



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR

TDK dolgozat

Fotokatalitikus grafén-oxid (GO) nanokompozitok előállítása

Készítette: Justh Nóra

Analitikai és szerkezetvizsgálati szakirányos vegyészmérnök MSc. II. évf. hallgató

Témavezető: Dr. Szilágyi Imre Miklós

Tudományos munkatárs

BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszék

MTA-BME Műszaki Analitikai Kémiai Kutatócsoport

2015

Tartalomjegyzék

1. RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK	4
2. BEVEZETŐ	5
3. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ	7
3.1. A grafén-oxid	7
3.2. A Hummers-módszer	10
3.3. Fotokatalízis	11
3.3.1. A fotokatalízis mechanizmusa	11
3.3.2. A TiO ₂ mint fotokatalizátor.....	12
3.3.3. A Grafén-oxid fotokatalitikus hatása	13
3.3.4. GO alapú félvezető kompozitok és fotokatalitikus hatásuk	13
3.4. Atomi rétegleválasztás (ALD).....	14
3.4.1. Az ALD	14
3.4.2. ALD-vel előállított GO/févezető-oxid kompozitok	17
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	19
4.1. Kísérleti terv	19
4.2. A hallgató által végzett kísérletek	19
4.3. GO előállítása továbbfejlesztett Hummers módszerrel	20
4.3.1. Az oxidálás	20
4.3.2. Erősen savas GO szuszpenzió tisztítása	20
4.3.3. Az rGO redukálási módszere	22
4.4. Liofilizálás.....	22
4.5. Atomi rétegleválasztás	22
4.6. Vizsgálatok.....	23
4.6.1. Infravörös (FTIR) spektroszkópia.....	23
4.6.2. Röntgen-pordiffrakciós (XRD) mérés.....	24

4.6.3. Termoanalitikai mérések (TG/DTA-MS).....	24
4.6.4. SEM-EDX.....	25
4.6.5. TEM.....	25
4.7. Fotokatalízis.....	25
5. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉS.....	26
5.1. Továbbfejlesztett Hummers módszer vizsgálata.....	26
5.1.1. SEM-EDX.....	26
5.1.2. TG-DTA/MS.....	26
5.1.3. FTIR.....	31
5.1.4. Por XRD.....	33
5.2. GO /félvezető-oxid atomi rétegleválasztás.....	35
5.2.1 SEM-EDX.....	35
5.2.2 TEM.....	35
5.2.3. FTIR.....	41
5.2.4. Por XRD.....	42
5.2.5. TG-DTA/MS.....	43
5.2.6. Kompozitok fotokatalitikus hatásának vizsgálata.....	46
6. ÖSSZEFOGLALÓ.....	48
7. HIVATKOZÁSJEGYZÉK.....	50
8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	56

1. RÖVIDÍTÉSJEGYZÉK

Rövidítés	Angol megfelelő	Magyar megfelelő
ALD	Atomic layer deposition	Atomi rétegleválasztás
ATR	Attenuated totalreflexion	Csillapított totál reflexió
DTA	Differential thermal analysis	Differenciális termikus analízis
EDX	Energy dispersive X-ray spectrometry	Energiadisziperzív röntgenfluoreszcens spektroszkópia
FTIR	Fourier transformation infrared spectroscopy	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
GO	Graphene oxide	Grafén-oxid
HR-TEM	High resolution transmission electron microscopy	Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia
MTA-EK-MFA		Magyar Tudományos Akadémia, Energiatudományi Kutatóközpont, Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet
MID	Multiple ion detection	Többcsatornás ionkimutatás
MS	Mass spectroscopy	Tömegspektroszkópia
OPV	Organic photovoltaic devices	Szerves napelemek
rGO	Reduced graphene oxide	Redukált grafén-oxid
SEM	Scanning electron spectroscopy	Pásztázó elektronmikroszkópia
TG	Thermogravimetry	Termogravimetria
XRD	X-ray diffraction	Röntgen-diffrakció

2. BEVEZETŐ

Viszonylag nagy fajlagos felületüknek és előnyös vezetési, szerkezeti tulajdonságaiknak köszönhetően a grafén és származékai, mint a grafén-oxid is, napjainkban igen széles körben kutatottak. A grafén-oxid (GO) alapú kompozitoknak számos ígéretes felhasználási lehetősége nyílik az elektronika, optika, energiatárolás, szerves napelemek és fotokatalízis területén. A fotokatalízis igen előnyös technika a környezetvédelem területén, ugyanis a napsugárzást felhasználva lehet vele szennyezőket bontani, továbbá a napsugárzást kémia energiává lehet vele alakítani. Ha a GO-t félvezető-oxidokkal fotokatalitikus kompozitba visszük, szélesíthetjük azok a fényelnyelési tartományát, elősegíthetjük a töltéshordozók szétválását. Így növelhetjük a fotokatalízis hatékonyságát. Ilyen félvezető-oxidra ideális példa a TiO_2 , mely hatékony, olcsó, nem toxikus, és kompozitokban kiküszöbölhető a hátránya, hogy kizárólag UV tartományban nyel el.

Ilyen előnyös GO alapú kompozitok előállítására több módszer is megtalálható az irodalomban, mint például in situ kristályosítás, CVD, mikrohullámú szintézis, elektrokémiai leválasztás. Azonban az általam választott, gázfázisú, felületkontrollált filmnövesztési módszert, az atomi rétegleválasztást (ALD) GO-n eddig csak pár hónapja végeztek először rajtam kívül. A szén nanoszerkezetek közül ALD csak szén nanocsövekre, utólag funkcionális grafénre, redukált grafén-oxidra (rGO) és fullerénre valósult meg eddig döntően (fullerénre nemrég általam történt először ALD).

TDK munkám célja félvezető-oxid nanorétegek növesztése volt GO-ra, és a nanokompozitok fotokatalitikus tulajdonságainak felderítése. Először a legelterjedtebb, továbbfejlesztett (improved) Hummers eljárással madagaszkári grafitból GO szuszpenziót állítottam elő, melyből liofilizációval készítettem szilárd GO mintákat az ALD-hez. A választás azért a grafén-oxidra esett, mert a grafénhez és a redukált grafén-oxidhoz (rGO)-hoz képest ezen van a legtöbb funkcionális csoport, melyek nukleációs helyekként szolgálnak az ALD-hez. Mivel az atomi réteg leválasztáshoz kritikusak a funkcionális csoportok a hordozó nanoszerkezetek felületén, ezért kíváncsi voltam, hogy a továbbfejlesztett Hummers módszer lépései során hogyan alakulnak ki és módosulnak a funkcionális csoportok. Ehhez a GO előállítás minden lépésénél mintát vettem, és ezeket megmértem TG-DTA/MS, FTIR, XRD, SEM-EDX technikákkal. ALD-vel 3 félvezető-oxidot választottam le a GO mintákra 80 °C-on: TiO_2 -t, Al_2O_3 -t és ZnO-t, amikhez titán-izopropoxid $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$, trimetil-alumínium $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]$ valamint dietil-cink $[(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{Zn}]$ és H_2O prekursorokat használtam. Az alacsony ALD hőmérsékletre a funkcionális csoportok hőérzékenysége miatt esett a választás. A

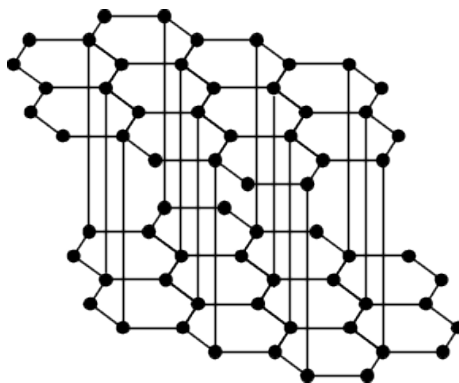
kész kompozitokat és tulajdonságaikat TG-DTA/MS, FTIR, XRD, SEM-EDX és TEM módszerekkel vizsgáltam. Fotokatalitikus aktivitásuk feltérképezéshez metil-narancs festék vizes oldatába raktam a kompozitokat, majd UV fényel világítottam meg a mintákat, és a festék bomlását UV-Vis mérésekkel tanulmányoztam.

