



32. ábra: A $\frac{BQ}{BQ+H_2Q}$ arány változása a bevilágítási idő függvényében.

◆ – TiO₂+levegő+UV ● – TiO₂+O₂+UV

A H_2Q +TiO₂+levegő+UV bevilágítás végére (4 óra) a kiindulási H_2Q mennyiség 76 %-a alakult át, de a reakcióelegy TOC-tartalma csak 54 %-kal csökkent (31. ábra/A), ami köztitermékek képződését valószínűsíti. A mért szerves széntartalomtól kivonva a folyadékkromatográfiás analízissel meghatározott aktuális H_2Q és BQ koncentrációkhoz tartozó széntartalmat, megkapjuk a szerves szént tartalmazó egyéb köztitermékek mennyiségét. Számításaim alapján a H_2Q +TiO₂+levegő+UV kísérlet során az intermedierek viszonylag gyors átalakulása miatt csak 120 perc alatt halmozódott fel kimutatható mennyiségű ($TOC_{intermedierek} = 2-2,5$ mg dm⁻³) köztitermék (26. melléklet). Valószínűleg különböző alifás vegyületek képződnek: pl. hangyasav és ecetsav [175], oxálsav [76], illetve maleinsav [157]. A H_2Q +TiO₂+O₂+UV kísérlet 240 perce alatt a hidrokinon koncentrációja 95 %-kal, a teljes szerves széntartalom 93 %-kal csökkent (31. ábra/B), széntartalmú intermedierek nem képződtek (26. melléklet). Ezen eredmények is azt mutatják, hogy a magasabb oldott oxigén koncentrációnak köszönhetően a nagyobb mennyiségben keletkező oxidatív gyökök a kiindulási vegyület gyors mineralizációját eredményezik. Elképzelhető, hogy a katalizátor gerjesztésekor képződő oxidatív gyökök hatására a széntartalmú köztitermékekből peroxilgyökök vagy különböző szénközpontú gyökök (pl. peroxil- és alkoxilgyökök) keletkezhetnek, melyek

hozzájárulhatnak a H₂Q degradációjához. A szénközpontú gyökök reaktivitása azonban semleges és savas közegben igen alacsony ($< 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), kedvezőbb körülmények között ($pH = 11-12$) is jellemzően csak a HQ^- (hidrokinon-monoanion) hidroxil-csoportját támadják meg ($\sim 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [208].

Az oldatok átlagos kiindulási pH -ja 5,5 volt, ami körülbelül 0,4-del csökkent mindkét esetben a 30 perces adszorpció alatt. Valószínűleg az alkalmazott Degussa P25 katalizátor előállításakor a TiCl_4 magas hőmérsékletű hidrolízisekor keletkező, majd a tisztítást követően is a katalizátor felületén maradó HCl deszorbeálódik, és módosítja a reakcióelegy pH -ját. A bevilágítás alatt a pH tovább csökkent: levegővel kevertetett szuszpenzióban 0,63-dal, míg O_2 jelenlétében 0,44-dal (27. melléklet), ami igazolja a savas karakterű alifás vegyületek képződését.

A $\text{H}_2\text{Q} + \text{TiO}_2 + \text{Ar} + \text{UV}$ és $\text{H}_2\text{Q} + \text{TiO}_2 + \text{levegő} + \text{UV}$ kísérletek kezdeti csökkenési sebességei (7. táblázat) jó összhangban állnak a BQ redukciójával képződött H_2Q bomlási sebességeivel (5. táblázat).

7. táblázat: Kezdeti csökkenési sebességek fotokatalízis során.

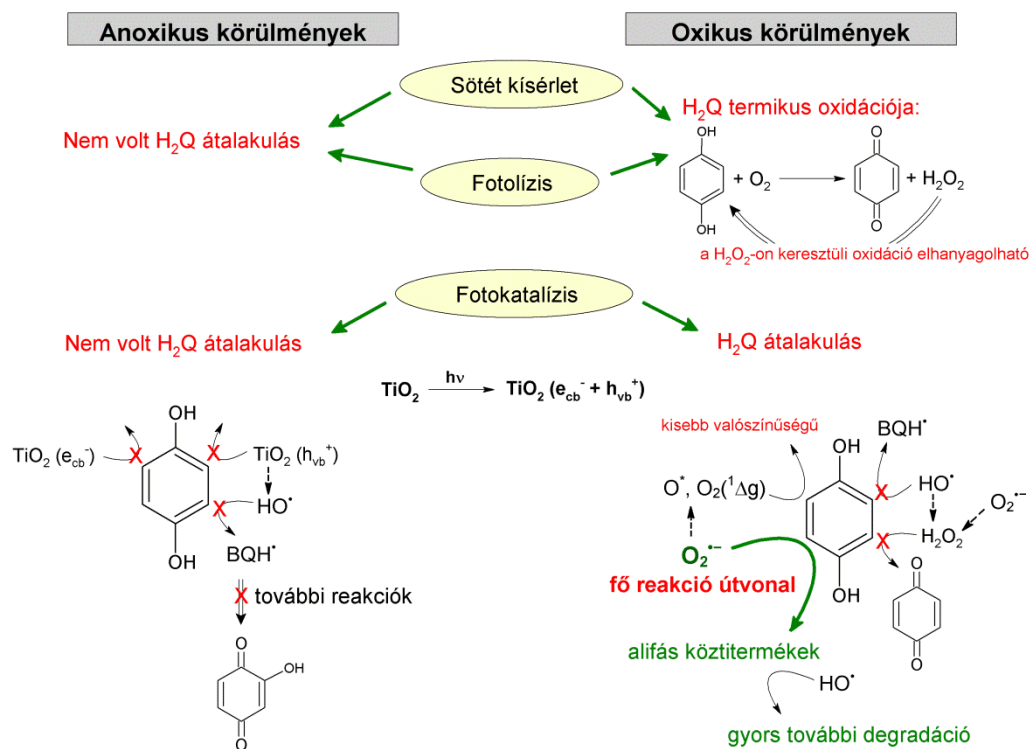
	H₂Q (HPLC) [mM min⁻¹]	TOC [mg dm⁻³ min⁻¹]
H₂Q+TiO₂+Ar+UV 150 percig	-	-
H₂Q+TiO₂+Ar+UV 150. perc után + levegő	$7,60 \times 10^{-4}$	$8,05 \times 10^{-2}$
H₂Q+TiO₂+levegő+UV	$8,23 \times 10^{-4}$	$3,85 \times 10^{-2}$
H₂Q+TiO₂+O₂+UV	$1,13 \times 10^{-3}$	$7,9 \times 10^{-2}$

A meghatározás hibája: $\pm 5 \%$.

Ha az áramoltatott gázt levegőről oxigénre változtatjuk, akkor az oldott O_2 koncentrációja (levegő atmoszféra: $2,8 \times 10^{-4} \text{ M}$, O_2 atmoszféra: $1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$ 20 °C-on) közel ötszörösére, míg a H_2Q átalakulási sebessége csak körülbelül másfélszeresére, a szerves széntartalom csökkenési sebessége pedig kétszeresére nő (7. táblázat). Ennek oka, hogy a H_2Q átalakulásán kívül a képződő köztitermékek mineralizációja is kifejezetten gyors, melyben az egyéb gyökök (főleg HO^\bullet) mellett valószínűleg jelentős mennyiségű szuperoxid-gyökanion vesz részt (esetleg alakul át más reaktív részecskévé).

A bemutatott eredmények bizonyítják (33. ábra), hogy a hidrokinon átalakulása függ a $\text{O}_2^{\bullet-}$ -ok koncentrációjától. A módszer alkalmas lehet különböző katalizátorok

$O_2^{\cdot-}$ -képző hatékonyságának összehasonlítására azonos körülmények között. A H_2Q 254 nm-en való besugározásakor szolvatált e^- -ok és BQ keletkezik [168]. A fotolízis elkerülése érdekében, ezért nagyobb hullámhosszúságú tartományban sugárzó fényforrást javasolt használni a kísérletekhez.



33. ábra: A H_2Q termikus és fotokémiai folyamatai az alkalmazott kísérleti körülmények között.

Sobczynski és munkatársaihoz hasonlóan mi is lineáris változást tapasztaltunk, a H_2Q degradációja elsőrendű kinetikát mutatott [175]. Valószínűleg az eltérő reaktor kialakítás, katalizátor, fényforrás és levegőáram alkalmazása miatt mértünk eredményeikhez képest nagyobb H_2Q kezdeti csökkenési sebességet ($1,5 \times 10^{-8} M s^{-1}$, 7. táblázat). Három óra kezelést követően az általuk tapasztalt TOC-változás is csak 14 %-os volt, a mi 35 %-os értékünkkel szemben [175], azaz a mi esetünkben mind a H_2Q bomlása, mind a keletkező köztitermékek mineralizációja gyorsabb volt. *Rincón és munkatársai* ivóvíz fertőtlenítés lehetőségét, *E. coli* baktériumok eltávolítását vizsgálták fertőtlenítési melléktermékek (pirokacethin, rezorcin, 1,4-hidrokinon) jelenlétében heterogén fotokatalízissel [209]. A H_2Q ($2 \times 10^{-3} M$) fotokatalitikus degradációját baktériumok hozzáadása nélkül is tanulmányozták. Katalizátorként Degussa P25 TiO_2 -ot használtak $1 g dm^{-3}$ koncentrációban, pH -beállítást nem alkalmaztak. A fényforrás egy Hanau Suntest (AM1) napfényszimulátor volt ($80 mW cm^{-2}$), sugárzási tartományának csupán 0,5 %-a esett az UV-C ($\lambda < 300 nm$) és 7 %-a az UV-B ($\lambda = 300-400 nm$)

tartományba. A levegő atmoszférában meghatározott kezdeti H₂Q csökkenési sebesség az esetükben $8,33 \times 10^{-4}$ mM min⁻¹ volt.

Eredményeimet alátámasztják *Arana és munkatársai* tapasztalatai is, akik Cu-TiO₂ módosított félvezető katalizátorokon vizsgálták dihidroxi-benzolok adszorpcióját és fotodegradációját [206]. Megállapították, hogy a hidrokinon hidroxifenolát-monodentát kötással kapcsolódik a módosítatlan TiO₂ katalizátor felületéhez. Kísérleteik során 60 W-os UV lámpát alkalmaztak (sugárzási hullámhosszúság tartományt nem adtak meg), a 250 cm³-es reaktorba gáz bevezetés nem történt. A bevilágítás első 20 percében a H₂Q fogyása 20 mg dm⁻³ volt, azonban ezután már lényegesen nem változott. Saját eredményeim alapján ennek valószínűleg az az oka, hogy az oldott O₂ elfogyott. Tapasztalataik szerint a rézzel módosított katalizátor hatékonyabban bontotta a hidrokinont, amennyiben H₂O₂-ot adagoltak a szuszpenzióhoz [206]. A reakció során O₂⁻-ok is keletkeznek (68. egyenlet).



Emisszió vizsgálat alapján *Hobbs és munkatársai* is a szuperoxid-gyökionok teljes kioltását figyelték meg biológiai mintákban H₂Q hozzáadásakor [210].

5.2.3.3. H₂Q koncentrációjának meghatározása emissziós mérés alapján

A vizsgálatok során a H₂Q koncentrációját emissziós mérések alapján is meghatároztam. A mintákat *Józsa és munkatársaihoz* [193,197] hasonlóan tízszeresére hígítottam, hogy elkerüljem a $7,5 \times 10^{-5}$ M koncentráció felett megfigyelt önabszorpciót (28. melléklet). A kidolgozandó módszer szempontjából fontos a H₂Q meghatározás ezen egyszerűbb formája is, ezért célul tűztem ki pontosságának ellenőrzését.

Fotolízis esetén a minták emissziójából számított H₂Q koncentrációk első ránézésre jó egyezést mutatnak a folyadékkromatográfiás analízis eredményeivel (29. melléklet). A kezdeti csökkenési sebességeket összehasonlítva (8. táblázat) azonban jól látszik a különbség a két meghatározási módszer között.

8. táblázat: Kezdeti csökkenési sebességek a H₂Q fotolitikus kísérletei során.

	HPLC alapján [mM min ⁻¹]	Emisszió alapján [mM min ⁻¹]
H ₂ Q+Ar+UV	-	-
H ₂ Q+levegő+UV	180. percig: $2,33 \times 10^{-4}$	180. percig: $1,54 \times 10^{-4}$
H ₂ Q+O ₂ +UV	120. percig: $2,03 \times 10^{-3}$	120. percig: $1,32 \times 10^{-3}$

A meghatározás hibája: ± 5 %.

A H₂Q koncentrációja az emissziós mérések alapján a H₂Q+levegő+UV kísérlet során az első 20 percben növekedő tendenciát mutatott, a H₂Q+O₂+UV vizsgálat esetén közel állandó maradt (29. melléklet). Ezzel szemben a folyadékkromatográfiás meghatározás alapján már a bevilágítás elejétől kezdve mind a két esetben csökkent (29. melléklet). Ez az eltérés valószínűleg a két analitikai módszer alapvető különbségével magyarázható. Míg az emissziós mérés esetén az oldatban található egyéb emittáló köztitermékek hozzájárulását is mérjük, addig a HPLC mérés során a kromatográfiás elválasztásnak köszönhetően a H₂Q koncentrációja önmagában határozható meg. A tapasztalt eltérést okozó, emisszióval rendelkező intermediereket nem tudtuk azonosítani.

Fotokatalízis alkalmazásakor a HPLC analízis és az emissziós intenzitások alapján meghatározott H₂Q koncentrációk jó egyezést mutattak (30. melléklet és 9. táblázat).

9. táblázat: A H₂Q koncentrációjának kezdeti csökkenési sebességei fotokatalízis során.

	HPLC alapján [mM min ⁻¹]	Emisszió alapján [mM min ⁻¹]
H₂Q+TiO₂+Ar+UV	150. perctől: 7,60×10 ⁻⁴	150. perctől: 7,04×10 ⁻⁴
H₂Q+TiO₂+levegő+UV	8,23×10 ⁻⁴	8,23×10 ⁻⁴
H₂Q+TiO₂+O₂+UV	1,13×10 ⁻³	1,04×10 ⁻³

A meghatározás hibája: ± 5 %.

Fotokatalitikus körülmények között hidroxileződött köztitermékek képződését nem tudtuk kimutatni. Az egyéb alifás intermedierek is elhanyagolható mennyiségben keletkeztek, valamint degradációjuk közel azonnali volt. Ennek ellenére, amennyiben egyéb emittáló köztitermékek képződnek az emissziós meghatározás pontossága csökkenhet. Módosított katalizátorok összehasonlító vizsgálatakor, az esetlegesen képződő intermedierek nyomonkövetéséhez érdemes a minták fényelnyelését is rögzíteni. Összességében azonban megállapítható, hogy a H₂Q koncentrációjának változása megfelelő pontossággal megadható fluoreszcenciás méréssel.

6. Összefoglalás

Doktori kutatásom eredményei két részre tagolódnak.

Először korábbi munkámat folytatva, 4-hidroxi-benzolszulfonsav modellvegyülettel vizsgáltam, hogyan növelhető tovább a heterogén fotokatalízis hatékonysága, ha a levegő+Ag-TiO₂+UV módszert ózonizációval kombináljuk. Az új eljárást kétféle módon tanulmányoztam: szakaszos (I. fázisban levegő+Ag-TiO₂+UV, II. fázisban a levegőt ózonra cserélve), valamint szimultán (O₃+Ag-TiO₂+UV)) kivitelezésben. Kutatócsoportunk korábbi eredményei alapján a modellvegyület degradációjának első lépése a hidroxileződés, a gyűrű felnyílása csak ezt követően, oxigén jelenlétében képződő aktív gyökökön keresztül történik meg. A szakaszos módszer I. fázisában a 4-HBS gyors átalakulását követően a II. fázisban a képződött köztitermékek hatékony degradációja is megvalósult. A szimultán eljárás esetében már a kísérlet elejétől kezdve mind a kiindulási anyag, mind az intermedierek mineralizációja gyors volt. Mind a két esetben jelentős hatékonyság javulást tapasztaltam az egyedi eljárásokhoz képest, de energia felhasználás és időtakarékoság szempontjából a szimultán kivitelezés bizonyult kedvezőbbnek. A megfigyelt növekedés oka valószínűleg több tényező összessége. Az ózon gyökös bomlását az alkalmazott savas pH-értéken (pH= 5,6-2,7) elősegíti az Ag-TiO₂ katalizátor, valamint a katalizátor felületére leválasztott ezüst javítja az elektronok csapdázódását. A TiO₂ felületén adszorbeálódott ózon (oxigénhez képesti) nagyobb elektronaffinitása miatt hatékonyabbá válik az elektron befogása (28. egyenlet) is, és a képződő ózonidgyökök reakcióiban további nagy mennyiségű aktív oxigéntartalmú részecskék keletkeznek ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$), melyek mind a hidroxileződési, mind pedig a gyűrűfelnyílási folyamatokat meggyorsítják. A hidroxilgyökök degradációban betöltött kitüntetett szerepe miatt, kumarin gyökbefogóval meghatároztam képződési sebességüket az alkalmazott különböző kísérleti körülmények között. Megállapítottam, hogy a gyökbefogót és a mért 7-hidroxi-származékot (valószínűleg a többi hidroxikumarint is) az ózon képes közvetlenül oxidálni, ezért a módszer csak abban az esetben alkalmazható O₃ jelenlétében, ha azonos kísérleti körülmények között végzünk összehasonlítást. A kumarinos vizsgálatok eredményei jó egyezést mutattak a modellvegyület esetében tapasztaltakkal. Az O₃+Ag-TiO₂+UV módszer esetében a kumarin hidroxileződése és degradációja is gyors volt. A folyamatok értelmezésekor figyelembe kell vennünk az ezüst ózon általi oxidációját is (32-33. és 54. egyenletek), melynek következtében

csökken a katalizátor felületén a nemesfém koncentrációja és az oldatban rendelkezésre álló oldott O_3 mennyisége. Eredményeim azonban azt igazolják, hogy ezen hátrányos reakciók ellenére is, az $O_3+Ag-TiO_2+UV$ kombinált eljárás nagyobb hatékonyságú, mint a levegő+ $Ag-TiO_2+UV$ vagy az O_3+TiO_2+UV módszerek. A keletkezett Ag_2O és AgO a fotogenerált elektronok hatására könnyen redukálódnak és a nemesfém újból leválasztható a katalizátor felületére, ami jelentősebb hatékonyság romlás nélkül újra használható.