3. ELMÉLETI ÖSSZEFOGLALÓ

Mivel a munkám során GO/félvezető-oxid nanokompozitokat állítottam elő atomi rétegleválással, és ezek fotokatalitikus tulajdonságait vizsgáltam, irodalmi összefoglalóban először szeretnék kitérni a grafén-oxid besorolására a szén nanoszerkezetek közt és a tulajdonságaira, melyek alapján szubsztrátnak választottuk a leváláshoz. Továbbá szeretném a fotokatalízis mechanizmusát és a kompozitok jellemzőit részletezni. Végül pedig az atomi rétegleválást mutatnám be és annak jelentőségét kompozitok előállításában.

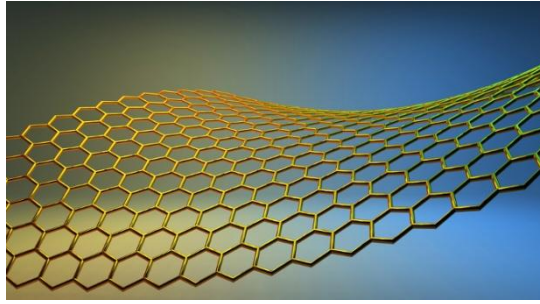
3.1. A grafén-oxid

A grafit (graphite) a szén hexagonális kristályszerkezetű allotróp módosulata. Szerkezete jellegzetes rétegrács (1. ábra). A hexagonális hálózatu sík rétegekben, melyek méhsejtre hasonlítanak, az atomok távolsága $1,42 \text{ \AA}$, míg két szomszédos réteg $3,35 \text{ \AA}$ távolságra van egymástól. A szén atomok sp^2 -es hibridállapotban vannak. A rétegsíkokat gyenge van der Waals-erők tartják össze. A grafitban egy szénatom három másik szénatommal kapcsolódik egyszeres kovalens kötéssel. A szénatomok negyedik pz pályán található, mozgékony vegyértékelektronja nem vesz részt kémiai kötések kialakításában, delokalizálódik. Ennek köszönhető az, hogy a grafit vezeti az elektromos áramot [1].



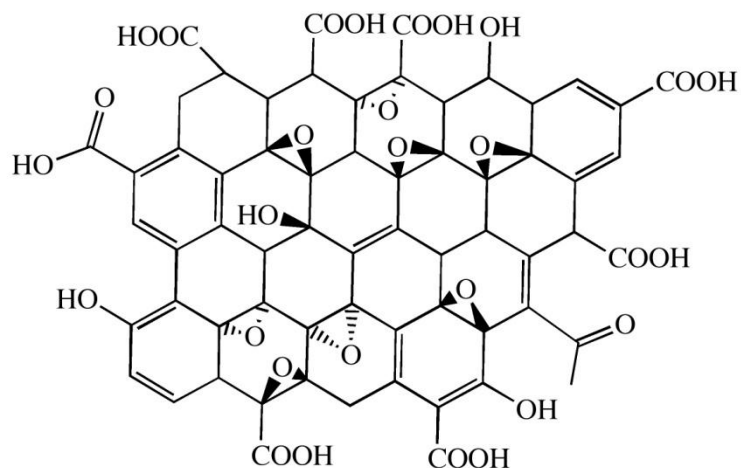
1. ábra Grafit szerkezete [2]

A grafén (graphene) egy egyetlen atom vastagságú grafitréteg (2. ábra). A 2 dimenziós (2D) grafének egymással való párhuzamos orientációja alakítja ki a grafit 3D, hosszú távú rendezettségét mutató szabályos kristályszerkezetét. Tehát a grafit sok grafén rétegből áll össze.



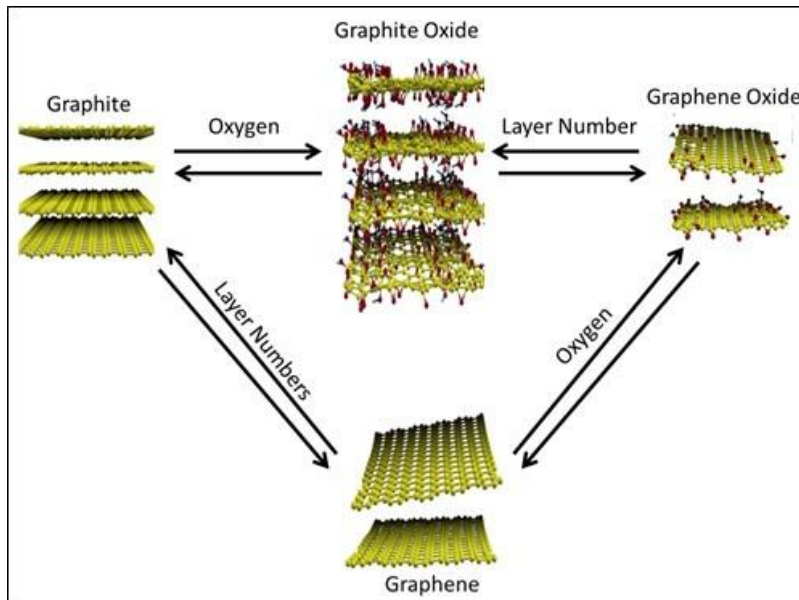
2. ábra A grafén [3]

A grafit-oxid (graphite oxide), melyet grafit-oxihidroxidnak és grafit-savnak is neveznek, egy nem sztöchiometrikus, réteges szerkezetű grafitvegyület, amely a grafit igen erélyes oxidációjával állítható elő. Az, hogy nem sztöchiometrikus, azt jelenti hogy a kémiai összetétele függ az előállítás körülményeitől, az oxidációhoz felhasznált grafitminta eredetétől és részecskeméretétől, stb. A grafit-oxid grafit-származék, mert az oxidáció során a grafit réteges szerkezete megmarad, és az egymással párhuzamosan rendeződött rétegek egymástól nagyobb távolságra helyezkednek el, mint a grafén síkok a tiszta grafitban. A rétegen belül azonban nincs rendezett szerkezet az oxigén- és hidrogéntartalmú hidroxil, karboxil és epoxi funkciós csoportok eloszlásának inhomogenitása miatt. A grafit erélyes oxidációja természetesen magával vonja a fizikai-kémiai tulajdonságok megváltozását is. Először is a grafit poliaromás jellege, a kiterjedt, delokalizált π -elektronrendszere teljesen megszűnik. A grafit-oxid színe már nem sötét acélszürke, hanem leginkább barnás, melynek árnyalata az adott mintától és oxidáció fokától is függ. UV és látható fény hatására lassan sötétedik [4]. Ennek oka az, hogy fotokémiai degradációt szenved, miközben CO és CO₂ keletkezik. Az oxidáció során a grafit elektromos vezetőképességének igen jelentős csökkenése is bekövetkezik, gyakorlatilag félvezetővé, majd szigetelővé válik. Az oxidáció fokával szabályozható a tiltott sáv szélessége. A hidrogén- és oxigéntartalmú funkciós csoportoknak a grafit szerkezetébe való beépülése szintén nagyon fontos következményekkel jár: a grafit-oxid rétegei ugyanis ezáltal hidrofillé válnak [5].