A 4-hidroxi-benzolszulfonsav modellvegyületnél tapasztaltak rámutattak, hogy a $O_2^{\cdot-}$ -nak is jelentős szerepe lehet egyes vegyületek degradációjában. Doktori munkám további részében ezért céлом egy új, egyszerű $O_2^{\cdot-}$ -ok meghatározására alkalmas módszer fejlesztése volt. A feladatra a szakirodalom áttekintése alapján az 1,4-benzokinont választottam. Bemutatott eredményeim azonban azt bizonyítják, hogy a BQ elsődlegesen a fotoindukált elektronokkal reagál, oxikus körülmények között az oldott oxigénnel verseng a gerjesztés során keletkező elektronokért. A BQ redukciós termékének, az 1,4-hidrokinon mineralizációjának kulcsfontosságú lépése a $O_2^{\cdot-}$ -ok támadása. A benzokinont kiindulási vegyületként alkalmazva anoxikus körülmények között, a H_2Q keletkezése a fotogenerált elektronok képződésével, míg oxikus atmoszférában a H_2Q koncentrációjának csökkenése a szuperoxid-gyökanionokéval arányos. A kidolgozott eljárás előnye, hogy az elektronok és a $O_2^{\cdot-}$ -ok meghatározásához is elegendő egy paramétert, a H_2Q koncentrációját mérnünk, valamint a folyadék- és gázkromatográfias eljárások helyett vagy mellett alkalmazhatunk gyors emissziós meghatározást is. További előny, hogy a meghatározást kétféle módon is kivitelezhetjük. Először argon atmoszférában ($TiO_2+Ar+UV$) bevilágíthatjuk a BQ-t egészen addig, amíg az összes át nem alakul H_2Q -ná, majd az áramoltatott gázt levegőre vagy O_2 -re cserélve mérhetjük a H_2Q degradációját. Másik megoldás, ha a két vegyületet külön kísérletekben használjuk: a BQ-t anoxikus, míg a H_2Q -t oxikus atmoszférában. A kidolgozott gyök meghatározási módszer más módszerekkel (pl. oldott oxigén koncentrációjának mérése [147]) együtt alkalmazva segíthetik a katalizátorok hatékonyságának korrekt megállapítását és összehasonlíthatóságát.

Gyökbefogó és meghatározási módszer választásakor természetesen figyelembe kell venni, hogy minden eljárásnak van hátránya, hibája. Érdeemes a kitűzött célnak megfelelő szelektivitású, érzékenységgű vegyületet, illetve eljárást választani.

A doktori értekezés tézisei

- I. A 4-hidroxi-benzolszulfonsav (4-HBS) heterogén fotokatalitikus mineralizációjának hatékonysága jelentősen növelhető, amennyiben katalizátorként Ag-TiO₂-ot alkalmazunk, és az eljárást ózonizációval kombináljuk.

Korábbi eredményeimet (lásd 2. fejezet, 2. oldal) kiegészítően vizsgáltam a heterogén fotokatalízis további fejlesztési lehetőségeit. Az új, kombinált eljárást kétféle módon hasonlítottam össze: **szakaszos** (az I. fázisban levegő+Ag-TiO₂+UV, majd a II. fázisban a levegő helyett ózon), illetve **szimultán** kivitelezésben (végig O₃+Ag-TiO₂+UV).

1. Az ezüstözött katalizátor ózonnal való együttes alkalmazása mind a kiindulási anyag átalakulását, mind a teljes mineralizációt meggyorsítja.
2. A szakaszos megvalósítás első fázisában (levegő+Ag-TiO₂+UV) csak a hidroxileződött-köztitermékek felhalmozódása gyors, degradációjuk nem. A második szakaszban (O₃+Ag-TiO₂+UV) a 4-HBS átalakulása még hatékonyabb és az intermedierek degradációja is gyors.
3. A szimultán eljárás (O₃+Ag-TiO₂+UV) alkalmazásakor a kísérlet elejétől gyors a 4-hidroxi-benzolszulfonsav átalakulása és ezzel párhuzamosan a képződött köztitermékek degradációja is.
4. A szakaszos (300 perc; 2,47 kW) és szimultán eljárást (210 perc; 1,84 kW) a befektetett idő és elektromos energia alapján összehasonlítva az utóbbi bizonyult kedvezőbbnek.

Vonatkozó fejezetek: 5.1.2–5.1.2.2.1 (42. oldal)

Zsilák Z.; Szabó-Bárdos E.; **Fónagy O.**; Horváth O.; Horváth K.; Hajós P.: Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation, *Catalysis Today.*, **2014** 230 55–60 10.1016/j.cattod.2013.10.039

Zsilák Z.; **Fónagy O.**; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.; Horváth K.; Hajós P.: Degradation of industrial surfactants by photocatalysis combined with ozonation, *Environmental Science and Pollution Research.*, **2014** 21(19)11126–11134 10.1007/s11356-014-2527-2

Fónagy O.; Hegedűs P.; Szabó-Bárdos E.; Dobrádi A.; Horváth O.: Improvement Possibilities of Heterogeneous Photocatalysis with the Aim of In-Field Use, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry.*, **2017** 45 (1) 37–48 10.1515/hjic-2017-0007

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.; Kiss G.: Application of ozonation and silveration for heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic surfactant, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2018** 366 152–161 10.1016/j.jphotochem.2018.04.054

II. A fotoredukcióval előállított Ag-TiO₂ stabilitása ózon jelenlétében csökken, a felületre leválasztott ezüst oxidálódik, és az oldatfázisba kerül. A folyamat visszafordítható: az ózont levegőre cserélve, UV sugárzás ($\lambda = 300\text{-}400\text{ nm}$) hatására a nemesfém újból leválasztható a katalizátor felületére. A módosított katalizátor több cikluson keresztül jelentősebb hatékonyságromlás nélkül használható.

1. Az O₃+UV+Ag-TiO₂ kísérletek során (modellvegyület nélkül és jelenlétében) a katalizátor „degradálódott”, ezüsttartalma közel 60 %-kal csökkent. Bevilágítás nélkül az ózon hatására gyakorlatilag az összes ezüst „leoldódott” a felületről.
2. Modellvegyület jelenlétében – a szakaszos és a szimultán eljárás esetében is – az ezüst oxidációja két részre osztható: egy kezdeti lassú és egy gyors fázisra. Valószínűleg amíg a modellvegyület képes „elvonni” az oxidatív gyököket nagy mennyiségben, addig azok nem a katalizátor felületén lévő ezüsttel reagálnak.

Vonatkozó fejezetek: 5.1.1 (41. oldal) és 5.1.2.3 (49. oldal)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.; Kiss G.: Application of ozonation and silveration for heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic surfactant, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2018** 366 152–161 10.1016/j.jphotochem.2018.04.054

III. Pontosítottam a kumarin hidroxilgyök-befogóként való alkalmazhatóságát ózon jelenlétében.

1. Kísérleti eredményeim alapján megállapítottam, hogy az ózon képes közvetlenül oxidálni mind a kumarint, mind a fluoreszcenciásan meghatározott 7-hidroxi-kumarint.
2. A módszer csak abban az esetben alkalmazható O₃ jelenlétében, ha szigorúan azonos kísérleti körülmények (ózon koncentráció, reaktor elrendezés, fényforrás stb.) között végzünk összehasonlítást.

Vonatkozó fejezetek: 5.1.2.4 (51. oldal)

Fónagy O.; Hegedűs P.; Szabó-Bárdos E.; Dobrádi A.; Horváth O.: Improvement Possibilities of Heterogeneous Photocatalysis with the Aim of In-Field Use, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry.*, **2017** 45 (1) 37–48 10.1515/hjic-2017-0007

IV. 1,4-Benzokinon (BQ) alkalmazásával új módszert dolgoztam ki a fotokatalizátor gerjesztésekor keletkező elektronok meghatározására.

1. Bizonyítottam, hogy anoxikus körülmények között a BQ a fotoindukált elektronokkal reagálva maradék nélkül 1,4-hidrokinonná (H_2Q) redukálódik, a H_2Q képződési sebessége arányos az elektronokéval.
2. Megállapítottam, hogy oxikus körülmények között a szakterületen a szuperoxid-gyökanionok mérésére versengő reakciókban alkalmazott 1,4-benzokinon a $O_2^{\cdot-}$ -ok mennyiségének csak felülbecslésére alkalmas, mivel az oldott oxigén koncentrációjától függően a BQ az elektronokkal és a $O_2^{\cdot-}$ -kal is reagálhat.
3. Különböző fotokatalizátorok elektronképző hatékonyságát anaerob körülmények között érdemes összehasonlítani.

Vonatkozó fejezetek: 5.2.2 (59. oldal)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.: 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2020** 407 113057 10.1016/j.jphotochem.2020.113057

V. Igazoltam, hogy az 1,4-hidrokinon csak oxikus fotokatalízis során mineralizálódik, a folyamatban a szuperoxid-gyökanionok kulcsfontosságú szerepet töltenek be. A vegyület $O_2^{\cdot-}$ -befogóként alkalmazható fotokatalitikus körülmények között.

1. Összehasonlítva a levegő és az oxigén atmoszférában végzett fotokatalitikus kísérletek eredményeit, megállapítottam, hogy a $O_2^{\cdot-}$ -képződés meghatározását levegővel kevertetett rendszerben érdemes végezni. Nagy oxigén koncentráció esetén egyrészt nem az összes O_2 alakul szuperoxid-gyökanionná. Másrészt a $O_2^{\cdot-}$ -ok megnövekedett mennyisége miatt nagyobb valószínűséggel játszódnak le egyéb mellékreakciók (pl. kombináció).
2. A H_2Q és a $O_2^{\cdot-}$ -ok reakciójában képződő köztitermékek degradációja közel azonnali, mineralizációjukban valószínűleg jelentős szerepet töltenek be a szabad $\cdot OH$ gyökök is.

Vonatkozó fejezetek: 5.2.3 (68. oldal)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.: 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2020** 407 113057 10.1016/j.jphotochem.2020.113057

VI. Rámutattam az 1,4-benzokinont és az 1,4-hidrokinont alkalmazó új eljárások előnyeire és hátrányaira.

1. Az új módszerek előnye, hogy az elektronok és a $O_2^{\cdot-}$ -ok meghatározásához is elegendő egy paramétert, a H_2Q koncentrációját mérnünk, melyre alkalmazhatunk gyors emissziós meghatározást is.
2. A kísérleteket kétféle módon is kivitelezhetjük. Először argon atmoszférában ($TiO_2+Ar+UV$) bevilágítjuk a BQ-t egészen addig, amíg az összes át nem alakul H_2Q -ná, majd az áramoltatott gázt levegőre cserélve mérjük a H_2Q degradációját. Másik megoldás, ha a két vegyületet külön kísérletekben használjuk: a BQ-t anoxikus, míg a H_2Q -t oxikus atmoszférában.
3. Kevésbé aktív katalizátorok használatakor összetettebb változásokat tapasztalhatunk a BQ-os meghatározáskor. Ennek oka, hogy ha nem keletkezik elegendő elektron, akkor a vegyület fotolitikus átalakulása lesz a domináns folyamat.

Vonatkozó fejezetek: 5.2.2 (59. oldal) és 5.2.3 (68. oldal)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.: 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2020** 407 113057
10.1016/j.jphotochem.2020.113057

Thesis points of the doctoral dissertation

I. The efficiency of the heterogeneous photocatalytic mineralization of 4-hydroxybenzenesulfonic acid (4-HBS) can be significantly enhanced by using Ag-TiO₂ as a catalyst combined with ozonation.

In order to complete my previous results (see Chapter 2., page 2.), further possibilities for development of heterogeneous photocatalysis were investigated. For comparison, the new combined procedure was realized in two ways: **consecutive** (in the 1st stage of the experiment air+Ag-TiO₂+UV, while in the 2nd stage the air stream was led through an ozone generator) and **simultaneous** (O₃+Ag-TiO₂+UV) method.

1. The combined use of the silver-modified catalyst with ozone accelerates both the conversion of the starting material and the total mineralization.
2. In the first phase of the consecutive implementation (air+Ag-TiO₂+UV), only the accumulation of the hydroxylated intermediates was fast, while their mineralization not. In the second phase (with O₃), the transformation of 4-HBS was even more efficient, and the degradation of the intermediates became rapid.
3. In the case of the simultaneous process (O₃+Ag-TiO₂+UV), both the conversion of 4-hydroxybenzenesulfonic acid and the mineralization of the formed intermediates were fast from the beginning of the experiment.
4. Comparing the consecutive (300 minutes; 2.47 kW) and simultaneous procedures (210 minutes; 1.84 kW), the latter proved to be more advantageous in terms of time and electricity invested into the process.

Relevant chapters: 5.1.2–5.1.2.2.1 (page 42)

Zsilák Z.; Szabó-Bárdos E.; **Fónagy O.**; Horváth O.; Horváth K.; Hajós P.: Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation, *Catalysis Today.*, **2014** 230 55–60 10.1016/j.cattod.2013.10.039

Zsilák Z.; **Fónagy O.**; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.; Horváth K.; Hajós P.: Degradation of industrial surfactants by photocatalysis combined with ozonation, *Environmental Science and Pollution Research.*, **2014** 21(19)11126–11134 10.1007/s11356-014-2527-2

Fónagy O.; Hegedűs P.; Szabó-Bárdos E.; Dobrádi A.; Horváth O.: Improvement Possibilities of Heterogeneous Photocatalysis with the Aim of In-Field Use, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry.*, **2017** 45 (1) 37–48 10.1515/hjic-2017-0007

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.; Kiss G.: Application of ozonation and silveration for heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic surfactant, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2018** 366 152–161 10.1016/j.jphotochem.2018.04.054

II. The stability of the Ag-TiO₂ catalyst prepared by photoreduction decreases in the presence of ozone; the silver deposited on the surface is oxidized and dissolved into the solution phase. The process is reversible: replacing ozone with air, upon UV irradiation ($\lambda = 300\text{-}400\text{ nm}$), the noble metal is deposited again onto the surface of the catalyst. The modified catalyst can be used for several cycles without significant loss of efficiency.

1. During the O₃+UV+Ag-TiO₂ experiments (without and in the presence of the model compound), the catalyst „degraded”, its silver content decreased by almost 60 %. Without illumination, practically all the silver was removed from the surface due to its oxidation by ozone.
2. In the presence of 4-hydroxybenzenesulfonic acid – during both the consecutive and the simultaneous implementations – the „degradation” of the Ag-TiO₂ catalyst can be divided into two phases: a slow initial stage and a rapid second one. It is likely that as long as the model compound is able to scavenge most of the oxidative radicals, they are not able to react with the silver on the surface of the catalyst.

Relevant chapters: 5.1.1 (page 41) and 5.1.2.3 (page 49)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.; Kiss G.: Application of ozonation and silveration for heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic surfactant, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2018** 366 152–161 10.1016/j.jphotochem.2018.04.054

III. The applicability of coumarin as a hydroxyl radical scavenger was specified in the presence of ozone.

1. Based on my experimental results, it was pointed out that ozone could directly oxidize both coumarin and its 7-hydroxy derivative determined by fluorescence.
2. The method is applicable in the presence of O₃ only if comparisons are made under strictly identical experimental conditions (ozone concentration, reactor layout, light source, etc.).

Relevant chapters: 5.1.2.4 (page 51)

Fónagy O.; Hegedűs P.; Szabó-Bárdos E.; Dobrádi A.; Horváth O.: Improvement Possibilities of Heterogeneous Photocatalysis with the Aim of In-Field Use, *Hungarian Journal of Industry and Chemistry.*, **2017** 45 (1) 37–48 10.1515/hjic-2017-0007

IV. Using 1,4-benzoquinone (BQ), a new method was developed for the determination of photoinduced electrons generated during the excitation of a photocatalyst.

1. It was found that under anoxic conditions BQ reacts with photoinduced electrons and it is reduced into 1,4-hydroquinone (H₂Q) without residue. The rate of H₂Q formation is proportional to that of electrons.
2. It was concluded that BQ – often used in competition-based experiments – is only suitable for overestimation of superoxide radicals because, depending on the concentration of dissolved oxygen, BQ can react with both electrons and O₂^{•-} radicals.
3. The comparison of electron-forming efficiencies of different photocatalysts should be carried out under anoxic circumstances.

Relevant chapters: 5.2.2 (page 59)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.: 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2020** 407 113057 10.1016/j.jphotochem.2020.113057

V. It was proved that 1,4-hydroquinone is mineralized only in oxic photocatalysis, and superoxide radicals play a key role in the process. The compound can be used as a O₂^{•-} scavenger.

1. From the comparison of the results of photocatalytic experiments carried out in air and oxygen atmospheres, the following conclusion was drawn: the determination of O₂^{•-} formation should be carried out in an air-mixed system. At high oxygen concentrations, not all O₂ is converted into superoxide radicals and other side reactions (e.g. recombination) are more likely to occur due to the increased amount of O₂^{•-} radicals.
2. The degradation of the intermediates formed in the reaction of H₂Q and superoxide radicals is almost immediate, free [•]OH radicals probably also play a significant role in their mineralization.