3. ábra A grafén-oxid [6]

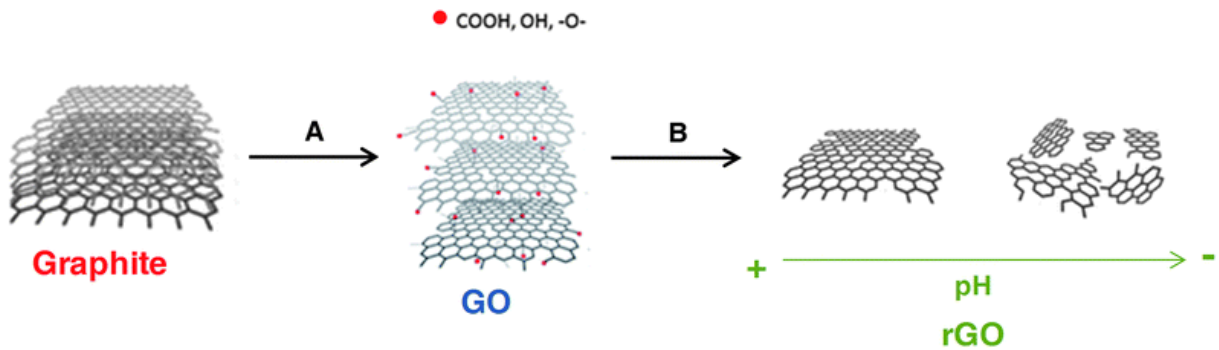
Grafít-oxidot oldószerben, például vízben, diszpergálva kapjuk a grafén-oxidot (graphene oxide, GO) (3. ábra), mely a grafén-grafít analógiájára a grafít-oxid egyrétegű formája. Tehát a különbség a grafít-oxid és grafén-oxid között is csak a rétegek számában áll (4. ábra). Ez a sötétbarna szuszpenzió a grafít-oxidnál már leírt tulajdonságokkal rendelkezik pl.: elektromos vezetés, szín terén [7].



4. ábra Grafít származékok rendszere [8]

A GO oxidáló sajátosságú anyag, a szerves szintézisekben is alkalmazott erélyes redukálószereken kívül (hidrazin, LiAlH_4 , NaBH_4) enyhe redukálószerekkel (hidrokinon) is redukálható, valamint termikusan és számos más módszerrel is. A redukciók során azonban nem kapjuk vissza a kiindulási grafítot. Ehelyett oxigéntartalmú csoportokat csak nyomokban

tartalmazó, redukált grafén-oxid (rGO) keletkezik, amelyben a grafén síkok egymással ugyan párhuzamosak, de nem alakul ki szabályos, háromdimenziós rendezettség, mint a grafit kristályrácsában, ahogyan azt az 5. ábrán láthatjuk [2,11].



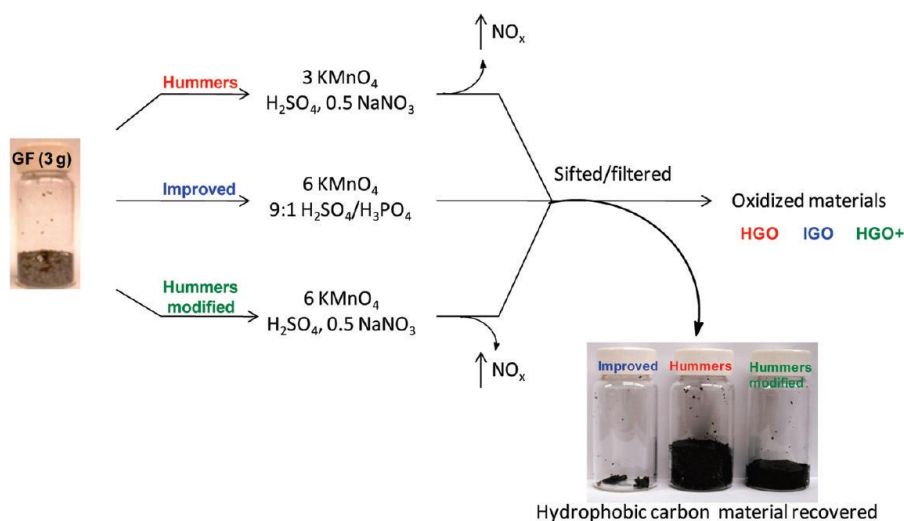
5. ábra A redukált grafén-oxid [12]

3.2. A Hummers-módszer

1855-ben jelent meg az első publikáció a grafit-oxid előállításáról, amelyben a vegyület felfedezője, Brodie, egy új vegyület képződéséről számolt be Ceylon grafit ismételt, erélyes oxidációja során. Az oxidatív közeg NaClO_3 füstölgő salétromsavas oldata volt [13]. A reakció azonban nehezen kontrollálható és robbanásveszélyes volt. Majd 1898-ban Staudenmaier fejlesztette tovább a módszert KClO_3 tartalmazó koncentrált kénsav és salétromsav elegy használatával. De ez sem volt biztonságosabb a Brodie-reagensnél. Valamivel könnyebben kezelhető és hatékonyabb a mára már elterjedt, Hummers által javasolt eljárás [14], amely a grafit NaNO_3 -t és KMnO_4 -t tartalmazó, tömény kénsavas közegű kezelésén alapul. Ezen módszerek alkalmazása NO_2 , N_2O_4 , és/vagy ClO_2 toxikus gázok fejlődésével jár. A grafit-oxid ennél enyhébb oxidációs körülmények között történő szintézisére irányuló kísérletek sikertelenek voltak [11].

Manapság is a Hummers módszer a legelterjedtebb GO szintézis módszer, azonban ma már a javított, fejlesztett változatait is alkalmazzák, de ezek még kevésbé elterjedtek. Ezen módszereket szemlélteti a 6. ábra. Az egyik ilyen módszer a továbbfejlesztett (improved) Hummers módszer, mely során kivették a NaNO_3 -t a rendszerből és növelték a KMnO_4 mennyiségét, a $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3$ elegy helyett pedig 9:1 arányú $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ elegyet alkalmaztak. Ez a módszer így növeli az oxidáció határfokát, nem fejleszt toxikus gázokat és a hőmérséklet is jobban kontrolálható. Ezt a módszert alkalmaztam én is GO előállításra. A másik módszer, a módosított (modified) Hummers eljárás, ami az eredeti eljáráshoz képest a

KMnO₄ mennyiségét duplázta meg. Ezen fejlesztések a GO mindennapi, nagy mennyiségű, biztonságosabb szintézisét segítették elő [9,10,15].



6. ábra A Hummers módszer és változatai [10]

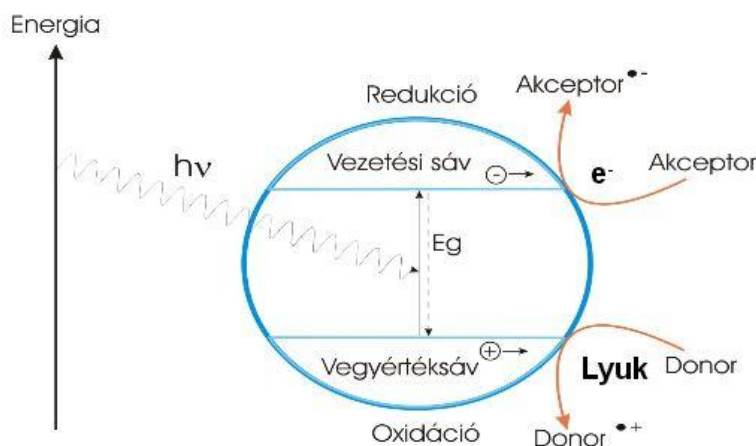
3.3. Fotokatalízis

3.3.1. A fotokatalízis mechanizmusa

Az utóbbi évtizedben a félvezető-oxidokon alapuló fotokatalízis iránti érdeklődés exponenciálisan nőtt és évente több száz publikáció jelenik meg ezen a területen [16]. A félvezető-oxidokkal végzett katalízis a heterogén katalízisek közé sorolható [17,18]. A heterogén fotokatalízisben új időszak kezdetét jelöli, mikor 1972-ben Fujishima és Honda felfedezte TiO₂ elektródokon a víz bontását. Azért ekkora az érdeklődés a félvezető heterogén fotokatalízis iránt tehát, mert igen hatékonyan alkalmazható a környezetvédelemben víz és levegő tisztításra és H₂ előállításra. Ennek alapja pedig, hogy a félvezető-oxidok képesek hatékonyan átalakítani a fény energiáját kémiai energiává.