Relevant chapters: 5.2.3 (page 68)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.: 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2020** 407 113057 10.1016/j.jphotochem.2020.113057

VI. The advantages and drawbacks of the new methods, applying 1,4-benzoquinone and 1,4-hydroquinone, were pointed out.

1. The advantage of the developed methods is that it is enough to measure only one parameter – the H₂Q concentration – to determine the formation of electrons and O₂^{•-} radicals.
2. The newly proposed methods can be implemented in two ways. First, to determine the formation rate of electrons, BQ (TiO₂+Ar+UV) is illuminated under argon atmosphere until all of it is converted into H₂Q. Then, by exchanging the applied gas for air, the O₂^{•-} radical production can be measured from the degradation of H₂Q. Alternatively, the two compounds can be used separately in different experiments.
3. When a less active catalyst is used, more complex changes can be observed during the BQ-based determination. This is because the photolytic transformation of BQ can become the dominant process in case of not sufficient formation of electrons.

Relevant chapters: 5.2.2 (page 59) and 5.2.3 (page 68)

Fónagy O.; Szabó-Bárdos E.; Horváth O.: 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, **2020** 407 113057
10.1016/j.jphotochem.2020.113057

Irodalomjegyzék

- [1] Dombi A., Illisz I.: Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában, Akadémiai Kiadó, Budapest (2000)
- [2] Szabó-Bárdos E., Zsilák Z., Lendvay G., Horváth O., Markovics O., Hoffer A., Törő N.: Photocatalytic degradation of 1,5-naphthalenedisulfonate on colloidal titanium dioxide, *J. Phys. Chem. B.*, (2008) 112 (46) 14500–14508 10.1021/jp803656f
- [3] Szabó-Bárdos E., Markovics O., Horváth O., Törő N., Kiss G.: Photocatalytic degradation of benzenesulfonate on colloidal titanium dioxide, *Water Res.*, (2011) 45 (4) 1617–1628 10.1016/j.watres.2010.11.045
- [4] Fónagy O., Szabó-Bárdos E., Horváth O., Kiss G.: Application of ozonation and silveration for heterogeneous photocatalytic degradation of an aromatic surfactant, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2018) 366 152–161 10.1016/j.jphotochem.2018.04.054
- [5] Szabó-Bárdos E., Czili H., Horváth A.: Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO₂ surface, *J. Photochem. Photobiol. A.*, (2003) 154 195–201
- [6] Miklos D. B., Remy C., Jekel M., Linden K. G., Drewes J. E., Hübner U.: Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review, *Water Res.*, (2018) 139 118–131 10.1016/j.watres.2018.03.042
- [7] Janik I., Bartels D. M., Jonah C. D.: Hydroxyl radical self-recombination reaction and absorption spectrum in water up to 350 °C, *J. Phys. Chem. A.*, (2007) 111 (10) 1835–1843 10.1021/jp065992v
- [8] Janik I., Tripathi G. N. R.: The nature of the superoxide radical anion in water, *J. Chem. Phys.*, (2013) 139 (1) 14302 10.1063/1.4811697
- [9] Oturan M. A., Aaron J.-J.: Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, (2014) 44 (23) 2577–2641 10.1080/10643389.2013.829765
- [10] Krumova K., Cosa G.: Chapter 1. Overview of Reactive Oxygen Species. In: Singlet Oxygen : Applications in Biosciences and Nanosciences, pp. 1–21 (2016)
- [11] Miyaji A., Kohno M., Inoue Y., Baba T.: Hydroxyl radical generation by dissociation of water molecules during 1.65 MHz frequency ultrasound irradiation under aerobic conditions, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, (2017) 483 (1) 178–182 10.1016/j.bbrc.2016.12.171
- [12] Horváth A.: Szervetlen fotokémia, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém (1998)
- [13] Rani A., Singh K., Patel A. S., Chakraborti A., Kumar S., Ghosh K., Sharma P.: Visible light driven photocatalysis of organic dyes using SnO₂ decorated MoS₂ nanocomposites, *Chem. Phys. Lett.*, (2020) 738 (August 2019) 136874 10.1016/j.cplett.2019.136874
- [14] Zakharchenya B. P., Permogorov S. A.: Excitons in Crystals, Encyclopedia of Condensed Matter Physics, pp. 171-179 (2005)

- [15] Riboni F., Bettini L. G., Bahnemann D. W., Selli E.: WO₃-TiO₂ vs. TiO₂ photocatalysts: Effect of the W precursor and amount on the photocatalytic activity of mixed oxides, *Catal. Today.*, (2013) 209 28–34 10.1016/j.cattod.2013.01.008
- [16] Singh S. A., Madras G.: Photocatalytic degradation with combustion synthesized WO₃ and WO₃ TiO₂ mixed oxides under UV and visible light, *Sep. Purif. Technol.*, (2013) 105 79–89 10.1016/j.seppur.2012.12.010
- [17] Fakhri A., Behrouz S.: Photocatalytic properties of tungsten trioxide (WO₃) nanoparticles for degradation of Lidocaine under visible and sunlight irradiation, *Sol. Energy.*, (2015) 112 163–168 10.1016/j.solener.2014.11.014
- [18] Oliva A. I., Solís-Canto O., Castro-Rodríguez R., Quintana P.: Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques, *Thin Solid Films.*, (2001) 391 (1) 28–35 10.1016/S0040-6090(01)00830-6
- [19] Naumov A. V., Sergeeva A. V., Semenov V. N.: Structure and reflection spectra of In_{3-x} S₄(111)/mono-Si and In_{3-x} S₄(111)/SiO₂/mono-Si films, *Inorg. Mater.*, (2015) 51 (12) 1205–1212 10.1134/S0020168515110060
- [20] Hart J. N., Cutini M., Allan N. L.: Band gap modification of ZnO and ZnS through solid solution formation for applications in photocatalysis, *Energy Procedia.*, (2014) 60 (C) 32–36 10.1016/j.egypro.2014.12.338
- [21] Alshehri M., Al-Marzouki F., Alshehrie A., Hafez M.: Synthesis, characterization and band alignment characteristics of NiO/SnO₂ bulk heterojunction nanoarchitecture for promising photocatalysis applications, *J. Alloys Compd.*, (2018) 757 161–168 10.1016/j.jallcom.2018.05.044
- [22] Huy T. H., Bui D. P., Kang F., Wang Y. F., Liu S. H., Thi C. M., You S. J., Chang G. M., Pham V. V.: SnO₂/TiO₂ nanotube heterojunction: The first investigation of NO degradation by visible light-driven photocatalysis, *Chemosphere.*, (2019) 215 323–332 10.1016/j.chemosphere.2018.10.033
- [23] Hosny N. M.: Synthesis, characterization and optical band gap of NiO nanoparticles derived from anthranilic acid precursors via a thermal decomposition route, *Polyhedron.*, (2011) 30 (3) 470–476 10.1016/j.poly.2010.11.020
- [24] Youssef Z., Colombeau L., Yesmurzayeva N., Baros F., Vanderesse R., Hamieh T., Toufaily J., Frochot C., Roques-Carmes T.: Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification, *Dye. Pigment.*, (2018) 159 (May) 49–71 10.1016/j.dyepig.2018.06.002
- [25] Abdullah M. M., Rajab F. M., Al-Abbas S. M.: Structural and optical characterization of Cr₂O₃ nanostructures: Evaluation of its dielectric properties, *AIP Adv.*, (2014) 4 (2) 10.1063/1.4867012
- [26] Faisal M., Khan S. B., Rahman M. M., Jamal A., Abdullah M. M.: Fabrication of ZnO nanoparticles based sensitive methanol sensor and efficient photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.*, (2012) 258 (19) 7515–7522 10.1016/j.apsusc.2012.04.075
- [27] Wetchakun K., Wetchakun N., Sakulsermsuk S.: An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors, *J. Ind. Eng. Chem.*, (2019) 71 19–49 10.1016/j.jiec.2018.11.025

- [28] Carp O., Huisman C. L., Reller A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem.*, (2004) 32 (1–2) 33–177 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- [29] Ryu J., Choi W.: Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO₂ and Multiactivity Test for Water Treatment Application, *Environ. Sci. Technol.*, (2008) 42 (1) 294–300 10.1021/es071470x
- [30] Luttrell T., Halpegamage S., Tao J., Kramer A., Sutter E., Batzill M.: Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films, *Sci. Rep.*, (2014) 4 (1) 4043 10.1038/srep04043
- [31] Park H., Park Y., Kim W., Choi W.: Surface modification of TiO₂ photocatalyst for environmental applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, (2013) 15 (1) 1–20 10.1016/j.jphotochemrev.2012.10.001
- [32] Mills A., Le Hunte S.: An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (1997) 108 (1) 1–35 10.1016/S1010-6030(97)00118-4
- [33] Herrmann J. M.: Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.*, (1999) 53 (1) 115–129 10.1016/S0920-5861(99)00107-8
- [34] Elliot A. J., McCracken D. R., Buxton G. V, Wood N. D.: Estimation of rate constants for near-diffusion-controlled reactions in water at high temperatures, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (1990) 86 (9) 1539–1547 10.1039/FT9908601539
- [35] Rao P. S., Hayon E.: Experimental determination of the redox potential of the superoxide radical O₂^{•-}, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, (1973) 51 (2) 468–473 10.1016/0006-291X(73)91280-1
- [36] Bielski B. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. L., Ross A. B.: Reactivity of HO₂[•]/O₂^{•-} Radicals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, (1985) 14 (4) 1041–1100 10.1063/1.555739
- [37] Halliwell B.: Free radicals and oxidative damage in biology and medicine: An introduction, *Oxidative Stress in Skeletal Muscle*, pp. 1-27 (1998)
- [38] Loddo V., Bellardita M., Camera-Roda G., Parrino F., Palmisano L.: Heterogeneous Photocatalysis, Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes. pp. 1–43 (2018)
- [39] Herrmann J. M.: Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.*, (1999) 53 (1) 115–129 10.1016/S0920-5861(99)00107-8
- [40] Brienza M., Ozkal C., Puma G.: Photo(Catalytic) Oxidation Processes for the Removal of Natural Organic Matter and Contaminants of Emerging Concern from Water. In: *Handbook of Environmental Chemistry*. (2018)
- [41] Levchuk I., Sillanpää M.: Chapter 1 - Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic water treatment, *Advanced Water Treatment*, pp. 1-56 (2020)
- [42] Sobczykński A., Duczmal L., Zmudziński W.: Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: An attempt to solve the reaction mechanism, *J. Mol. Catal. A Chem.*, (2004) 213 (2) 225–230 10.1016/j.molcata.2003.12.006

- [43] Collin F.: Chemical basis of reactive oxygen species reactivity and involvement in neurodegenerative diseases, *Int. J. Mol. Sci.*, (2019) 20 (10) 10.3390/ijms20102407
- [44] Chowdhury P., Gomaa H., Ray A. K.: Dye-Sensitized Photocatalyst: A Breakthrough in Green Energy and Environmental Detoxification. In: Sustainable Nanotechnology and the Environment: Advances and Achievements. pp. 13–231 (American Chemical Society (2013)
- [45] Zhou M., Yu J., Liu S., Zhai P., Jiang L.: Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ composite films prepared by an EPD method, *J. Hazard. Mater.*, (2008) 154 (1–3) 1141–1148 10.1016/j.jhazmat.2007.11.021
- [46] Momeni M. M., Ghayeb Y.: Fabrication, characterization and photocatalytic properties of Au/TiO₂-WO₃ nanotubular composite synthesized by photo-assisted deposition and electrochemical anodizing methods, *J. Mol. Catal. A Chem.*, (2016) 417 107–115 10.1016/j.molcata.2016.03.024
- [47] Jain A., Vaya D.: Photocatalytic activity of TiO₂ nanomaterial, *J. Chil. Chem. Soc.*, (2017) 4 3683–3690
- [48] Yang G., Yan Z., Xiao T.: Preparation and characterization of SnO₂/ZnO/TiO₂ composite semiconductor with enhanced photocatalytic activity, *Appl. Surf. Sci.*, (2012) 258 (22) 8704–8712 10.1016/j.apsusc.2012.05.078
- [49] Belessi V., Lambropoulou D., Konstantinou I., Katsoulidis A., Pomonis P., Petridis D., Albanis T.: Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor, *Appl. Catal. B Environ.*, (2007) 73 (3) 292–299 10.1016/j.apcatb.2006.12.011
- [50] Daniel L. M., Frost R. L., Zhu H. Y.: Synthesis and characterisation of clay-supported titania photocatalysts, *J. Colloid Interface Sci.*, (2007) 316 (1) 72–79 10.1016/j.jcis.2007.08.023
- [51] Lisa M. Daniel R. L. F. H. Y. Z.: Laponite-supported titania photocatalysts, *J. Colloid Interface Sci.*, (2008) (332) 190–195
- [52] Manova E., Aranda P., Angeles Martín-Luengo M., Letaïef S., Ruiz-Hitzky E.: New titania-clay nanostructured porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, (2010) 131 (1–3) 252–260 10.1016/j.micromeso.2009.12.031
- [53] Bethi B., Sonawane S. H., Bhanvase B. A., Gumfekar S. P.: Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, (2016) 109 178–189 10.1016/j.cep.2016.08.016
- [54] Zhang Y., Gan H., Zhang G.: A novel mixed-phase TiO₂/kaolinite composites and their photocatalytic activity for degradation of organic contaminants, *Chem. Eng. J.*, (2011) 172 (2–3) 936–943 10.1016/j.cej.2011.07.005
- [55] Linden K. G., Mohseni M.: Advanced Oxidation Processes: Applications in Drinking Water Treatment. In: Comprehensive Water Quality and Purification. pp. 148–172, Elsevier (2014)
- [56] Reddy K. R., Hassan M., Gomes V. G.: Hybrid nanostructures based on titanium dioxide for enhanced photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.*, (2015) 489 1–16 10.1016/j.apcata.2014.10.001

- [57] Qiao W. T., Zhou G. W., Zhang X. T., Li T. D.: Preparation and photocatalytic activity of highly ordered mesoporous TiO₂-SBA-15, *Mater. Sci. Eng. C-Biomimetic Supramol. Syst.*, (2009) 29 (4) 1498–1502 DOI 10.1016/j.msec.2008.12.010
- [58] Lachheb H., Ahmed O., Houas A., Nogier J. P.: Photocatalytic activity of TiO₂-SBA-15 under UV and visible light, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2011) 226 (1) 1–8 10.1016/j.jphotochem.2011.09.017
- [59] Wang X. J., Li F. T., Hao Y. J., Liu S. J., Yang M. L.: TiO₂/SBA-15 composites prepared using H₂TiO₃ by hydrothermal method and its photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, (2013) 99 38–41 10.1016/j.matlet.2013.02.060
- [60] Araújo M. M., Silva L. K. R., Sczancoski J. C., Orlandi M. O., Longo E., Santos A. G. D., Sá J. L. S., Santos R. S., Luz G. E., Cavalcante L. S.: Anatase TiO₂ nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior, *Appl. Surf. Sci.*, (2016) 389 1137–1147 10.1016/j.apsusc.2016.08.018
- [61] Hilal H. S., Majjad L. Z., Zaatari N., El-Hamouz A.: Dye-effect in TiO₂ catalyzed contaminant photo-degradation: Sensitization vs. charge-transfer formalism, *Solid State Sci.*, (2007) 9 (1) 9–15 10.1016/j.solidstatesciences.2006.10.001
- [62] Choi S. K., Yang H. S., Kim J. H., Park H.: Organic dye-sensitized TiO₂ as a versatile photocatalyst for solar hydrogen and environmental remediation, *Appl. Catal. B Environ.*, (2012) 121–122 206–213 10.1016/j.apcatb.2012.04.011
- [63] Wang Z., Lang X.: Visible light photocatalysis of dye-sensitized TiO₂: The selective aerobic oxidation of amines to imines, *Appl. Catal. B Environ.*, (2018) 224 404–409 10.1016/j.apcatb.2017.10.002
- [64] Granados O. G., Páez M. C. A., Martínez O. F., Páez-Mozo E. A.: Photocatalytic degradation of phenol on TiO₂ and TiO₂/Pt sensitized with metallophthalocyanines, *Catal. Today.*, (2005) 107–108 589–594 10.1016/j.cattod.2005.07.021
- [65] Amorós-Pérez A., Cano-Casanova L., Castillo-Deltell A., Lillo-Ródenas M. Á., Román-Martínez M. del C.: TiO₂ Modification with transition metallic species (Cr, Co, Ni, and Cu) for photocatalytic abatement of acetic acid in liquid phase and propene in gas phase, *Materials (Basel)*, (2018) 12 (1) 10.3390/ma12010040
- [66] Mäki-Arvela P., Murzin D. Y.: Effect of catalyst synthesis parameters on the metal particle size, *Appl. Catal. A Gen.*, (2013) 451 251–281 10.1016/j.apcata.2012.10.012
- [67] Mogyorósi K., Kmetykó Á., Czirbus N., Veréb G., Sipos P., Dombi A.: Comparison of the substrate dependent performance of Pt-, Au- and Ag-doped TiO₂ photocatalysts in H₂-production and in decomposition of various organics, *React. Kinet. Catal. Lett.*, (2009) 98 (2) 215–225 10.1007/s11144-009-0052-y
- [68] Liu H., Dong X., Liu T., Duan C., Zhu Z.: In-situ fabrication of silver-modified TiO₂ microspheres with enhanced visible photocatalytic activity, *Mater. Lett.*, (2013) 110 111–113 10.1016/j.matlet.2013.07.129
- [69] Gomes J. F., Leal I., Bednarczyk K., Gmurek M., Stelmachowski M., Diak M., Emília Quinta-Ferreira M., Costa R., Quinta-Ferreira R. M., Martins R. C.: Photocatalytic ozonation using doped TiO₂ catalysts for the removal of parabens in water, *Sci. Total Environ.*, (2017) 609 329–340 10.1016/j.scitotenv.2017.07.180

- [70] Li H., Zhang P., Yin S., Wang Y., Dong Q., Guo C., Sato T.: Effect of transition metal elements addition on the properties of nitrogen-doped TiO₂ photocatalysts, *J. Phys. Conf. Ser.*, (2012) 339 (1) 10.1088/1742-6596/339/1/012013
- [71] Zuas O., Budiman H.: Synthesis of nanostructured copper-doped titania and its properties, *Nano-Micro Lett.*, (2013) 5 (1) 26–33 10.1007/BF03353728
- [72] Šuligoj A., Arčon I., Mazaj M., Dražić G., Arčon D., Cool P., Štangar U. L., Tušar N. N.: Surface modified titanium dioxide using transition metals: Nickel as a winning transition metal for solar light photocatalysis, *J. Mater. Chem. A.*, (2018) 6 (21) 9882–9892 10.1039/c7ta07176k
- [73] Kim J., Choi W.: TiO₂ modified with both phosphate and platinum and its photocatalytic activities, *Appl. Catal. B Environ.*, (2011) 106 (1–2) 39–45 10.1016/j.apcatb.2011.05.002
- [74] Liang L., Meng Y., Shi L., Ma J., Sun J.: Enhanced photocatalytic performance of novel visible light-driven Ag-TiO₂/SBA-15 photocatalyst, *Superlattices Microstruct.*, (2014) 73 60–70 10.1016/j.spmi.2014.05.008
- [75] Chen Y., Wang J., Li W., Ju M.: Microwave-assisted hydrothermal synthesis of Au/TiO₂/SBA-15 for enhanced visible-light photoactivity, *Mater. Lett.*, (2015) 159 131–134 10.1016/j.matlet.2015.04.030
- [76] Wysocka I., Kowalska E., Trzeciński K., Łapiński M., Nowaczyk G., Zielińska-Jurek A.: UV-Vis-induced degradation of phenol over magnetic photocatalysts modified with Pt, Pd, Cu and Au nanoparticles, *Nanomaterials.*, (2018) 8 (1) 10.3390/nano8010028
- [77] Choi J., Park H., Hoffmann M. R.: Combinatorial doping of TiO₂ with platinum (Pt), chromium (Cr), vanadium (V), and nickel (Ni) to achieve enhanced photocatalytic activity with visible light irradiation, *J. Mater. Res.*, (2010) 25 (1) 149–158 DOI: 10.1557/JMR.2010.0024
- [78] Devi L. G., Nagaraj B., Rajashekhar K. E.: Synergistic effect of Ag deposition and nitrogen doping in TiO₂ for the degradation of phenol under solar irradiation in presence of electron acceptor, *Chem. Eng. J.*, (2012) 181–182 259–266 10.1016/j.cej.2011.11.076
- [79] Körösi L., Papp S., Ménesi J., Illés E., Zöllmer V., Richardt A., Dékány I.: Photocatalytic activity of silver-modified titanium dioxide at solid-liquid and solid-gas interfaces, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, (2008) 319 (1–3) 136–142 10.1016/j.colsurfa.2007.11.030
- [80] Kumar S. G., Devi L. G.: Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, *J. Phys. Chem. A.*, (2011) 115 (46) 13211–13241 10.1021/jp204364a
- [81] Veréb G., Ambrus Z., Pap Z., Kmetykó Á., Dombi A., Danciu V., Cheesman A., Mogyorósi K.: Comparative study on UV and visible light sensitive bare and doped titanium dioxide photocatalysts for the decomposition of environmental pollutants in water, *Appl. Catal. A Gen.*, (2012) 417–418 26–36 10.1016/j.apcata.2011.12.018
- [82] Jaafar N. F., Jalil A. A., Triwahyono S., Efendi J., Mukti R. R., Jusoh R., Jusoh N. W. C., Karim A. H., Salleh N. F. M., Suendo V.: Direct in situ activation of Ag⁰ nanoparticles in synthesis of Ag/TiO₂ and its photoactivity, *Appl. Surf. Sci.*, (2015) 338 75–84 10.1016/j.apsusc.2015.02.106

- [83] Jaafar N. F., Jalil A. A., Triwahyono S.: Visible-light photoactivity of plasmonic silver supported on mesoporous TiO₂ nanoparticles (Ag-MTN) for enhanced degradation of 2-chlorophenol: Limitation of Ag-Ti interaction, *Appl. Surf. Sci.*, (2017) 392 1068–1077 10.1016/j.apsusc.2016.09.112
- [84] Chen Y., Wang Y., Li W., Yang Q., Hou Q., Wei L., Liu L., Huang F., Ju M.: Enhancement of photocatalytic performance with the use of noble-metal-decorated TiO₂ nanocrystals as highly active catalysts for aerobic oxidation under visible-light irradiation, *Appl. Catal. B Environ.*, (2017) 210 352–367 10.1016/j.apcatb.2017.03.077
- [85] Ma J., Guo X., Zhang Y., Ge H.: Catalytic performance of TiO₂ at Ag composites prepared by modified photodeposition method, *Chem. Eng. J.*, (2014) 258 247–253 10.1016/j.cej.2014.06.120
- [86] Ellselami L., Dappozze F., Houas A., Guillard C.: Effect of Ag⁺ reduction on the photocatalytic activity of Ag-doped TiO₂, *Superlattices Microstruct.*, (2017) 109 511–518 10.1016/j.spmi.2017.05.043
- [87] Szabó-Bárdos E., Pétervári E., El-Zein V., Horváth A.: Photocatalytic decomposition of aspartic acid over bare and silver deposited TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2006) 184 (1–2) 221–227 10.1016/j.jphotochem.2006.04.019
- [88] Lee J. E., Bera S., Choi Y. S., Lee W. I.: Size-dependent plasmonic effects of M and M@SiO₂ (M= Au or Ag) deposited on TiO₂ in photocatalytic oxidation reactions, *Appl. Catal. B Environ.*, (2017) 214 15–22 10.1016/j.apcatb.2017.05.025
- [89] Özkan A., Özkan M. H., Gürkan R., Akçay M., Sökmen M.: Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: The effects of some inorganic anions on the photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2004) 163 (1–2) 29–35 10.1016/S1010-6030(03)00426-X
- [90] Quici N., Morgada M. E., Piperata G., Babay P., Gettar R. T., Litter M. I.: Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes, *Catal. Today.*, (2005) 101 (3-4 SPEC. ISS.) 253–260 10.1016/j.cattod.2005.03.002
- [91] Kim H. E., Lee J., Lee H., Lee C.: Synergistic effects of TiO₂ photocatalysis in combination with Fenton-like reactions on oxidation of organic compounds at circumneutral pH, *Appl. Catal. B Environ.*, (2012) 115–116 219–224 10.1016/j.apcatb.2011.12.027
- [92] Michael-Kordatou I., Karaolia P., Fatta-Kassinos D.: The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced chemical oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistance genes present in urban wastewater, *Water Res.*, (2018) 129 208–230 10.1016/j.watres.2017.10.007
- [93] Lucas M. S., Peres J. A., Li Puma G.: Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Sep. Purif. Technol.*, (2010) 72 (3) 235–241 10.1016/j.seppur.2010.01.016
- [94] Li X., Chen W., Ma L., Wang H., Fan J.: Industrial wastewater advanced treatment via catalytic ozonation with an Fe-based catalyst, *Chemosphere.*, (2018) 195 336–343 10.1016/j.chemosphere.2017.12.080

- [95] Kasprzyk-Hordern B., Ziólek M., Nawrocki J.: Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B Environ.*, (2003) 46 (4) 639–669 10.1016/S0926-3373(03)00326-6
- [96] Beltran F. J., Rivas F. J., Montero-de-Espinosa R.: Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor, *Appl. Catal. B Environ.*, (2002) 39 (3) 221–231
- [97] Nawrocki J., Kasprzyk-Hordern B.: The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation, *Appl. Catal. B Environ.*, (2010) 99 (1–2) 27–42 10.1016/j.apcatb.2010.06.033
- [98] Banichevich A., Peyerimhoff S. D., Grein F.: Potential energy surfaces of ozone in its ground state and in the lowest-lying eight excited states, *Chem. Phys.*, (1993) 178 (1) 155–188 [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)85059-H](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)85059-H)
- [99] Taylor R. C., Cross P. C.: Light Absorption of Aqueous Hydrogen Peroxide Solutions in the Near Ultraviolet Region, *J. Am. Chem. Soc.*, (1949) 71 (6) 2266–2268 10.1021/ja01174a529
- [100] Hart E. J., Sehested K., Holoman J.: Molar absorptivities of ultraviolet and visible bands of ozone in aqueous solutions, *Anal. Chem.*, (1983) 55 (1) 46–49 10.1021/ac00252a015
- [101] Oh J.-S., Yajima H., Hashida K., Ono T., Ishijima T., Serizawa I., Furuta H., Hatta A.: In-situ UV absorption spectroscopy for observing dissolved ozone in water, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2016) 29 (3) 427–432 10.2494/photopolymer.29.427
- [102] Černigoj U., Štangar U. L., Trebše P.: Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.*, (2007) 75 (3–4) 229–238 10.1016/j.apcatb.2007.04.014
- [103] Sánchez L., Peral J., Doménech X.: Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, *Appl. Catal. B Environ.*, (1998) 19 (1) 59–65 10.1016/S0926-3373(98)00058-7
- [104] Kerc A., Bekbolet M., Saatci A. M.: Sequential oxidation of humic acids by ozonation and photocatalysis, *Ozone Sci. Eng.*, (2003) 25 (6) 497–504 10.1080/01919510390481801
- [105] Ilisz I., Bokros A., Dombi A.: TiO₂-based heterogeneous photocatalytic water treatment combined with ozonation, *Ozone Sci. Eng.*, (2004) 26 (6) 585–594 10.1080/01919510490885406
- [106] Addamo M., Augugliaro V., García-López E., Loddo V., Marci G., Palmisano L.: Oxidation of oxalate ion in aqueous suspensions of TiO₂ by photocatalysis and ozonation, *Catal. Today.*, (2005) 107–108 612–618 <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.030>
- [107] Tong S., Xie D., Wei H., Liu W.: Degradation of sulfosalicylic acid by O₃/UV, O₃/TiO₂/UV, and O₃/V-O/TiO₂: A comparative study, *Ozone Sci. Eng.*, (2005) 27 (3) 233–238 10.1080/01919510590945804
- [108] Jing Y., Li L., Zhang Q., Lu P., Liu P., Lü X.: Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with TiO₂ prepared by a hydrothermal method, *J. Hazard. Mater.*, (2011) 189 (1–2) 40–47 10.1016/j.jhazmat.2011.01.132
- [109] Rodríguez E. M., Fernández G., Alvarez P. M., Beltrán F. J.: TiO₂ and Fe(III) photocatalytic ozonation processes of a mixture of emergent contaminants of water, *Water Res.*, (2012) 46 (1) 152–166 10.1016/j.watres.2011.10.038

- [110] Rodríguez E. M., Márquez G., León E. A., Álvarez P. M., Amat A. M., Beltrán F. J.: Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water, *J. Environ. Manage.*, (2013) 127 114–124 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.04.024>
- [111] Mena E., Rey A., Acedo B., Beltrán F. J., Malato S.: On ozone-photocatalysis synergism in black-light induced reactions: Oxidizing species production in photocatalytic ozonation versus heterogeneous photocatalysis, *Chem. Eng. J.*, (2012) 204–205 131–140 [10.1016/j.cej.2012.07.076](http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.076)
- [112] Zsilák Z., Szabó-Bárdos E., Fónagy O., Horváth O., Horváth K., Hajós P.: Degradation of benzenesulfonate by heterogeneous photocatalysis combined with ozonation, *Catal. Today.*, (2014) 230 55–60 [10.1016/j.cattod.2013.10.039](http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2013.10.039)
- [113] Zsilák Z., Fónagy O., Szabó-Bárdos E., Horváth O., Horváth K., Hajós P.: Degradation of industrial surfactants by photocatalysis combined with ozonation, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (2014) 21 (19) 11126–11134 [10.1007/s11356-014-2527-2](http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-2527-2)
- [114] Agustina T. E., Ang H. M., Vareek V. K.: A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, (2005) 6 (4) 264–273 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003>
- [115] Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B.: Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^\cdot$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, (1988) 17 (2) 513–886 [10.1063/1.555805](http://dx.doi.org/10.1063/1.555805)
- [116] Rabani J., Nielsen S. O.: Absorption spectrum and decay kinetics of $\text{O}_2^{\cdot-}$ and HO_2^\cdot in aqueous solutions by pulse radiolysis, *J. Phys. Chem.*, (1969) 73 (11) 3736–3744 [10.1021/j100845a030](http://dx.doi.org/10.1021/j100845a030)
- [117] Quiñones D. H., Rey A., Álvarez P. M., Beltrán F. J., Plucinski P. K.: Enhanced activity and reusability of TiO_2 loaded magnetic activated carbon for solar photocatalytic ozonation, *Appl. Catal. B Environ.*, (2014) 144 (1) 96–106 [10.1016/j.apcatb.2013.07.005](http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.005)
- [118] Rey A., Quiñones D. H., Álvarez P. M., Beltrán F. J., Plucinski P. K.: Simulated solar-light assisted photocatalytic ozonation of metoprolol over titania-coated magnetic activated carbon, *Appl. Catal. B Environ.*, (2012) 111–112 246–253 [10.1016/j.apcatb.2011.10.005](http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.005)
- [119] Yuan R., Zhou B., Hua D., Shi C.: Enhanced photocatalytic degradation of humic acids using Al and Fe co-doped TiO_2 nanotubes under UV/ozonation for drinking water purification, *J. Hazard. Mater.*, (2013) 262 527–538 [10.1016/j.jhazmat.2013.09.012](http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.09.012)
- [120] Chen Y., Xie Y., Yang J., Cao H., Zhang Y.: Reaction mechanism and metal ion transformation in photocatalytic ozonation of phenol and oxalic acid with Ag^+/TiO_2 , *J. Environ. Sci. (China)*, (2014) 26 (3) 662–672 [10.1016/S1001-0742\(13\)60445-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(13)60445-3)
- [121] Ling Y., Liao G., Xie Y., Yin J., Huang J., Feng W., Li L.: Coupling photocatalysis with ozonation for enhanced degradation of Atenolol by Ag-TiO_2 micro-tube, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2016) 329 280–286 [10.1016/j.jphotochem.2016.07.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.07.007)

- [122] Gomes J., Lopes A., Bednarczyk K., Gmurek M., Stelmachowski M., Zaleska-Medynska A., Quinta-Ferreira M. E., Costa R., Quinta-Ferreira R. M., Martins R. C.: Environmental preservation of emerging parabens contamination: Effect of Ag and Pt loading over the catalytic efficiency of TiO₂ during photocatalytic ozonation, *Energy Procedia.*, (2017) 136 270–276 10.1016/j.egypro.2017.10.282
- [123] Fernández-Castro P., Vallejo M., San Román M. F., Ortiz I.: Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, (2015) 90 (5) 796–820 10.1002/jctb.4634
- [124] Rengaraj S., Li X. Z.: Enhanced photocatalytic reduction reaction over Bi₃⁺-TiO₂ nanoparticles in presence of formic acid as a hole scavenger, *Chemosphere.*, (2007) 66 (5) 930–938 10.1016/j.chemosphere.2006.06.007
- [125] Pelaez M., Falaras P., Likodimos V., O’Shea K., de la Cruz A. A., Dunlop P. S. M., Byrne J. A., Dionysiou D. D.: Use of selected scavengers for the determination of NF-TiO₂ reactive oxygen species during the degradation of microcystin-LR under visible light irradiation, *J. Mol. Catal. A Chem.*, (2016) 425 183–189 10.1016/j.molcata.2016.09.035
- [126] Tan T., Beydoun D., Amal R.: Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2003) 159 (3) 273–280 10.1016/S1010-6030(03)00171-0
- [127] Ahmed A. Y., Kandiel T. A., Ivanova I., Bahnemann D.: Photocatalytic and photoelectrochemical oxidation mechanisms of methanol on TiO₂ in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.*, (2014) 319 (1) 44–49 10.1016/j.apsusc.2014.07.134
- [128] Koppenol W. H., Stanbury D. M., Bounds P. L.: Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water, *Free Radic. Biol. Med.*, (2010) 49 (3) 317–322 10.1016/j.freeradbiomed.2010.04.011
- [129] Armstrong D. A., Huie R. E., Lyman S., Koppenol W. H., Merényi G., Neta P., Stanbury D. M., Steenken S., Wardman P.: Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals, *Bioinorg. React. Mech.*, (2013) 9 (1–4) 59–61 10.1515/irm-2013-0005
- [130] Ding X., Zhao K., Zhang L.: Enhanced photocatalytic removal of sodium pentachlorophenate with self-doped Bi₂WO₆ under visible light by generating more superoxide ions, *Environ. Sci. Technol.*, (2014) 48 (10) 5823–5831 10.1021/es405714q
- [131] Feng C., Chen Z., Jing J., Hou J.: The photocatalytic phenol degradation mechanism of Ag-modified ZnO nanorods, *J. Mater. Chem. C.*, (2020) 8 (9) 3000–3009 10.1039/C9TC05010H
- [132] Flyunt R., Leitzke A., Mark G., Mvula E., Reisz E., Schick R., von Sonntag C.: Determination of [•]OH, O₂^{•-}, and hydroperoxide yields in ozone reactions in aqueous solution, *J. Phys. Chem. B.*, (2003) 107 (30) 7242–7253 10.1021/jp022455b
- [133] Schneider J., Bahnemann D. W.: Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.*, (2013) 4 (20) 3479–3483 10.1021/jz4018199