A fotokatalízis során (7. ábra) fényvel sugározzuk be a fotokatalizátort, és a fotonabszorpció következtében egy elektron-lyuk pár keletkezik, ami azt jelenti, hogy az elektronok gerjesztődve a vezetési sávra kerülnek, míg pozitív töltésű lyukak maradnak az elektron helyén a vegyérték sávban. Ennek feltétele, hogy a gerjesztő foton energiája legalább akkora legyen, mint az adott fotokatalizátor tiltott sáv szélessége. A rendszer redoxpotenciáljától függően elektronsere játszódhat le az akceptor vagy donor molekulák illetve a gerjesztett katalizátor között. A félvezető-oxidoknak tehát redoxi reakciók indításában és fenntartásában van kulcsfontosságú szerepük. Mivel azonban a fotokatalitikus aktivitásnak alapvető feltétele a gerjesztett elektron és lyuk pár megléte, ezért minden olyan

folyamat, amely a két töltés rekombinációját gátolja, erősíti a fotokatalitikus aktivitást [17,19].



7. ábra A fotokatalízis mechanizmusa [20]

A redoxi reakciók alapja, hogy a fotokatalízis során szétváló töltések a levegő oxigénjével illetve a vizes közeggel reagálva igen erélyes oxidáló képességgel rendelkező gyököket képeznek. A pozitív lyukak a vízből $\cdot\text{OH}$ gyököket szabadítanak fel, míg az elektronok az oxigénből képeznek szuperoxid aniont illetve hidrogén-peroxidot. A keletkező gyökök közül a legerősebb oxidáló képességgel az $\cdot\text{OH}$ gyökök rendelkeznek. A különböző szennyező anyagok bomlását ezek az aktív gyökök és reagensek végzik [19]. A lejátszódó reakciókra példák (1-4):

1. $\text{TiO}_2 + h \cdot \nu = \text{TiO}_2 (e^- + h^+)$
2. $e^- + \text{O}_2 = \cdot\text{O}_2^-$
3. $h^+ + \text{H}_2\text{O} = \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}^+$
4. $h^+ + \text{OH}^- = \cdot\text{OH}$

3.3.2. A TiO_2 mint fotokatalizátor

A titán(IV)-oxidnak (TiO_2) a természetben több kristályos módosulata fordul elő. A rutil, tetragonális kristályszerkezetű, az anatáz avagy oktaedrit tetragonális kristályszerkezetű, a brookit pedig rombos kristályszerkezetű. A TiO_2 előnye, hogy sok területen felhasználható anyag, pl. festékekben, naptejekben, valamint ételszínezékként, katalizátorként, fotokatalizátorként és napelemekben [21].

Félvezető-oxidként a TiO_2 kiemelkedő fotokatalizátor, mely képes hatékonyan átalakítani a fény energiáját kémiai energiává. Energiaszintjei ideálisak a víz bontásának két részfolyamatához. Az esetek többségében az anatáz fotoaktívabb a rutilnál. A különböző kristálmódosulatok fotoaktivitásbeli különbségét elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő számára, valamint a különböző oxigén-adszorpció, illetve fényabszorpció készsége vezetnek vissza [18].

A fotokatalitikus aktivitás további növelésének céljából a TiO_2 -ot adalékolni szokták heteroatomokkal (pl. C, N, stb.) vagy kompozitot készítenek vele félvezető-oxidokkal, szerves molekulákkal, hogy az abszorpció spektrumát az UV tartományból eltolják a láthatóba. A másik lehetőség az aktivitás növelésére a rekombináció csökkentése, amit ugyancsak kompozitok képzésével lehet elérni (pl. nemesfémek, szerves molekulák, szén nanoszerkezetek). Erre alkalmas más szén nanoszerkezetekhez hasonlóan a grafén-oxid is elektron akceptorként.

3.3.3. A Grafén-oxid fotokatalitikus hatása

A GO-félvezető kompozitokban a GO tartalom fotokatalitikus hatása még vitatott [22]. Azonban az irodalomban találni olyan kísérletekre példát, hogy a GO önállóan is mutatott fotokatalitikus hatást [9,10,25]. Ezek során például CO_2 -ot vagy rezaurint redukáltak. A GO lehetséges fotokatalitikus hatását annak tulajdonítják, hogy a GO tiltott sáv szélessége változtatható a GO oxidáltságának a mértékével. A teljesen oxidált GO szigetelőként tud viselkedni, míg a részlegesen oxidált GO félvezetőként. Továbbá a GO-ban az izolált sp^2 klaszterek az oxigén tartalmú funkciós csoportokkal (C–OH vagy C–O–C) az elektron-lyuk párok lokalizációjához vezetnek az alap síkban, így növelve a tiltott sáv energiáját. Úgy gondolták, hogy az elektron-lyuk párok a GO felszínére migrálva oxidáló és redukáló helyekként szolgálnak, melyek reagálnak az abszorbeált reagenssel [13,14,23].

3.3.4. GO alapú félvezető kompozitok és fotokatalitikus hatásuk

Napjainkban nagy az igény a grafén alapú félvezető kompozitokra, mivel ígéretes felhasználási lehetőségeik vannak az elektronika, az optika, szerves napelemek, energia tárolás (Li-ion elemek és szuperkapacitások) és a fotokatalízis területén. Az irodalomban már számos példa található arra, hogy félvezető-oxidokat (TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , SnO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , Fe_3O_4 , NiO és Cu_2O) szintetizáltak grafén alapú vázakra, templátokra, mint például a grafén-

oxidra. Az ilyen nanokompozitok előállításának módja lehet pl. in-situ kristályosítás, mikrohullámú növesztés, elektrokémiai leválasztás, kémiai gőzfázisú leválasztás (CVD) és atomi rétegleválasztás (ALD). Ezek közül az in situ kristályosítás a leggyakrabban használt előállítási módja a GO félvezető nanokompozitoknak is [28,29].

Félvezető tulajdonságuknak, nagy fajlagos felületüknek, optikai tulajdonságaiknak és nagy adszorpciós képességeiknek köszönhetően a GO kompozitok és felhasználásuk széles körben kutatottak a fotovoltaiikus berendezések és a fotokatalízis területén. Erre példa, amikor a fotokatalitikus hatás növelése érdekében Kamat és társai GO-TiO₂ nanokristály kompozitokat állítottak elő etanolban eloszlatott GO és TiO₂ szemcsékből. Így demonstrálták, hogy lehetséges a GO elektron-transzfer közegként való felhasználása fotokatalitikus kompozitokban [30]. A következő években számos kutatócsoport különböző módokon is állított elő kompozitokat. A leggyakrabban használt fotokatalitikus félvezető-oxidok itt is a TiO₂, ZnO és SnO₂ stb. voltak. A fotokatalitikus hatás szemléltetése pedig leggyakrabban metilén-kén vagy metil-narancs festékek bontásával, esetleg vízbontással történt [22]. Manapság a kutatók ezen fotokatalizátorok felhasználásának a jövőjét az energia és környezeti alkalmazásokban látják. Ilyen felhasználási lehetőségek például a szennyezők degradálása, fotokatalitikus hidrogén termelés és fotokatalitikus szintézis. Azonban ezen fotokatalitikus kompozitok hatásfokát az eddigi sikerek ellenére még tovább lehet növelni a töltéshordozók rekombinációjának még jobb lecsökkentésével, a kiindulási grafén alap minőségének, szerepének további vizsgálatával, fejlesztésével. Továbbá a GO/félvezető-oxid fotokatalízis mechanizmusa még nem teljesen tisztázott az irodalomban, például, hogy a GO-TiO₂ fotokatalitikus hatása különbözik-e más szén alapú (fullerén, szén-nanocső, aktív szén) TiO₂ kompozitoktól. Egyben magának a GO tartalomnak a fotokatalitikus hatása is vitatott. Így ezen témában még rengeteg a kutatási, fejlesztési feladat és lehetőség [22,28,29,31].