- [134] Peralta E., Roa G., Hernandez-Servin J. A., Romero R., Balderas P., Natividad R.: Hydroxyl radicals quantification by UV spectrophotometry, *Electrochim. Acta.*, (2014) 129 137–141 10.1016/j.electacta.2014.02.047
- [135] Ishibashi K. I., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K.: Detection of active oxidative species in TiO₂ photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochem. commun.*, (2000) 2 (3) 207–210 10.1016/S1388-2481(00)00006-0
- [136] Hirakawa T., Nosaka Y.: Properties of O₂^{•-} and [•]OH formed in TiO₂ aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H₂O₂ and some ions, *Langmuir.*, (2002) 18 (8) 3247–3254 10.1021/la015685a
- [137] Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K.: Quantum yields of active oxidative species formed on TiO₂ photocatalyst, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2000) 134 (1–2) 139–142 10.1016/S1010-6030(00)00264-1
- [138] Czili H., Horváth A.: Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles, *Appl. Catal. B Environ.*, (2008) 81 (3–4) 295–302 10.1016/j.apcatb.2008.01.001
- [139] Louit G., Foley S., Cabillic J., Coffigny H., Taran F., Valleix A., Renault J. P., Pin S.: The reaction of coumarin with the [•]OH radical revisited: hydroxylation product analysis determined by fluorescence and chromatography, *Radiat. Phys. Chem.*, (2005) 72 (2–3) 119–124 10.1016/j.radphyschem.2004.09.007
- [140] Zhang J., Nosaka Y.: Quantitative detection of [•]OH radicals for investigating the reaction mechanism of various visible-light TiO₂ photocatalysts in aqueous suspension, *J. Phys. Chem. C.*, (2013) 117 (3) 1383–1391 10.1021/jp3105166
- [141] Nagarajan S., Skillen N. C., Fina F., Zhang G., Randorn C., Lawton L. A., Irvine J. T. S., Robertson P. K. J.: Comparative assessment of visible light and UV active photocatalysts by hydroxyl radical quantification, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2017) 334 13–19 10.1016/j.jphotochem.2016.10.034
- [142] Žerjav G., Albrecht A., Vovk I., Pintar A.: Revisiting terephthalic acid and coumarin as probes for photoluminescent determination of hydroxyl radical formation rate in heterogeneous photocatalysis, *Appl. Catal. A Gen.*, (2020) 598 (December 2019) 10.1016/j.apcata.2020.117566
- [143] Náfrádi M., Farkas L., Alapi T., Hernádi K., Kovács K., Wojnárovits L., Takács E.: Application of coumarin and coumarin-3-carboxylic acid for the determination of hydroxyl radicals during different advanced oxidation processes, *Radiat. Phys. Chem.*, (2020) 170 (September 2019) 108610 10.1016/j.radphyschem.2019.108610
- [144] Leandri V., Gardner J. M., Jonsson M.: Coumarin as a quantitative probe for hydroxyl radical formation in heterogeneous photocatalysis, *J. Phys. Chem. C.*, (2019) 123 (11) 6667–6674 10.1021/acs.jpcc.9b00337
- [145] Wang C.-Y., Groenzin H., Shultz M. J.: Direct observation of competitive adsorption between methanol and water on TiO₂: An in situ sum-frequency generation study, *J. Am. Chem. Soc.*, (2004) 126 (26) 8094–8095 10.1021/ja048165l
- [146] Hayyan M., Hashim M. A., Alnashef I. M.: Superoxide Ion: Generation and Chemical Implications, *Chem. Rev.*, (2016) 116 (5) 3029–3085 10.1021/acs.chemrev.5b00407

- [147] Hirakawa T., Daimon T., Kitazawa M., Ohguri N., Koga C., Negishi N., Matsuzawa S., Nosaka Y.: An approach to estimating photocatalytic activity of TiO₂ suspension by monitoring dissolved oxygen and superoxide ion on decomposing organic compounds, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2007) 190 (1) 58–68 10.1016/j.jphotochem.2007.03.012
- [148] Chatterjee D., Mahata A.: Evidence of superoxide radical formation in the photodegradation of pesticide on the dye modified TiO₂ surface using visible light, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2004) 165 (1–3) 19–23 10.1016/j.jphotochem.2004.02.015
- [149] Szabó-Bárdos E., Cafuta A., Hegedűs P., Fónagy O., Kiss G., Babić S., Škorić I., Horváth O.: Photolytic and photocatalytic degradation of nitrofurantoin and its photohydrolytic products, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2020) 386 (September 2019) 112093 10.1016/j.jphotochem.2019.112093
- [150] Vamathevan V., Amal R., Beydoun D., Low G., McEvoy S.: Photocatalytic oxidation of organics in water using pure and silver-modified titanium dioxide particles, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2002) 148 (1–3) 233–245 [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00049-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00049-7)
- [151] Kwon B. G., Kim J.-O., Kwon J.-K.: An advanced kinetic method for HO₂[•]/O₂^{•-} determination by using terephthalate in the aqueous solution, *Environ. Eng. Res.*, (2012) 17 (4) 205–210 10.4491/eer.2012.17.4.205
- [152] Bedouhène S., Moulti-Mati F., Hurtado-Nedelec M., Dang P. M.-C., El-Benna J.: Luminol-amplified chemiluminescence detects mainly superoxide anion produced by human neutrophils., *Am. J. Blood Res.*, (2017) 7 (4) 41–48
- [153] Daimon T., Hirakawa T., Kitazawa M., Suetake J., Nosaka Y.: Formation of singlet molecular oxygen associated with the formation of superoxide radicals in aqueous suspensions of TiO₂ photocatalysts, *Appl. Catal. A Gen.*, (2008) 340 (2) 169–175 10.1016/j.apcata.2008.02.012
- [154] Nosaka Y., Yamashita Y., Fukuyama H.: Application of chemiluminescent probe to monitoring superoxide radicals and hydrogen peroxide in TiO₂ photocatalysis, *J. Phys. Chem. B.*, (1997) 101 (30) 5822–5827 10.1021/jp970400h
- [155] Xiao J., Xie Y., Han Q., Cao H., Wang Y., Nawaz F., Duan F.: Superoxide radical-mediated photocatalytic oxidation of phenolic compounds over Ag⁺/TiO₂: Influence of electron donating and withdrawing substituents, *J. Hazard. Mater.*, (2016) 304 126–133 10.1016/j.jhazmat.2015.10.052
- [156] Kaur S., Singh V.: Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized TiO₂, *Ultrason. Sonochem.*, (2007) 14 (5) 531–537 10.1016/j.ultsonch.2006.09.015
- [157] Mahrouqi H. K. N., Nawi M. A., Nawawi W. I.: Photodegradation of 4-Chlorophenol using Carbon Coated TiO₂ under Solar Irradiation, *Int. J. Sci. Res. Publ.*, (2014) 4 (6) 1–7
- [158] El-Najjar N., Gali-Muhtasib H., Ketola R. A., Vuorela P., Urtti A., Vuorela H.: The chemical and biological activities of quinones: Overview and implications in analytical detection, *Phytochem. Rev.*, (2011) 10 (3) 353–370 10.1007/s11101-011-9209-1

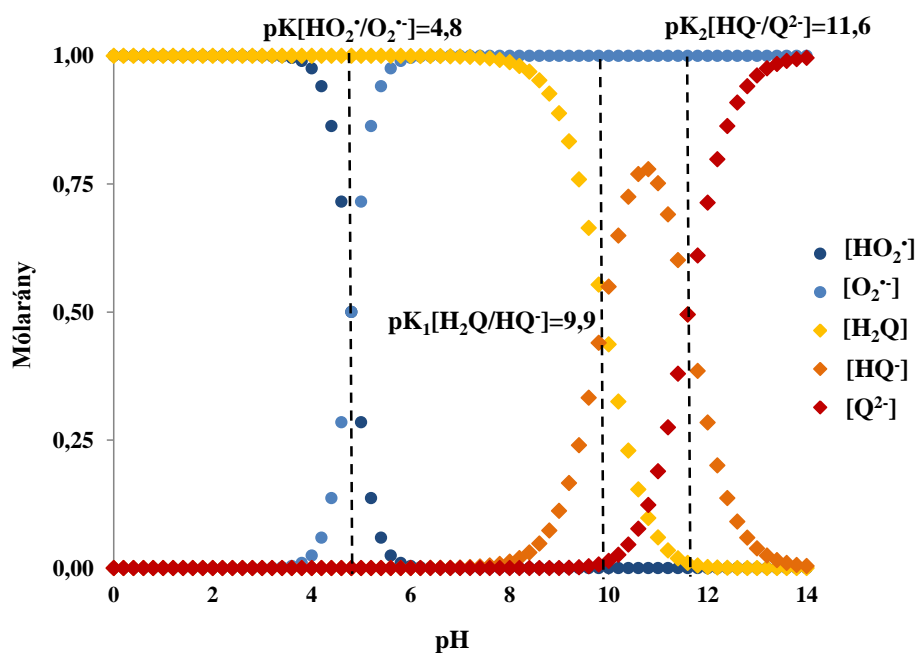
- [159] Wilke T., Schneider M., Kleinermaans K.: 1,4-Hydroquinone is a Hydrogen Reservoir for Fuel Cells and Recyclable via Photocatalytic Water Splitting, *Open J. Phys. Chem.*, (2013) 03 (02) 97–102 10.4236/ojpc.2013.32012
- [160] Hartley W. N., Leonard A. G. G.: VI.—The absorption spectra of para-benzoquinone, quinol, and quinhydrone in the state of vapour and in solution, *J. Chem. Soc. Trans.*, (1909) 95 (0) 34–52 10.1039/CT9099500034
- [161] Leighton P. A., Forbes G. S.: The photochemical decomposition of benzoquinone in water and in alcohol, *J. Am. Chem. Soc.*, (1929) 51 (12) 3549–3559 10.1021/ja01387a006
- [162] Poupě F.: A polarographic investigation of photochemical changes in quinones, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.*, (1947) 12 225–236 10.1135/cccc19470225
- [163] Heindel N. D., Pfau M. A.: A profitable partnership: Giacomo Ciamician and Paul Silber, *J. Chem. Educ.*, (1965) 42 (7) 383 10.1021/ed042p383
- [164] Ononye A. I.: The mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions, (1985)
- [165] Schuchmann M. N., Bothe E., Von Sonntag J., Von Sonntag C.: Reaction of $\cdot\text{OH}$ radicals with benzoquinone in aqueous solutions. A pulse radiolysis study, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.*, (1998) (4) 791–796 10.1039/a708772a
- [166] Alegria A. E., Ferrer A., Sepulveda E.: Photochemistry of water-soluble quinones. production of a water-derived spin adduct, *Photochem. Photobiol.*, (1997) 66 (4) 436–442 10.1111/j.1751-1097.1997.tb03170.x
- [167] Trumpower B. L.: Function of quinones in energy conserving systems, Elsevier (1982) 10.1016/B978-0-12-701280-3.X5001-4
- [168] Joschek H.-I., Miller S. I.: Photooxidation of phenol, cresols, and 1,2-dihydroxybenzenes, *J. Am. Chem. Soc.*, (1966) 88 (14) 3273–3281 10.1021/ja00966a019
- [169] Kurien K. C., Robins P. A.: Photolysis of aqueous solutions of p-benzoquinone: a spectrophotometric investigation, *J. Chem. Soc. B Phys. Org.*, (1970) (0) 855–859 10.1039/J29700000855
- [170] Song Y., Buettner G. R.: Thermodynamic and kinetic considerations for the reaction of semiquinone radicals to form superoxide and hydrogen peroxide, *Free Radic. Biol. Med.*, (2010) 49 (6) 919–962 10.1016/j.freeradbiomed.2010.05.009
- [171] von Sonntag J., Mvula E., Hildenbrand K., von Sonntag C.: Photohydroxylation of 1,4-benzoquinone in aqueous solution revisited, *Chem. – A Eur. J.*, (2004) 10 (2) 440–451 10.1002/chem.200305136
- [172] Ononye A. I., Bolton J. R.: Mechanism of the photochemistry of p-benzoquinone in aqueous solutions: 2. Optical flash photolysis studies, *J. Phys. Chem.*, (1986) 90 (23) 6270–6274 10.1021/j100281a040
- [173] Dang T. T. T., Le S. T. T., Channei D., Khanitchaidecha W., Nakaruk A.: Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process, *Res. Chem. Intermed.*, (2016) 42 (6) 5961–5974 10.1007/s11164-015-2417-3

- [174] Su R., Tiruvalam R., He Q., Dimitratos N., Kesavan L., Hammond C., Lopez-Sanchez J. A., Bechstein R., Kiely C. J., Hutchings G. J., Besenbacher F.: Promotion of phenol photodecomposition over TiO₂ using Au, Pd, and Au–Pd nanoparticles, *ACS Nano.*, (2012) 6 (7) 6284–6292 10.1021/nm301718v
- [175] Sobczynski A., Duczmal L., Dobosz A.: Photocatalysis by illuminated titania: oxidation of hydroquinone and p-benzoquinone, *Monatshefte für Chemie.*, (1999) 130 377–384
- [176] Abdollahi Y., Abdullah A. H., Gaya U. I., Ahmadzadeh S., Zakaria A., Shameli K., Zainal Z., Jahangirianb H., Yusof N. A.: Photocatalytic degradation of 1,4-benzoquinone in aqueous ZnO dispersions, *J. Braz. Chem. Soc.*, (2012) 23 (2) 236–240 10.1590/S0103-50532012000200007
- [177] Beranek R., Kisch H.: Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO₂, *Photochem. Photobiol. Sci.*, (2008) 7 (1) 40–48 10.1039/B711658F
- [178] Sharma P. K., Cortes M. A. L. R. M., Hamilton J. W. J., Han Y., Byrne J. A., Nolan M.: Surface modification of TiO₂ with copper clusters for band gap narrowing, *Catal. Today.*, (2018) (November) 10.1016/j.cattod.2017.12.002
- [179] Ninomiya K., Noda K., Ogino C., Kuroda S. I., Shimizu N.: Enhanced ·OH radical generation by dual-frequency ultrasound with TiO₂ nanoparticles: Its application to targeted sonodynamic therapy, *Ultrason. Sonochem.*, (2014) 21 (1) 289–294 10.1016/j.ultsonch.2013.05.005
- [180] Hatchard C. G., Parker C. A., Bowen E. J.: A new sensitive chemical actinometer - II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, (1956) 235 (1203) 518–536 10.1098/rspa.1956.0102
- [181] Lehoczki T., Józsa É., Osz K.: Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2013) 251 63–68 10.1016/j.jphotochem.2012.10.005
- [182] Meites L., Meltes T.: Removal of oxygen from gas streams, *Anal. Chem.*, (1948) 20 (10) 984–985 10.1021/ac60022a044
- [183] Lin Y., Lin C.: Catalytic and photocatalytic degradation of ozone via utilization of controllable nano-Ag modified on TiO₂, *Environ. Prog.*, (2008) 27 (4) 496–502 10.1002/ep.10305
- [184] Fónagy O., Hegedűs P., Szabó-Bárdos E., Dobrádi A., Horváth O.: Improvement possibilities of heterogeneous photocatalysis with the aim of in-field use, *Hungarian J. Ind. Chem.*, (2017) 45 (1) 37–48 10.1515/hjic-2017-0007
- [185] Trebs P.: Degradation of neonicotinoid insecticides by different advanced oxidation processes and studying the effect of ozone on TiO₂ photocatalysis, (2007) 75 229–238 10.1016/j.apcatb.2007.04.014
- [186] Hernández-Alonso M. D., Coronado J. M., Javier Maira A., Soria J., Loddo V., Augugliaro V.: Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photocatalytic oxidation of free cyanide ions, *Appl. Catal. B Environ.*, (2002) 39 (3) 257–267 10.1016/S0926-3373(02)00119-4
- [187] Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D.: Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options, *J. Hydrol.*, (2010) 389 (3–4) 416–428 10.1016/j.jhydrol.2010.06.005

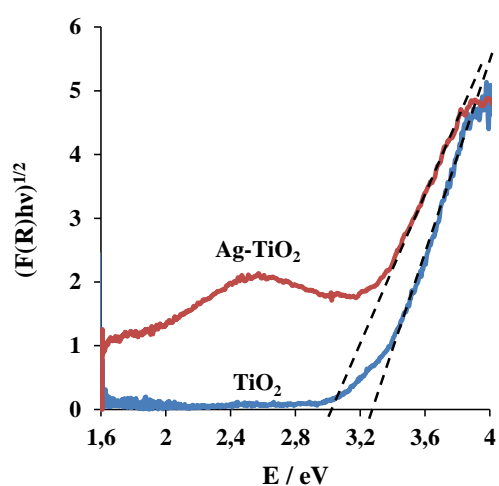
- [188] Meffe R., de Bustamante I.: Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy, *Sci. Total Environ.*, (2014) 481 (1) 280–295 10.1016/j.scitotenv.2014.02.053
- [189] Carballa M., Omil F., Lema J. M., Llombart M., García-Jares C., Rodríguez I., Gómez M., Ternes T.: Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, *Water Res.*, (2004) 38 (12) 2918–2926 10.1016/j.watres.2004.03.029
- [190] Antonopoulou M., Kosma C., Albanis T., Konstantinou I.: An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale, *Sci. Total Environ.*, (2021) 765 144163 <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144163>
- [191] Fónagy O., Szabó-Bárdos E., Horváth O.: 1,4-Benzoquinone and 1,4-hydroquinone based determination of electron and superoxide radical formed in heterogeneous photocatalytic systems, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2020) 407 113057 10.1016/j.jphotochem.2020.113057
- [192] Hoffmann M. R., Martin S. T., Choi W., Bahnemann D. W.: Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.*, (1995) 95 (1) 69–96 10.1021/cr00033a004
- [193] Józsa É., Kiss V., Ósz K.: Photochemical processes of 1,4-benzoquinones in aqueous medium, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2018) 360 (April) 166–173 10.1016/j.jphotochem.2018.04.024
- [194] Näykki T., Jalukse L., Helm I., Leito I.: Dissolved oxygen concentration interlaboratory comparison: What can we learn?, *Water (Switzerland)*, (2013) 5 (2) 420–442 10.3390/w5020420
- [195] Zamadar M., Cook A. R., Lewandowska-Andralojc A., Holroyd R., Jiang Y., Bikalis J., Miller J. R.: Electron transfer by excited benzoquinone anions: slow rates for two-electron transitions, *J. Phys. Chem. A*, (2013) 117 (35) 8360–8367 10.1021/jp403113u
- [196] Brunmark A., Cadenas E.: Oxidation of quinones by H₂O₂: Formation of epoxy- and hydroxyquinone adducts and electronically excited states, *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*. pp. 81–86, Springer US, Boston, MA (1988)
- [197] Józsa É., Purgel M., Bihari M., Fehér P. P., Sustyák G., Várnagy B., Kiss V., Ladó E., Ósz K.: Kinetic studies of hydroxyquinone formation from water soluble benzoquinones, *New J. Chem.*, (2014) 38 (2) 588–597 10.1039/C3NJ01274C
- [198] Derikvand F., Bigi F., Maggi R., Piscopo C. G., Sartori G.: Oxidation of hydroquinones to benzoquinones with hydrogen peroxide using catalytic amount of silver oxide under batch and continuous-flow conditions, *J. Catal.*, (2010) 271 (1) 99–103 10.1016/j.jcat.2010.02.015
- [199] James A., Morison K., Todd S.: A mathematical model of the defence mechanism of a bombardier beetle, *J. R. Soc. Interface.*, (2013) 10 (79) 10.1098/rsif.2012.0801
- [200] Owsik I., Kolarz B.: The oxidation of hydroquinone to p-benzoquinone catalysed by Cu(II) ions immobilized on acrylic resins with aminoguanidyl groups: Part 1, *J. Mol. Catal. A Chem.*, (2002) 178 (1–2) 63–71 10.1016/S1381-1169(01)00299-0