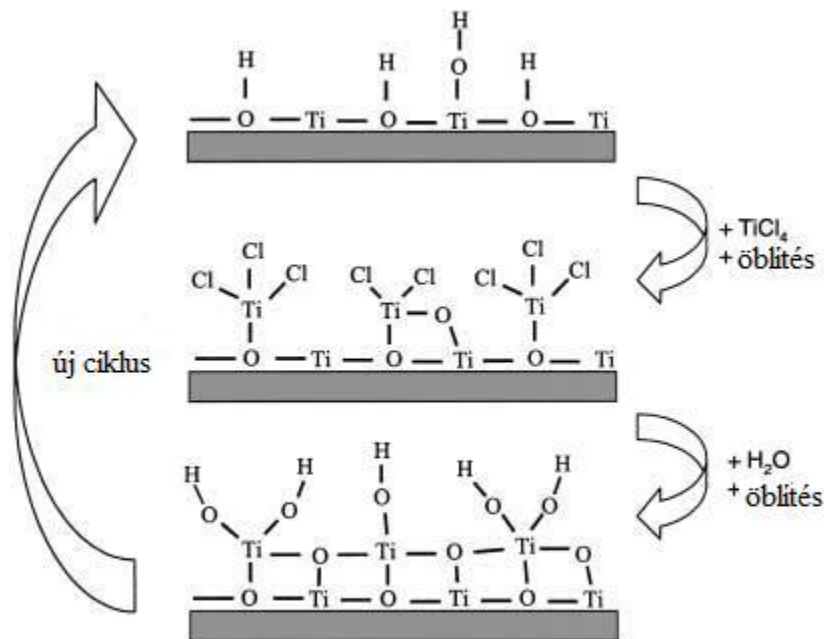
3.4. Atomi rétegleválasztás (ALD)

3.4.1. Az ALD

Az atomi rétegleválasztás (Atomic layer deposition - ALD) a félvezető iparban már elterjedt és más területeken is egyre inkább előtérbe kerülő vékonyréteg növesztési módszer. Elsőként már az 1960-as években leírta a módszert Prof. V.B. Aleskovskii és Prof. S.I. Kol'tsov a Szovjetunióban, de ők még molekuláris rétegzésnek (Molecular layering) nevezték. Az ALD igazi gyakorlati felhasználása 1974-ben kezdődött Helsinkiben, és Dr. Tuomo Suntola és munkatársai nevéhez köthető. Nekik sikerült először elektrolumineszcens

kijelzőkben alkalmazható ZnS réteget előállítaniuk. Ők a módszert atomi réteg epitaxiának (Atomic Layer Epitaxy – ALE) hívták. Az elsődleges cél félvezetők epitaxiás leválasztása volt [16]. Az ALD ekkor még nem terjedt el a felületi kémia miatti bonyolult megvalósíthatósága és a rétegnövekedés lassúsága miatt. Az 1990-es években végül a félvezető iparban a folyamatos miniaturizálás során egyre inkább szükség lett a szilícium alapú mikroelektronikában az 1-10 nm vastag rétegek precíz növesztésére, különösen a nagy dielektromos permittivitású oxidok (pl. HfO_2) területén [32]. Az ALD elnevezés ezt követően terjedt el. Mára az ALD módszer széleskörűen használható különböző tulajdonságú filmek, például oxidok (pl. Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO), nitridek (pl. TiN , WN), szulfidok (pl. ZnS), fémek (pl. Ru , Ir , Pt), polimerek, stb. vékonyrétegének leválasztására is.

A módszer lényege, hogy a szubsztrátunkat az ALD készülékbe helyezük, vákuumot hozunk létre, majd ide engedjük be egymás után, pulzusszerűen, egymástól inert gázzal való öblítéssel elválasztva a reagenseket, az úgynevezett prekursorokat. Ezek csak a minta felületén találkoznak és lépnek reakcióba egymással, és így ideális esetben atomi vastagságú filmet hoznak létre. Az ALD ciklust ismételve a film vastagsága és összetétele atomi pontossággal szabályozható.



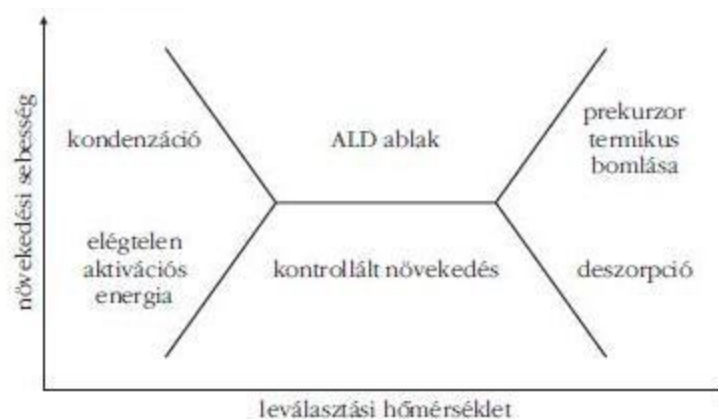
8. ábra Egy ALD ciklus [33]

A fentieket részletezve az ALD leválasztási folyamata 4 elkülöníthető lépésből áll (8. ábra):

- Az első lépés az egyik gáz/gőz halmazállapotú prekursor kemisorbealódása a minta felszínén. Ehhez a hordozó felületén megfelelő funkciós csoportokra van szükség a kapcsolódáshoz.
- A második lépés az el nem reagált prekursor eltávolítása, kiöblítése a reaktortérből.
- Ezután jön a következő reagens pulzusa, mely során elreagál a már felületen megkötött korábbi prekuzorral.
- Végül egy utolsó öblítéssel eltávolítjuk a maradék prekuzort az illékony melléktermékkel együtt.

A felület funkciós csoportja és az adszorbátum között erős kémiai kötés tud kialakulni, ezért nevezik a leválasztást felületkontrollátnak. Egy ALD ciklus során tehát elméletben egy molekuláris vagy atomi réteg épül fel a hordozó felületén, ami minden ciklusban egyenletesen növekszik. Így ciklusonként általában 0,1-3 Å vastag film épülhet a beállított paramétereknek megfelelően. Mivel a kemisorpció csak adott kötési helyeken megy végbe, és ezek eloszlása nem mindig ideális a mintán, továbbá a prekuzor molekulák nagy méretüknél fogva több kötőhelyet is lefedhetnek, ezért az ALD-módszerrel elérhető növekedési sebesség csak a legritkább esetben egy atomi/molekula réteg ciklusonként.

A módszer korlátja, hogy a leválasztás jellemzően egy adott hőmérséklet tartományba kell eszen (kb. 100–400 °C), amit az ún. ALD ablak ír le a 9. ábrán.



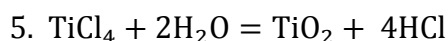
9. ábra ALD ablak [33]

Az ALD reaktorokat szakaszos és folyamatos működésűekre oszthatjuk. A szakaszos típusnál, mely ma már kevésbé használatos, a reagensek vivőgáz nélkül kerülnek a kamrába, majd az adszorpciót követően azokat vákuumszivattyú távolítja el a rendszerből. Ez a módszer jól kihasználja a reaktorba juttatott prekuzor mennyiséget, viszont vivő- és öblítőgáz

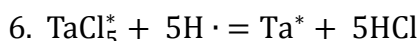
hiján nagyon sokáig tart a reagens feleslegének kiürítése. A másik típus az átáramlásos reaktor, melyben vivőgáz szállítja a reagenseket és közben öblíti a reaktorteret is. Ez a típus gyors gázimpulzusokat és öblítést alkalmaz, ezáltal rövid ciklusidőt tesz lehetővé [33,34–38]

Az ALD prekursorok lehetnek gáz, cseppfolyós vagy akár szilárd halmazállapotúak is. De mindegyikkel szemben követelmény, hogy termikusan stabilnak és adott hőmérsékleten illékonyak kell lenniük, illetve tudniuk kell reagálni a felület valamelyik funkció csoportjával és egymással is, hogy létrejöhessen a megkötődés. A reakciók általában lehetnek nemfémek és fémek vegyületek. A használt nemfémek anyagokra példa a víz, kénhidrogén, ammónia. A fémtartalmú reagensek lehetnek szervetlenek (pl. fém-halogenidok) és fémorganikusok (pl. fém-alkil és -alkoxid típusú vegyületek) [34, 35, 39].

Az ALD hagyományos módszere, mellyel én is dolgoztam, a termikus ALD, ahol is a hordozót, estemben a GO-t tartalmazó reaktort fűtjük, és a folyamathoz szükséges energiát csak a hőközlés adja. Példaként a TiO_2 egy jellemző termikus ALD egyenlete (5. egyenlet) [34]:



Újabb módszer a plazma ALD [34], mely során a plazmában lévő gyökök mint nagy energiával rendelkező részecskék segítik elő a reakciót. A plazmában gyakran hidrogén gyököket állítanak elő, melyek redukálják a fémek prekursorokat. Egy erre jellemző reakciók (6-7.):



3.4.2. ALD-vel előállított GO/févezető-oxid kompozitok

Számos előnyös tulajdonságuk miatt, mint a nagy fajlagos felület, jó elektromos tulajdonságok, mechanikai stabilitás, a szén alapú szubsztrátokra az atomi rétegleválasztás már elterjedten kutatott téma. Számos sikeres ALD reakció történt már szén-nanocsövekre, grafitra és grafénre, redukált grafén-oxidra (rGO), fullerénre pedig a mi csoportunk által [29,40,41]. Amikor 2014-ben a kutatómunkát elkezdtem még nem volt GO-ra ALD-vel való filmnövesztésre példa az irodalomban. Ugyan idén nyár óta 2 cikket publikáltak [42,43], de egyik estében lágó oxigén plazma kezelést alkalmaztak a GO előállítására és Al_2O_3 -t választottak csak le rá, a másik esetben pedig HfO_2 -t. Továbbá a kompozitok felhasználását is

más területeken vizsgálták (nagy teljesítményű tranzisztorok és környezetbarát elektrokatalizátorok). Az sp^2 hibrid állapotú szén miatt a grafit módosulatok, így a grafén felületei alapvetően inerteek, ami az ALD szempontjából nem előnyös, mert ehhez a leválasztási módszerhez a felületen nukleációs helyekre van szükség, amivel a prekursorok reagálni tudnak. Így a legtöbb ilyen nanoszerkezetet leválasztás előtt funkcionalizálni kell. Esetünkben azonban a Hummers módszerrel grafitból előállított GO már rendelkezik funkcióscsoportokkal, így az előállításon kívül nincs szükség további funkcionizáló lépésre, mint például NO_2 vagy ózon általi kezelés, melyek károsíthatják a szubsztrát szerkezetét [29,42].

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Kísérleti terv

TDK munkámat a GO szuszpenzió továbbfejlesztett Hummers módszerrel, madagaszkári grafitból történő előállításával és annak liofilizációjával kezdtem. Majd egy másik, kínai grafitból előállított GO sarzson megvizsgáltam XRD, FTIR, TG-DTA-MS és SEM-EDX mérésekkel, hogy a Hummers módszer lépései során hogyan alakulnak a funkciós csoportok a GO felületén. A liofilizált GO szubsztrátokra atomi rétegleválasztással 3 félvezető-oxidot választottam le a 80 °C-on: TiO_2 -t titán-izopropoxid $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ és víz, Al_2O_3 -t trimetil-alumínium $[(\text{CH}_3)_3\text{Al}]$ és víz, valamint ZnO -t dietil-cink $[(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{Zn}]$ és H_2O prekursorokból. A kész kompozitokat és tulajdonságaikat TG-DTA/MS, FTIR, XRD, SEM-EDX és TEM módszerekkel vizsgáltam. Fotokatalitikus aktivitásuk feltérképezéshez pedig metil-narancs festék oldatába raktam azokat, majd UV fényben való megvilágítás mellett figyeltem a festék bomlását UV-VIS méréssel.

4.2. A hallgató által végzett kísérletek

A témavezetőmmel Dr. Szilágyi Imre Miklós együtt dolgoztunk ki a kísérleti tervet és minden mérést és az eredményeket együtt értékeltük ki. Ezért az alábbiakban az ő szerepét külön nem emelem ki. A BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken lévő készülékeken a méréseket személyesen tudtam elvégezni, és sok esetben a más kutatóhelyen lévő készülékeket is személyesen én kezeltem a készülékfelelős felügyelete mellett. A mérések eredményének kiértékelését én végeztem el.

Az XRD, FTIR, TG-DTA-MS és SEM-EDX méréseket és a fotokatalízis vizsgálatát a tanszéken én végeztem el. A GO szintézisében és liofilizálásában Dr. László Krisztina és Berke Barbara doktorandusz hallgató voltak segítségemre (BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék), de a reakciót én végeztem. A Hummers módszer lépéseinek vizsgálatához a mintákat ők biztosították. Kínai grafitból kiinduló GO szintézise során ők vettek mintát minden lépésben, majd a redukció után is, de ezen mintákat is én vizsgáltam.

Munkám egyik fő lépését, az atomi rétegleválasztást, az MTA-EK-MFA intézetében végeztem Baji Zsófiával együtt.

A TEM felvételeket Németh Péter készítette (MTA-TTK-AKI), a felvételeket én értékeltém ki.

4.3. GO előállítása továbbfejlesztett Hummers módszerrel

4.3.1. Az oxidálás

A GO-t természetes madagaszkári grafitból állítottuk elő, a továbbfejlesztett (improved) Hummers módszerrel KMnO_4 , H_2SO_4 és H_3PO_4 segítségével.

Kimértünk 5g grafitot egy nagy, kb. egy literes főzőpohárba, amihez nagyon lassan hozzáadtunk 200 ml tömény kénsavat. Ezután már kevertetés és vízfürdővel hűtés mellett 2 ml foszforsavat is adtunk szintén lassan csöpögtetve a szuszpenzióhoz. 5-6 perc után apró részletekben adagoltuk a szuszpenzióhoz a KMnO_4 -t, mert a hőmérséklet nem mehetett a folyamat során $40\text{ }^\circ\text{C}$ felé. Végül ezt az egész rendszert 3 órán át $39\text{-}40\text{ }^\circ\text{C}$ -on kevertettük. A szuszpenzió ekkor sötétbarna színű lett.

Miután letelt a 3 óra, és lejátszódott a reakció, lassan és óvatosan 250 ml desztillált vizet adtunk a rendszerhez. Majd folyamatos üvegbotos kevertetés és jeges hűtés mellett 15%-os H_2O_2 -t adtunk hozzá, ami elreagált a maradék KMnO_4 -el, és így Mn^{2+} és O_2 lett belőle. Ezután a világos, zöldes-barnás terméket egy éjszakára állni hagytuk.