- [201] Crowell R. A., Lian R., Sauer M. C., Oulianov D. A., Shkrob I. A.: Geminate recombination of hydroxyl radicals generated in 200 nm photodissociation of aqueous hydrogen peroxide, *Chem. Phys. Lett.*, (2004) 383 (5–6) 481–485 10.1016/j.cplett.2003.11.062
- [202] Shiraishi F., Nakasako T., Hua Z.: Formation of hydrogen peroxide in photocatalytic reactions, *J. Phys. Chem. A.*, (2003) 107 (50) 11072–11081 10.1021/jp036237+
- [203] Hirakawa T., Yawata K., Nosaka Y.: Photocatalytic reactivity for $O_2^{\cdot-}$ and $\cdot OH$ radical formation in anatase and rutile TiO_2 suspension as the effect of H_2O_2 addition, *Appl. Catal. A Gen.*, (2007) 325 (1) 105–111 10.1016/j.apcata.2007.03.015
- [204] Nakarada Đ., Petković M.: Mechanistic insights on how hydroquinone disarms $\cdot OH$ and $\cdot OOH$ radicals, *Int. J. Quantum Chem.*, (2018) 118 (4) e25496 10.1002/qua.25496
- [205] Chakraborty S., Biswas P. K.: Elucidation of the mechanistic pathways of the hydroxyl radical scavenging reaction by daidzein using hybrid QM/MM dynamics, *J. Phys. Chem. A.*, (2012) 116 (34) 8775–8785 10.1021/jp303543z
- [206] Araña J., Fernández Rodríguez C., González Díaz O., Herrera Melián J. A., Pérez Peña J.: Role of Cu in the Cu- TiO_2 photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes, *Catal. Today.*, (2005) 101 (3-4 SPEC. ISS.) 261–266 10.1016/j.cattod.2005.03.006
- [207] Daimon T., Nosaka Y.: Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO_2 photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence, *J. Phys. Chem. C.*, (2007) 111 (11) 4420–4424 10.1021/jp070028y
- [208] Ross A. B., Neta P.: Rate constants for reactions of aliphatic carbon-centered radicals in aqueous solutions, (U.S. Department of Commerce / National Bureau of Standards, Washington) (1982)
- [209] Rincón A. G., Pulgarin C., Adler N., Peringer P.: Interaction between E. coli inactivation and DBP-precursors - dihydroxybenzene isomers - in the photocatalytic process of drinking-water disinfection with TiO_2 , *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (2001) 139 (2–3) 233–241 10.1016/S1010-6030(01)00374-4
- [210] Hobbs A. J., Tucker J. F., Gibson A.: Differentiation by hydroquinone of relaxations induced by exogenous and endogenous nitrates in non-vascular smooth muscle: role of superoxide anions, *Br. J. Pharmacol.*, (1991) 104 (3) 645–650 10.1111/j.1476-5381.1991.tb12483.x
- [211] Kohno M., Mokudai T., Ozawa T., Niwano Y.: Free radical formation from sonolysis of water in the presence of different gases, *J. Clin. Biochem. Nutr.*, (2011) 49 (2) 96–101 10.3164/jcbn.10-130
- [212] Sanjust E., Rinaldi A. C., Rescigno A., Porcu M. C., Alberti G., Rinaldi A., Finazzi-Agro A.: A hydroxyquinone with amine oxidase activity: preparation and properties, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, (1995) 208 (2) 825–834 10.1006/bbrc.1995.1411

Mellékletek



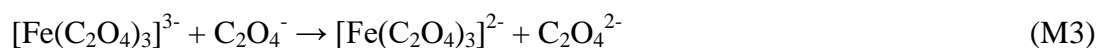
1. melléklet: A H_2Q és O_2^{2-} -ok protonált és deprotonált formájának eloszlása a pH függvényében.



2. melléklet: Módosítatlan Degussa P25 TiO_2 és Ag-TiO_2 gerjesztési küszöbenergiájának meghatározása diffúz reflektanciás mérés alapján.

3. melléklet

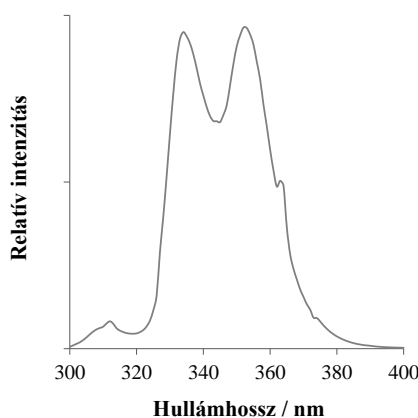
Trioxalato-ferrát(III)-mal való aktinometrázás során lejátszódó folyamatok



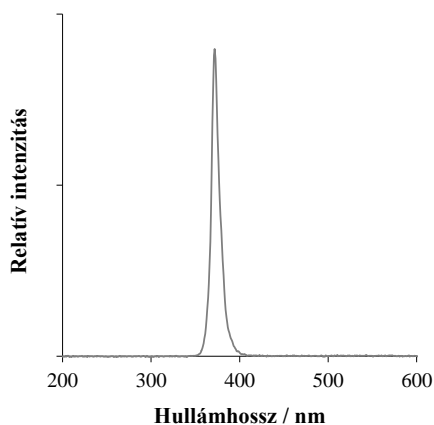
A vas(II)komplex fényelnyelése elhanyagolhatóan kicsi a vas(III)komplexé mellett, ezért a fotolízis alatt gyakorlatilag csak a trioxalato-ferrát(III) nyeli el a reaktorba belépő fotonokat. A képződő vas(II)ionok koncentrációját az 1,10-fenantrolinnal képzett vas(II)komplex fényelnyelése alapján határozzuk meg. A trisz-fenantrolin-ferrát(II) komplex vizes oldata vörös színű, ezt a színt eredményező elnyelési sáv maximuma 510 nm-nél figyelhető meg.

Aktinometriáláshoz használt oldatok összetétele

- 1.) Ferrioxalát aktinométer oldat: 0,006 M $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,05 M H_2SO_4 vizes oldata
- 2.) Fenantrolin oldat: 1,10-fenantrolin 0,1 % (m/m) vizes oldata
- 3.) Nátrium-acetát-ecetsav puffer oldat: 600 cm³ 1 M NaCH_3COO és 10,0 cm³ 20 % (m/m) koncentrációjú kénsav oldat elegye 1 dm³-re hígítva Milli-Q vízzel



4. melléklet: A fénycső sugárzási színeképe.



5. melléklet: A LED fényforrás sugárzási színekepe.

6. melléklet: A benzolszulfonsav és a kereskedelmi forgalomból beszerzett hidroxí-származékainak spektrális adatai.

Vegyület	Abszorbancia		Emisszió
	λ_{\max} [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	λ_{\max} [nm]
Benzolszulfonsav	262	439	287
4-hidroxí-benzolszulfonsav	277	868	305
2,5-dihidroxí-benzolszulfonsav	302	3337	352

7. melléklet: Az 1,4-benzokinon és alkalmazott származékainak spektrális adatai.

	1,4-BQ ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	1,4- H₂Q ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	1,2,4-THB ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	2,5-HO-BQ ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]
Abszorbancia				
max₁	(246 nm) 15096	(221 nm) 4330	(200-225 nm) 23651	(203 nm) 19634
max₂	(295 nm) 386	(288 nm) 2245	(289 nm) 3577	(293 nm) 15789
max₃	(417 nm) 80	-	-	(490 nm) 869
Emisszió				
λ_{gerj}	-	295	-	-
λ_{em}	-	330	-	-

8. melléklet

Szonolízis során lejátszódó reakciók

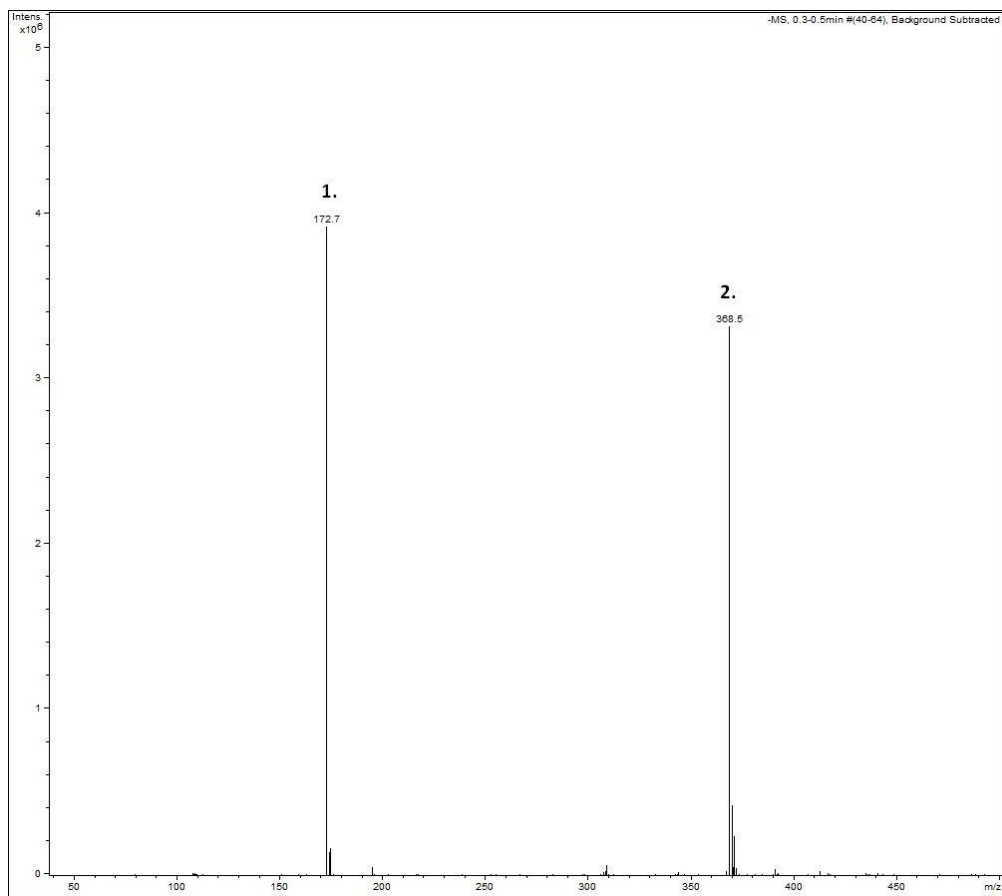
Kohno és munkatársai különböző gáz atmoszférákban vizsgálták a víz szonolízisét magas frekvenciájú (1650 kHz) ultrahang hatására [11,211]. Oxidatív körülmények között ESR spektroszkópiát és DMPO gyökbefogót alkalmazva csak $\cdot\text{OH}$ gyökre jellemző jelet detektáltak. A $\text{H}\cdot$ gyökök jelenlétét nem sikerült bizonyítaniuk. Arra a következtetésre jutottak, hogy a $\cdot\text{OH}$ gyökök valószínűleg nem az 53. egyenletben leírt folyamat alapján, hanem más reakciókban képződnek, ahol a $\text{H}\cdot$ gyökök keletkezése gátolt (M6., M7. egyenletek) vagy gyorsan elreagálnak (M8. egyenlet).



9. melléklet: A 4-HBS átalakulásának és mineralizációjának sebessége különböző kísérleti körülmények között [4,112].

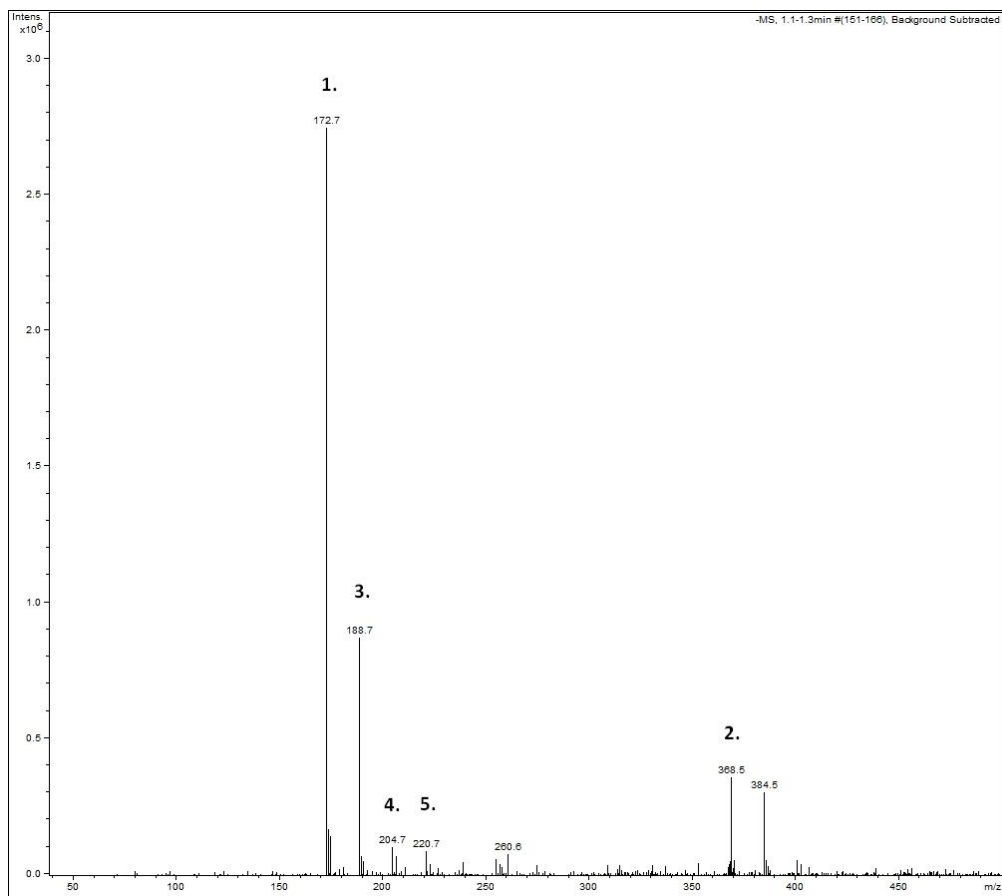
	4-HBS [mM min ⁻¹]	TOC [mg dm ⁻³ min ⁻¹]
O₃	2,0 × 10 ⁻³	7,1 × 10 ⁻³
O₃+UV	2,7 × 10 ⁻³	8,6 × 10 ⁻³
levegő+TiO₂+UV	3,5 × 10 ⁻³	9,6 × 10 ⁻²
levegő+Ag-TiO₂+UV	6,6 × 10 ⁻³	1,1 × 10 ⁻¹
O₃+TiO₂+UV	6,7 × 10 ⁻³	2,3 × 10 ⁻¹

A meghatározás hibája: ± 5 %.



10. melléklet: A kiindulási 4-hidroxi-benzolszulfonsav oldat (kromatográfiás elválasztás nélküli) tömegspektruma.

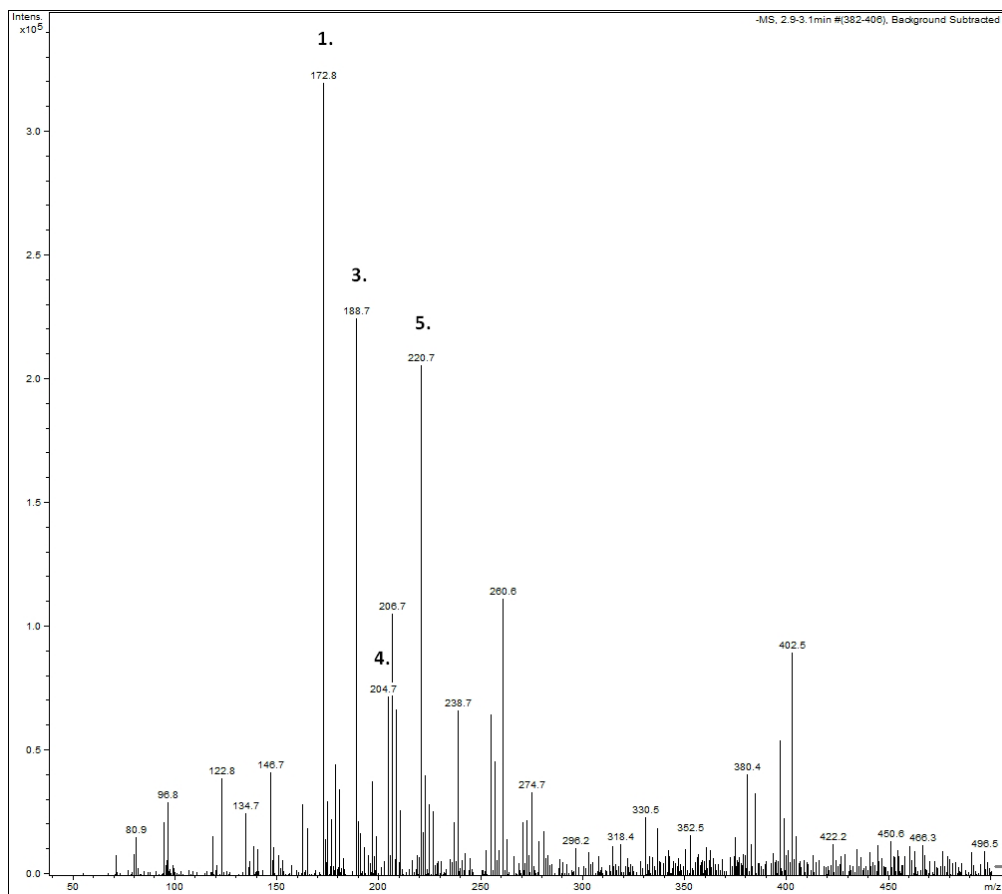
1. $m/z = 172,7$ a kiindulási anyag (4-HBS) molekulaionja
2. $m/z = 368,5$ a kiindulási anyag dimere, melyben egy H-t egy Na helyettesít
 $c(4\text{-HBS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$



11. melléklet: A szakaszos eljárás 120. percében vett minta (kromatográfias elválasztás nélküli) tömegspektruma.

1. $m/z = 172,7$ a kiindulási anyag (4-HBS) molekulaionja
2. $m/z = 368,5$ a kiindulási anyag dimere, melyben egy H-t egy Na helyettesít
3. $m/z = 188,7$ dihidroxi-benzolszulfonsav
4. $m/z = 204,7$ trihidroxi-benzolszulfonsav
5. $m/z = 220,7$ tetrahidroxi-benzolszulfonsav

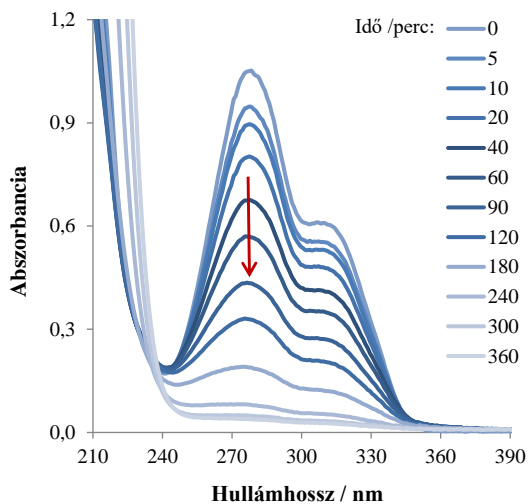
$c(4\text{-HBS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $c(\text{O}_3) = 0,35 \text{ mM min}^{-1}$, $\text{levegő} = 40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{Ag-TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$



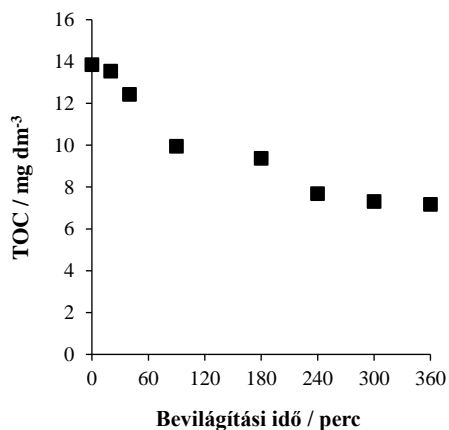
12. melléklet: A szakaszos eljárás 160. percében vett minta (kromatográfias elválasztás nélküli) tömegspektruma.

1. $m/z= 172,7$ a kiindulási anyag (4-HBS) molekulaionja
2. $m/z= 368,5$ a kiindulási anyag dimere, melyben egy H-t egy Na helyettesít
3. $m/z= 188,7$ dihidroxi-benzolszulfonsav
4. $m/z= 204,7$ trihidroxi-benzolszulfonsav
5. $m/z= 220,7$ tetrahidroxi-benzolszulfonsav

$c(4\text{-HBS})_0 = 10^{-3} \text{ M}$, $c(\text{O}_3) = 0,35 \text{ mM min}^{-1}$, $\text{levegő} = 40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{Ag-TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$



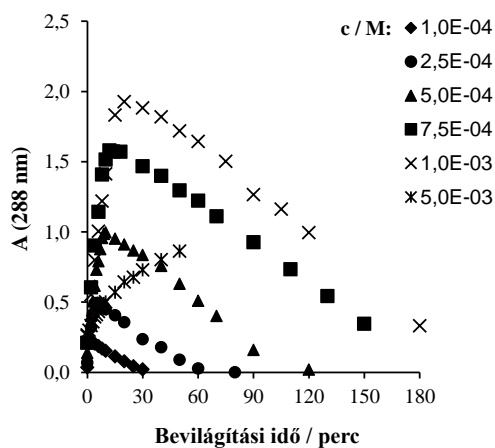
A: fénynyelés



B: TOC

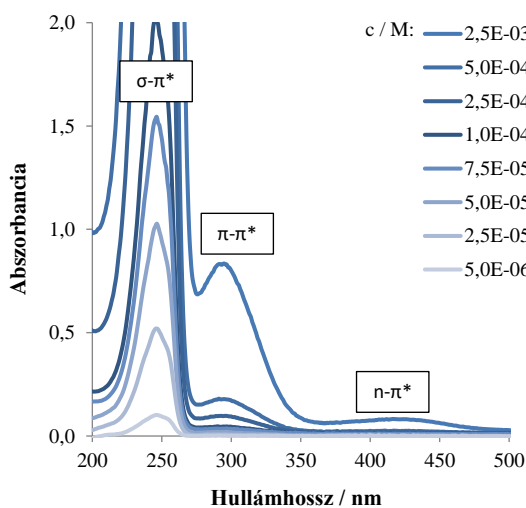
13. melléklet: Kumarin+O₃ kísérlet mintáinak fénynyelési színeke (A) és TOC tartalma a bevilágítási idő függvényében (B).

$c(\text{kumarin})_0 = 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{O}_3) = 0,35 \text{ mM}$, $\text{levegő} = 40 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $\ell = 1 \text{ cm}$

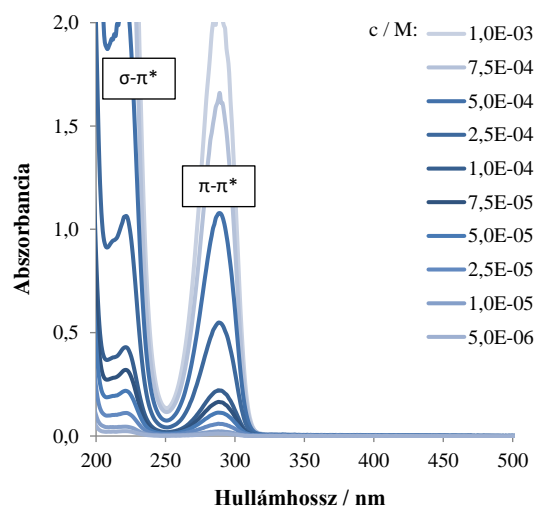


14. melléklet: A fénynyelés változása az 1,4-hidrokinonra jellemző 288 nm-en, az 1,4-benzokinin fotokatalitikus kísérletei során (BQ+TiO₂+levegő+UV) különböző kiindulási koncentrációk alkalmazásakor.

$\text{levegő} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$



A: 1,4-benzokinon



B: 1,4-hidrokinon

15. melléklet: A BQ és H₂Q fényelnyelési színe különböző koncentrációk esetén.

($\ell = 1$ cm)

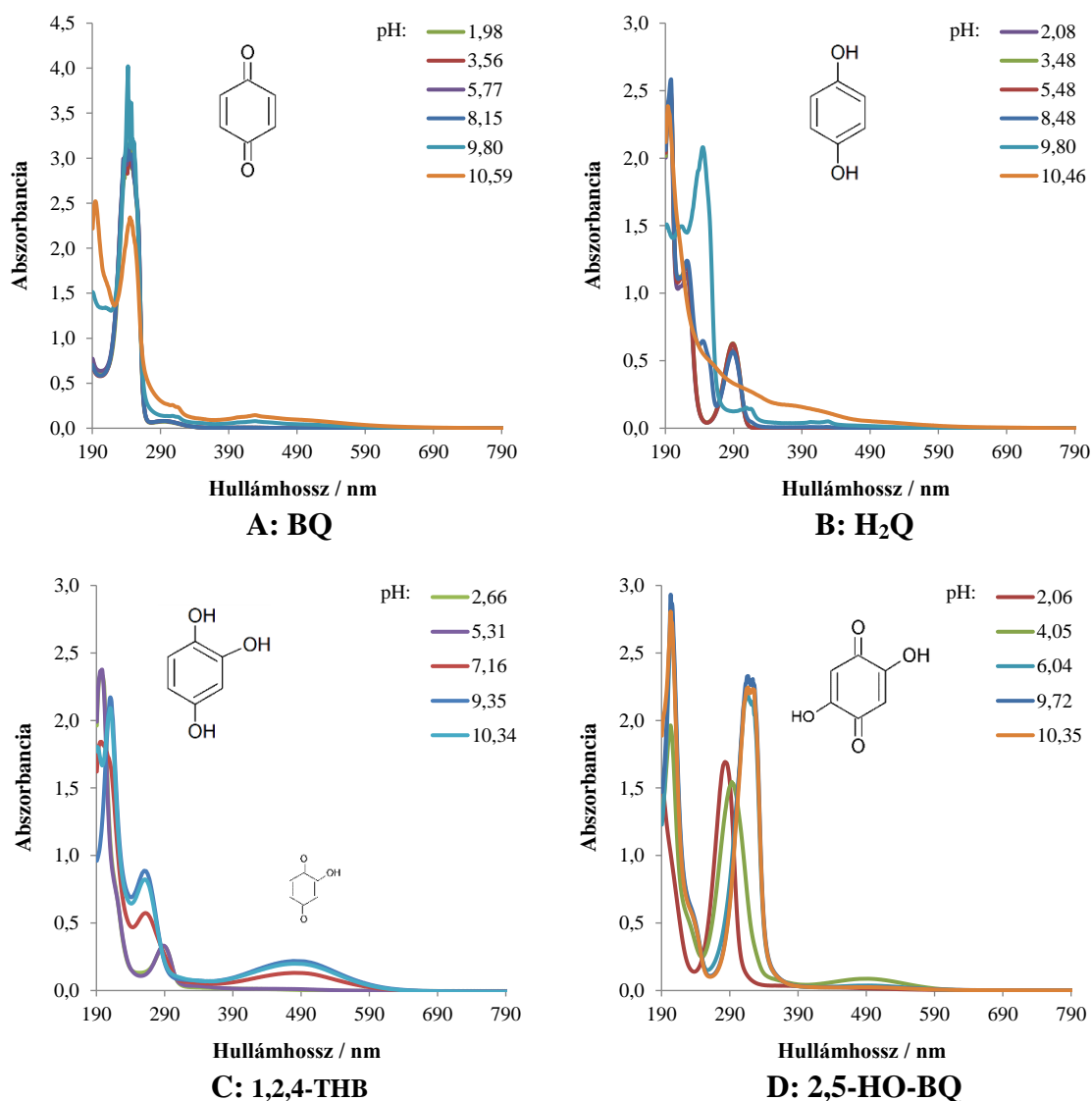
Az 1,4-benzokinon (BQ) fényelnyelési színe különböző koncentrációk esetén (15. melléklet/A): a $\sigma\text{-}\pi^*$ átmenetre jellemző 246 nm-nél, a $\pi\text{-}\pi^*$ átmenetre jellemző az UV-tartományban (295 nm) és az $n\text{-}\pi^*$ átmenetre jellemző a látható tartományban (417 nm). A vegyület színe csak erősen lúgos tartományban ($pH > 9,5$) változik csak meg (16. melléklet/A). A pH növelésével a legintenzívebb 246 nm-es sáv intenzitása lecsökken, míg 195 nm-en új csúcs jelenik meg. A 295 nm-es váll jellege is megváltozik, az aromás rendszerre jellemző finom sáv szerkezetet mutat, miközben a látható tartományban 360-690 nm között a fényelnyelés mértéke nő.

Az 1,4-hidrokinon (H₂Q) abszorpciós maximumai 221 és 288 nm-nél helyezkednek el (15. melléklet/B). A H₂Q színe különböző koncentrációk esetén ($pH = 8,48$ értéken 235 nm-nél megjelenik egy új csúcs és a pH további emelésével az abszorpciós sávok felbomlanak (16. melléklet/B). A H₂Q $pH > 7$ értéken oldott O₂ hatására BQ-ná oxidálódik, a reakció sebessége a pH növelésével gyorsul [169]. Az általunk is megfigyelt színe különböző koncentrációk esetén változások oka, hogy $pH > 9$ tartományban a BQ és H₂Q instabilak, oxigén hatására 2,5-dihidroxi-benzokinonná (2,5-HO-BQ) és egyéb oxidált intermediereké alakulnak [169].

Az 1,2,3-trihidroxi-benzol (1,2,4-THB) (16. melléklet/C) színe nagyon hasonló a hidrokinonéhoz: lokális elnyelési maximumai 200-225 és 289 nm-en találhatóak. A vegyület már semleges pH -n (7,16) de lúgos pH -n még gyorsabban oxigén hatására 2-hidroxi-1,4-benzokinonná (2-HO-BQ) oxidálódik [169] (16. melléklet/C: $pH = 7,16; 9,35; 10,34$). A 2-hidroxi-1,4-benzokinon instabilitása miatt kereskedelmi forgalomban

nem kapható, ezért tiszta oldatát nem tudtam elkészíteni. Fényelnyelési maximumai 256 nm-en és protonált formában 385 nm-en, deprotonált állapotban 485-490 nm-en ($pK=4,5$) találhatóak irodalmi adatok alapján [159,169,193,212].

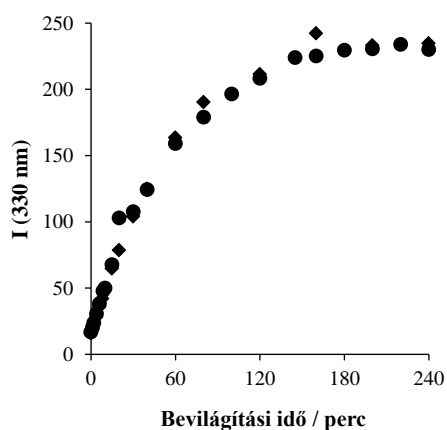
A 2-HO-BQ könnyen tovább oxidálódik 2,5-dihidroxi-1,4-benzokinonná (16. melléklet/D), melynek 203, 292-293 és 490 nm-en találhatóak a lokális fényelnyelési maximumai. A 2,5-HO-BQ pK értékei 2,71 és 5,18. Oldata pH -jának változtatásakor a maximumok eltolódása figyelhető meg a több lépéses deprotonálódás következtében.



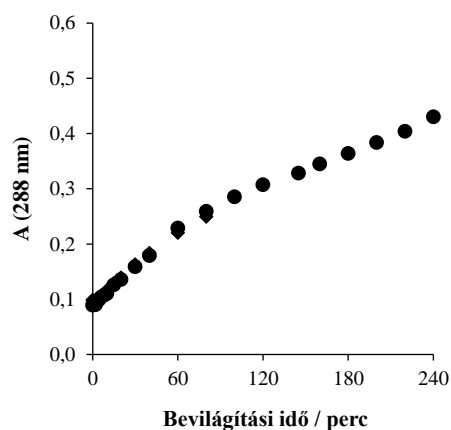
16. melléklet: Sztenderd vegyületek színeképi változása a pH függvényében ($\ell=1$ cm).

A: $c(\text{BQ})=2,5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³; $pH_{\text{alap}}=5,77$; B: $c(\text{H}_2\text{Q})=2,5 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³; $pH_{\text{alap}}=5,48$;

C: $c(1,2,4\text{-THB})=10^{-4}$ mol dm⁻³; $pH_{\text{alap}}=5,31$; D: $c(2,5\text{-HO-BQ})=10^{-4}$ mol dm⁻³; $pH_{\text{alap}}=4,05$;



A: Emisszió intenzitás 330 nm-en

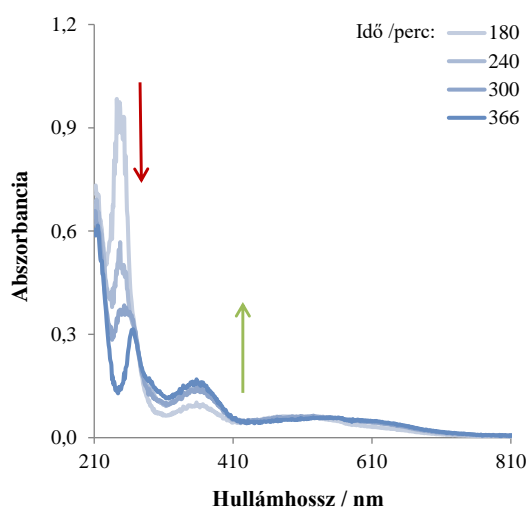


B: Abszorbancia 288 nm-en

17. melléklet: A BQ fotolízise esetén az emissziós intenzitás alakulása 330 nm-en.

• – BQ+Ar+UV ♦ – BQ+levegő+UV

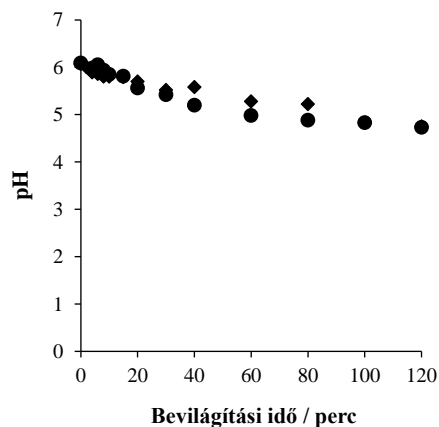
$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő}/\text{Ar} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$, $\lambda_{\text{gerj}} = 288 \text{ nm}$



18. melléklet: BQ+Ar+UV bevilágítás színképi felbontásának „maradék”.