4.3.2. Erősen savas GO szuszpenzió tisztítása

- 1) Először sósavas mosással kezdtünk, mely során az iszapból 10-10 ml-t kanalaztunk a 45 ml-es 6 db centrifugacső aljára, és annyi 1 M sósavat öntöttünk hozzá, hogy 45 ml legyen a térfogat. Majd egy üvegbot segítségével nagyon alaposan összekevertük a rendszereket, hogy teljesen homogén szuszpenziót kapjunk, és ne legyenek benne egyben maradt részek. A kupakokat alaposan rázárva összeráztuk a szuszpenziókat és a centrifugába helyeztük őket 6500 rpm-es fordulatszámom, 5 percre. Ezt a folyamatot 5x megismételtük. Az utolsó sósavas mosást követő centrifugálás után a határfelületen vékony, barnás-sárgás áttetsző GO csík látható (10. ábra)



10. ábra HCl mosott szuszpenzió

2) A sósavas mosás után desztillált vizes mosás következett, melynél a sósavas felső rész leöntése után a maradékhoz annyi desztillált vizet öntünk, hogy újból 45 ml legyen a térfogat a centrifugacsövekben. Majd egy üvegbot segítségével nagyon alaposan összekevertük őket, hogy teljesen homogén szuszpenziót kapjunk, és ne legyenek benne egyben maradt részek (ennél a lépésnél még fontosabb, mint a savas mosásnál, mert a szuszpenzió színe barnára változik, a térfogata és a viszkozitása megnő). Majd következett a centrifugálás: az első vizes mosás után 9500 rpm, 30 perc; a második vizes mosás után 9500 rpm, 60 perc a harmadik vizes mosás után pedig 9500 rpm, 60 perc beállításokkal. A harmadik vizes mosást követő centrifugálás után a felső sötétbarna részt óvatosan elválasztottuk az alsó oxidálatlan részecskéktől, és egy főzőpohárban egyesítettük ezen tiszta GO fázisokat (~100 ml). Ezt követően ismét 45 ml-ig töltöttük fel a centrifuga csöveket, és összekevertük alaposan a szuszpenziókat, hogy az oxidálatlan részecskék közül minél több GO szuszpenziót kinyerjünk, és végül centrifugáltuk őket (9500 rpm, 60 perc). Az így kapott újabb adag GO szuszpenziót az előzőleg félretett részhez kapartuk, ügyelve rá, hogy oxidálatlan részecskét ne vigyünk át. Ezt követően összekevertük a GO szuszpenziót, és tiszta centrifugacsövekbe töltöttük azonos magasságig (~25 ml). Utána 45 ml-re egészítettük ki desztillált vízzel, és centrifugáltuk (9500 rpm, 60 perc). A maradékhoz a felülúszó leöntése után ismét annyi desztillált vizet öntöttünk, hogy újból 45 ml legyen a térfogat. Ez után következett a végső centrifugálás 9500 rpm-on, 120 percig. A vizes mosás hatására tiszta, világosbarna szuszpenziót nyerünk, mint az a 11. ábrán is látható.



11. ábra Semlegesre mosott szuszpenzió

5 g madagaszkári grafitból kiindulva ezzel az eljárással a tisztított (5x HCl, 5x desztillált víz) szuszpenzió térfogata: ~350-400 ml. Sűrűsége kb. 10g/l-es. (Kitermelés: kb. 70-80 %-os)

4.3.3. Az rGO redukálási módszere

Elkészítettünk a GO-ra nézve egy 2 mg/ml-os vizes szuszpenziót. Ebbe került a redukálószer (C-vitamin), ami az elegyben 20 mM-os koncentrációval volt jelen. A lúgos közeget úgy biztosítottuk, hogy minden 15 ml elegybe 1 ml tömény ammónia-oldat került. A lúgos közeggel elérhető volt, hogy ne csapódjon ki az rGO. Próbáltunk kisebb mennyiségeket használni, de 2 mg/ml-es szuszpenzió esetén a kevesebb ammónia használata nem vált be, mert kicsapódott, aggregálódott a minta.

A keveréket 1 h-n keresztül refluxáltattuk 95 °C-on, kevertetés mellett. Utána felhígítottuk, majd centrifugáltuk. Ezt addig ismételtük, amíg semlegesre nem mostuk a rendszert, majd kiszárítottuk végül.

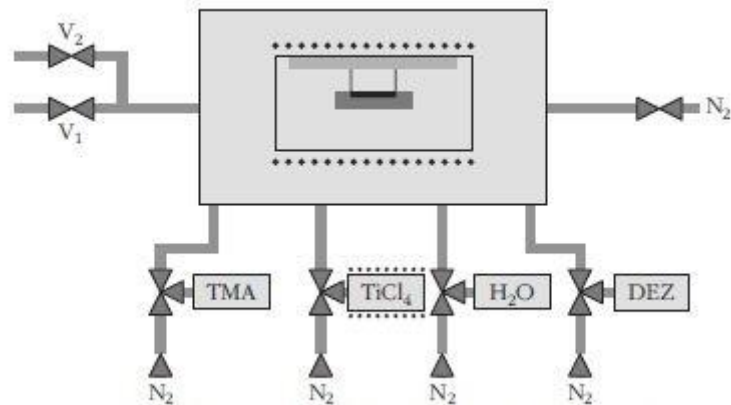
4.4. Liofilizálás

A liofilizáláshoz, azaz fagyasztva szárításhoz, a GO szuszpenziót műanyag hengerekbe töltöttük és úgy helyeztük őket a liofilizáló berendezésbe. A minták folyékony nitrogénben lettek fagyasztva, majd 3 napig -35 °C-on és 1 P nyomáson tartottuk őket.

Az eljárás lényege ugyanis az, hogy először megfagyasztjuk a víztelenítendő anyagot, majd vákuumot idézünk elő, így szakítva ki a vízmolekulákat a jégkristályból. A víz közvetlenül a szilárd fázisból a gáz fázisba szublimál. A szublimáláshoz a tálca, amin a minták vannak, melegebb, mint a csapda, a távozó vízmolekulák okozta hőmérsékletcsökkenést ellensúlyozandó, miközben a csapdát erősen hűtjük.

4.5. Atomi rétegleválasztás

Az MTA-EK-MFA Mikrotechnológiai Laboratóriumában egy Picosun SUNALE™ R-100 típusú atomi rétegleválasztó berendezésen végeztük el a filmnövesztést. A berendezés egy átáramlásos termikus ALD-reaktor, amiben egy 100 mm átmérőjű mintatartó helyezkedik el (12. ábra).



12. ábra ALD reaktor vázlatja [33]

A reakció során 3 félvezető-oxidot választottunk le: TiO_2 -t titán-izopropoxid [$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$] és víz, Al_2O_3 -t trimetil-alumínium [$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$] és víz, valamint ZnO -t dietil-cink [$(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_2\text{Zn}$] és H_2O prekursorokból. A leválasztást $80\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten végeztük el. Az alacsony hőmérsékletet a funkciós csoportok hőérzékenysége indokolta. Mindhárom leválasztásnál a két prekursor esetén a pulzus és öblítési idők $0,5\text{ s}/15\text{ s}$ és $0,5\text{ s}/15\text{ s}$ voltak. A TiO_2 esetén 80, az Al_2O_3 és ZnO esetén 100 ALD ciklust alkalmaztunk. A reaktorba a liofilizált mintánkat egy borítékká hajtogatott, saját lábakon álló, fémháló mintatartóba tettük, hogy a vákuum ne szívassa el azt, illetve hogy a prekursor gázok minden irányból könnyen elérhessék.