Mért $A - ((c(\text{BQ})\text{-ból számított } A) + (c(\text{H}_2\text{Q})\text{-ból számolt } A)) = \text{maradék}$

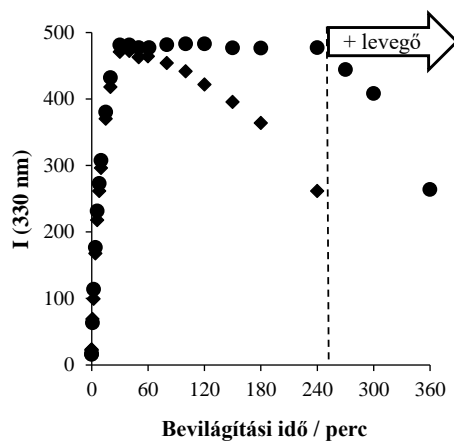
$A = \text{abszorbancia}$



19. melléklet: A BQ fotolízise esetén a reakcióelegy pH változása.

• – BQ+Ar+UV ♦ – BQ+levegő+UV

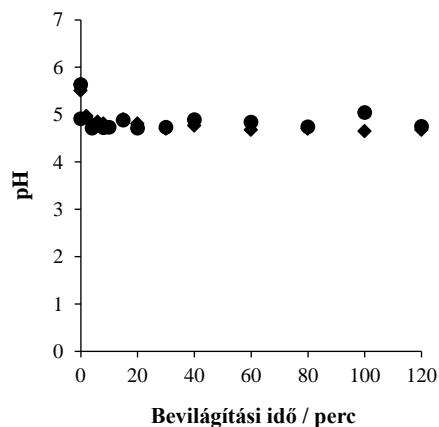
$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő}/\text{Ar} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$



20. melléklet: A BQ fotokatalízise esetén az emissziós intenzitás változása 330 nm-en.

• – BQ+TiO₂+Ar+UV ♦ – BQ+TiO₂+levegő+UV

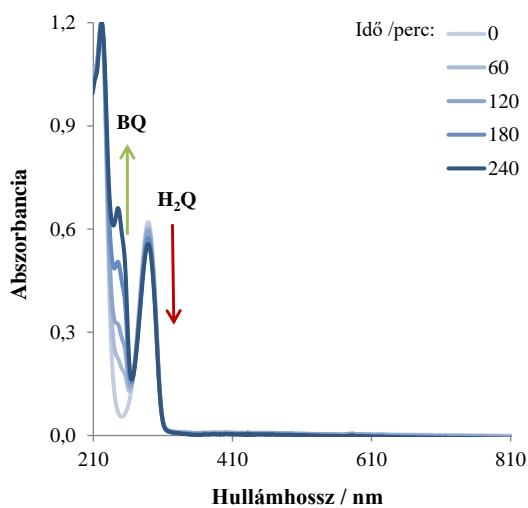
$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő}/\text{Ar} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$, $\lambda_{\text{gerj}} = 288 \text{ nm}$



21. melléklet: A pH változása BQ fotokatalitikus bevilágítása során.

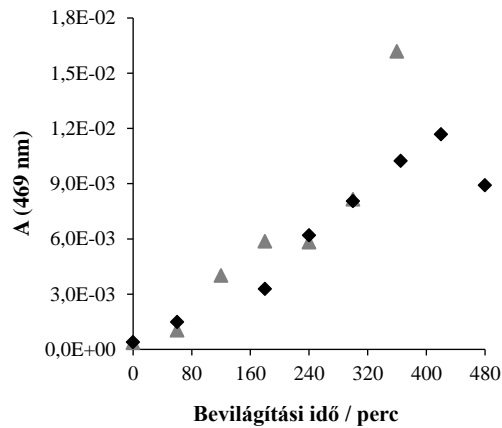
● – BQ+TiO₂+Ar+UV ♦ – BQ+TiO₂+levegő+UV

$c(\text{BQ})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő}/\text{Ar} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$



22. melléklet: A H₂Q termikus oxidációja (H₂Q+levegő) során bekövetkező színképi változások.

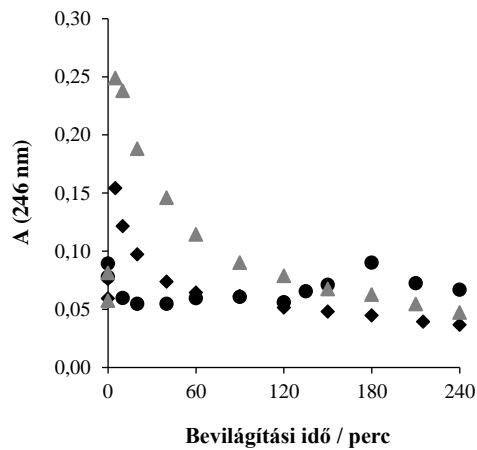
$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő} = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $\ell = 1 \text{ cm}$



23. melléklet: Az abszorbancia változása 469 nm-en a H₂Q oxikus fotolízisekor.

◆ – H₂Q+levegő+UV ▲ – H₂Q+O₂+UV

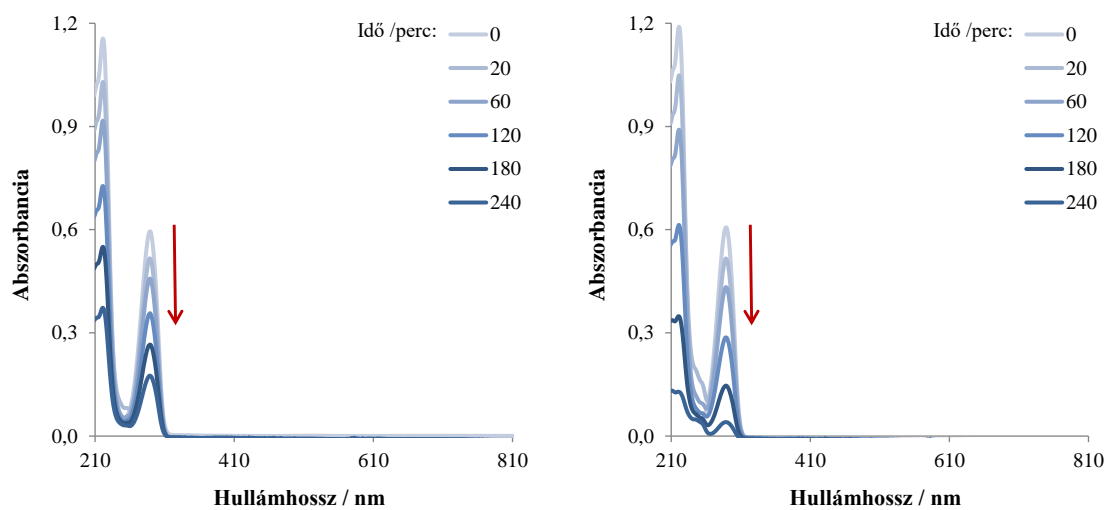
$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, levegő/O₂ = 10 dm³ h⁻¹, $\ell = 1 \text{ cm}$



24. melléklet: Az abszorbancia változása 246 nm-en a H₂Q fotokatalízise során.

● – H₂Q+TiO₂+Ar+UV ◆ – H₂Q+TiO₂+levegő+UV ▲ – H₂Q+TiO₂+O₂+UV

$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Ar/levegő/O₂ = 10 dm³ h⁻¹, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$

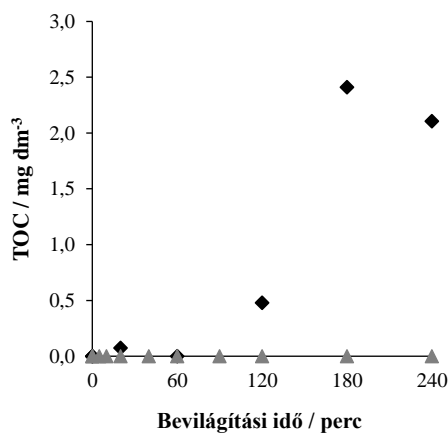


A: H₂Q+TiO₂+levegő+UV

B: H₂Q+TiO₂+ O₂+UV

25. melléklet: A H₂Q oxikus fotokatalízise esetén a minták fényelnyelési színeke.

$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő}/\text{O}_2 = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$

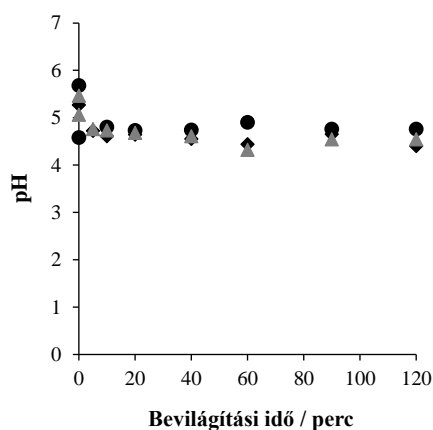


26. melléklet: A köztitermékek teljes szerves széntartalmának változása a H₂Q fotokatalitikus kísérletei során.

$$\text{TOC (mért)} - (\text{TOC (H}_2\text{Q)} + \text{TOC (BQ)}) = \text{TOC (intermedier)}$$

◆ – H₂Q+TiO₂+levegő+UV ▲ – H₂Q+TiO₂+ O₂+UV

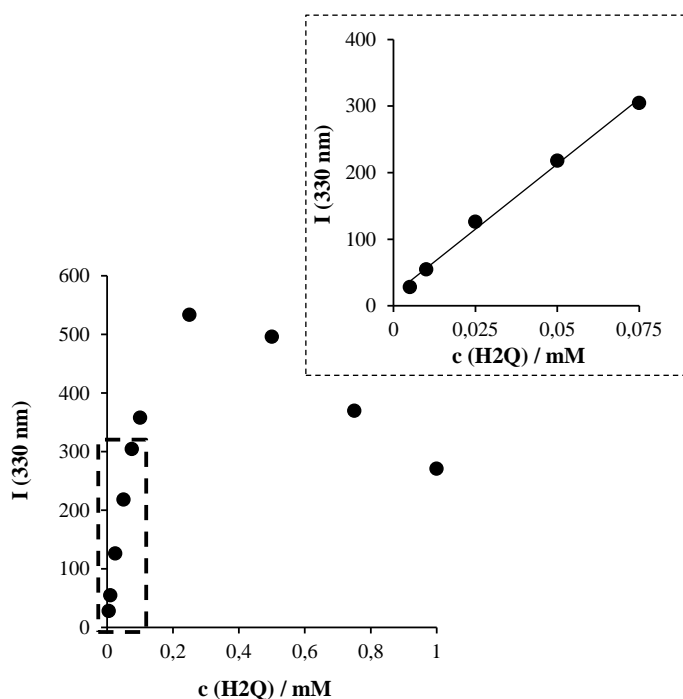
$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{levegő}/\text{O}_2 = 10 \text{ dm}^3 \text{ h}^{-1}$, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$



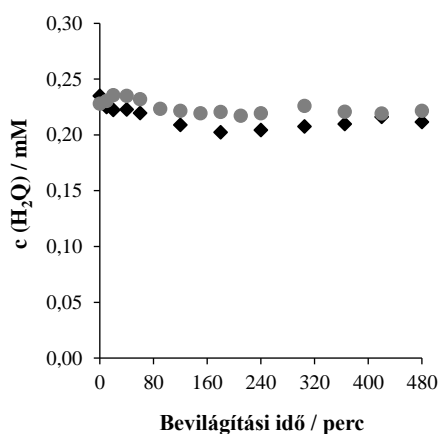
27. melléklet: A *pH* változása a bevilágítási idő függvényében a H₂Q fotokatalízisekor.

● – H₂Q+TiO₂+Ar+UV ◆ – H₂Q+TiO₂+levegő+UV ▲ – H₂Q+TiO₂+ O₂+UV

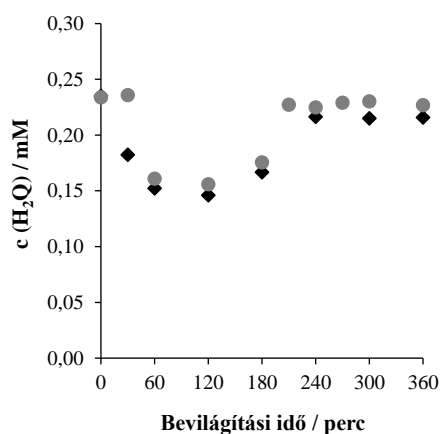
$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, Ar/levegő/O₂ = 10 dm³ h⁻¹, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$



28. melléklet: Különböző koncentrációjú H₂Q oldatok emissziós intenzitásának változása 330 nm-en ($\lambda_{\text{gerj}} = 288 \text{ nm}$).



A: H₂Q+levegő+UV



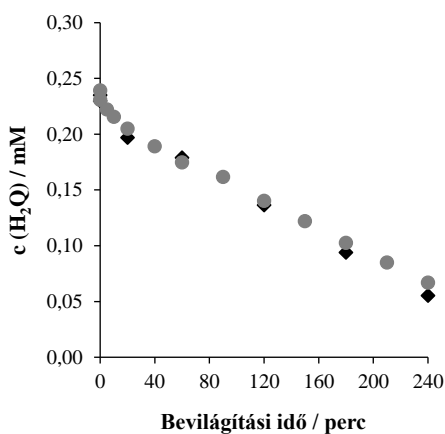
B: H₂Q+O₂+UV

29. melléklet: Emissziós és folyadékkromatográfiai mérések alapján meghatározott H₂Q koncentrációk oxikus fotolízis kísérletek során.

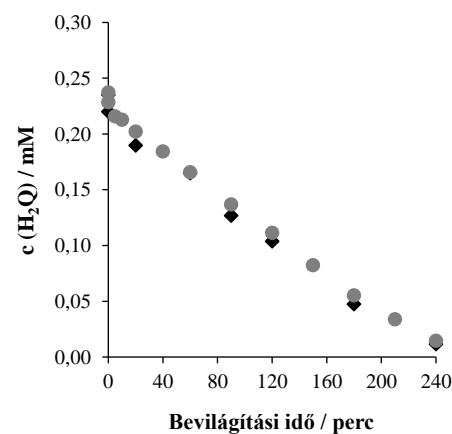
◆ – HPLC

● – emisszió

$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, levegő/O₂ = 10 dm³ h⁻¹, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\ell = 1 \text{ cm}$



A: TiO₂+levegő+UV



B: TiO₂+O₂+UV

30. melléklet: Emissziós és folyadékkromatográfiai mérések alapján meghatározott H₂Q koncentrációk összehasonlítása.

◆ – HPLC

● – emisszió

$c(\text{H}_2\text{Q})_0 = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, levegő/O₂ = 10 dm³ h⁻¹, $c(\text{TiO}_2) = 1 \text{ g dm}^{-3}$

Köszönetnyilvánítás

Doktori disszertációm elkészülte életem egy nagy mérföldköve, melyet az alábbi személyek és programok segítségével nélkül nem tudtam volna elérni, ezért hálás köszönettel tartozom nekik.

Elsőként szeretném megköszönni témavezetőmnek, **Szabóné Dr. Bárdos Erzsébetnek** a sok segítséget, türelmet, melyet az alapszaktól kezdve, immár 10 év alatt nekem szentelt. Köszönöm az emberségét, töretlen támogatását és a hosszú beszélgetéseket (szakmai és magán), melyek alatt mindig partnernek érezhettem magam. Témavezetése alatt rengeteg tapasztalatot szereztem – a kutatói munka mibenlétéről, a logikusan felépített pontos munkáról – melyek úgy gondolom jelentősen hozzájárulnak majd a jövőbeni pályafutásomhoz.

Köszönöm **Dr. Horváth Ottó** Tanár Úrnak a szakmai tanácsait, a publikációim alapos mentorálását és segítségét, hogy kérdéseimmel mindig bizalommal fordulhattam hozzá.

Köszönöm **Dr. Horváth Krisztiánnak** a benzolszulfonsav és köztitermékeinek kimutatására alkalmas HPLC módszer kifejlesztésével kapcsolatos segítségét, és **Dr. Kiss Gyula** Tanár Úrnak a tömegspektrometriás meghatározások elvégzését, valamint a HPLC mérésekkel kapcsolatos tanácsait.

Külön köszönet illeti **Tilinger Ferencnét** a bevilágított minták teljes szerves széntartalmának meghatározásáért, **Andirkó Lászlónét** az ezüstion koncentrációjának méréséért és **Dr. Hegedűs-Dobrándi Annamáriát** az EDAX, valamint SEM vizsgálatok elvégzéséért.

Köszönöm továbbá **Kristina Miškićnek** az 1,4-benzokinonnal végzett előkísérleteket és az Általános és Szervetlen Kémia Intézeti Tanszék többi dolgozójának baráti támogatását.

Hálával tartozom férjemnek, **Dr. Zsirka Baláznak** türelméért, hogy a hosszú folyamat során mindvégig mellettem volt, ahogy megfogadta „jóban, rosszban”. ☺ Támogatott és motivált, a nehezebb időszakokban mindig tudott biztatót mondani, ami tovább lendített.

Köszönöm az egész családom önzetlen szeretetét és szüleim, **Richterné Gál Hedvig** és **Richter Rudolf** nevelését, erkölcsi támogatását. Köszönöm még húgom, **Richter Anna** kíváncsiságát és beszélgetéseinket.

Köszönettel tartozom továbbá a Nemzeti Kiválósági Program többszöri támogatásáért és a Campus Hungary Program ösztöndíjáért, melynek köszönhetően külföldi szakmai tapasztalatokkal is gazdagodhattam doktoranduszi tanulmányaim alatt.