4.6. Vizsgálatok

4.6.1. Infravörös (FTIR) spektroszkópia

A Fourier transzformációs felvételek a BME Szervetlen és Analitikai Kémia Tanszéken megtalálható Biorad Excalibur Series FTS 3000 berendezésen készültek, a mérési tartomány $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$, a felvételek ismétlésszáma 64 volt. A spektrumokat a Win-IR Pro nevű programmal értékeltük ki. A vizsgálatokat KBr pasztillákon végeztük, melyben kb. 300 mg KBr-hoz kevertünk a GO-ból vagy kompozitjából 1 mg-t. A pasztillázás során nehézségekbe ütköztünk, ugyanis a Hummers módszer lépéseiből vett és szárított minták, valamint a liofilizált GO és a kompozitok nehezen poríthatóak voltak. Őrlésükben segített, hogy a KBr-dal együtt porítottuk őket, mert a kompozitokat önállóan nem lehetett. Még így se kaptunk teljesen homogén keverékeket, és a pasztillák se voltak egységes sötét színűek, inhomogén szemcsések voltak. Próbálkoztunk ATR-IR mérésekkel is, de a mért spektrumok hasonlóak

voltak, ezért a KBr pasztillás mérésnél maradtunk. Azonban a pasztillákról így is jó minőségű, értékelhető felvételek készültek éles csúcsokkal. A pasztillázási nehézségekről csak a spektrumok szélén jelentkező zaj tanúskodik.

4.6.2. Röntgen-pordiffrakció (XRD) mérés

A diffraktogramokat egy PANalytical X'Pert Pro MPD röntgen-pordiffraktométerrel mértük meg. A mérések során $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ sugárzást ($\lambda = 0,15418$ nm) alkalmaztunk. A fázisazonosításhoz az ICDD (International Centre for Diffraction Data) röntgen adatbázist használtuk.

4.6.3. Termoanalitikai mérések (TG/DTA-MS)

A termoanalitikai mérések során egyrészt egy TA Instruments SDT 2960 típusú szimultán TG/DTA készüléket használtunk, a görbék kiértékelését TA Instruments Universal Analysis Thermal Solutions Release 2.3 programmal végeztük. 10 °C/perc fűtési sebességet alkalmaztunk, 130 ml/perc volt a vívőgáz áramlási sebessége, He atmoszférában mértük a mintákat, és nyitott platina tégely volt a mintatartó. Azért volt szükséges a He atmoszféra, mert ebben hevítve a GO nem robbant be 10 °C/perces fűtési sebesség mellett sem, és 200 °C körül jól látható volt a fő tömegcsökkenési lépcső [11,38,39,46].

A fejlődőgáz-analízishez Balzers Instruments Thermostar GSD 300T típusú, kvadrupól iondetektorral működő tömegspektrométert alkalmaztunk, a görbék kiértékelését Quadstar 422 programmal végeztük.

A TG/DTA és MS műszerek között az on-line összeköttetést egy termosztált (200 °C) metilezett szilán csoportokkal felületkezelt kvarc kapilláris biztosítja. A tömegspektrométert MID (Multiple Ion Detection) üzemmódban használtunk, mely során 64 csatornán figyeltük az $1-96$ m/z tömegszám tartományba eső, kiválasztott ionok intenzitásainak értékeit, melyhez saját mérési programot írtunk. A mérési idő $0,5$ sec/csatorna volt. A fejlődő gázokat az őket jellemző tömegspektrumok alapján azonosítottuk. A He azért is volt megfelelő atmoszféra, mert a tömegspektrumon 4 m/z -nél jelenik meg, és nem zavarja a 28 m/z -jű CO^+ mérését, mint azt a nitrogén vagy levegő atmoszféra tenné.

Termikus analízissel számos esetben vizsgálták már a grafén-oxidot, azonban MS-sel csatolt mérésre kevesebb próbálkozás van, a Hummers módszer lépéseinek részletes végigkövetésére pedig még nem található példa [47–51].

4.6.4. SEM-EDX

A SEM-EDX mérések során egy JEOL JSM 5500-LV SEM készüléket használtunk. A beállított feszültség 20 kV volt. EDX mérés során minden mintán 3 helyen végeztünk elemanalízist, és azokból számoltunk átlag értéket, melyek a később bemutatásra kerülő táblázatokban találhatóak.[52]

4.6.5. TEM

A felvételek egy FEI Morgagni 268 típusú TEM berendezésen készültek, 100 KV feszültség, és 15-20 μ A emisszió beállítások mellett. Körülbelül 1 mg mintát diszpergáltunk pár csepp alkoholban, majd felcseppentettük és rászárítottuk a TEM mintatartóra.[52]

4.7. Fotokatalízis

A GO és a kompozit minták fotokatalitikus aktivitásának teszteléséhez metil-narancs degradációját vizsgáltuk UV fény megvilágítás hatására. 1 mg GO-kompozit mintát raktunk 3 ml $4,06 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ koncentrációjú metil-narancs oldatba kvarc küvettékbe, majd légmenetesen lezártuk őket ún. Parafilm polimer filmmel. A mintákat 75 percen keresztül sötétben hagytuk, hogy beálljon a minták és a festék közötti adszorpciós egyensúly. Az egyensúly elérését 10 percenkénti UV-VIS méréssel ellenőriztük. Ezután a küvettékat 2 UV fénycső (Osram 18 W blacklight) közé helyeztük szorosan, és félóránként felvettük az UV-VIS spektrumokat a fotokatalízis reakcióra használt kvarc küvettékben. Azt vizsgáltuk, hogy a metil-narancs jellegzetes 464 nm-es csúcsának abszorbanciája hogyan változik az idővel, mivel ahogy elbomlik a fotokatalízis hatására a festék, úgy kell csökkennie a csúcs abszorbanciájának. A méréshez egy Jasco V-550 típusú kétfényutas UV-VIS spektrofotométert használtunk (a referencia ioncserélt víz volt). Az ábrázolás során a relatív abszorbanciát használtuk (A/A_0 : az aktuális abszorbancia érték osztva a kezdeti értékkel), hogy a kompozitok fotokatalitikus hatása összehasonlítható legyen.

5. EREDMÉNYEK ÉS KIÉRTÉKELÉS

5.1. Továbbfejlesztett Hummers módszer vizsgálata

5.1.1. SEM-EDX

1. táblázat EDX eredmények - Hummers módszer vizsgálata

Elem (atom %)							
Minta	C	O	P	S	Mn	K	Cl
grafit	99,10	0,89	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
savas	27,07	57,40	0,92	11,59	2,23	0,78	0,00
HCl mosott	66,66	34,51	0,03	1,14	0,02	0,01	0,31
Légszáraz GO	67,93	30,66	0,05	0,73	0,02	0,02	0,02
rGO	89,78	9,93	0,01	0,02	0,03	0,03	0,02

Először SEM-EDX módszert alkalmaztunk a Hummers módszer lépéseinek vizsgálatára (1. táblázat). Az elemanalízis megmutatta az oxidáció, majd a mosási lépések hatékonyságát. A táblázatból kiolvasható, hogy a grafit 99 % fölötti C tisztasággal bír. Az oxidálás utáni savas minta ellenben a kb. 30% szénen kívül már 50% fölötti oxigént, valamint az oxidáló ágensekből nagy részben S, Mn, K és P elemet tartalmaz. Majd a savas mosás hatására a C:O arány megváltozik 2:1-re, és nagyságrendekkel lecsökken a P, Mn és K tartalom, ellenben megjelenik a Cl. Tehát kimostuk a felesleges reagenseket. Az érdekesség, hogy az S tartalom nem csökken le drasztikusan, még a desztillált vizes mosás után sem, azaz nem tudtuk kimosni. Tehát funkciós csoportban is jelen lehet a kén. A légszáraz GO mintában nem változtak jelentősen az arányok, csak a Cl csökkent egy nagyságrenddel, tehát azt sikeresen kimostuk. A redukálás az elemanalízis szerint is sikeres volt, jelentősen lecsökkent az oxigén és kén tartalom, tehát sikeresen redukáltuk a funkciós csoportokat, és a grafithez közeli elemarányokat értünk el.

5.1.2. TG-DTA/MS

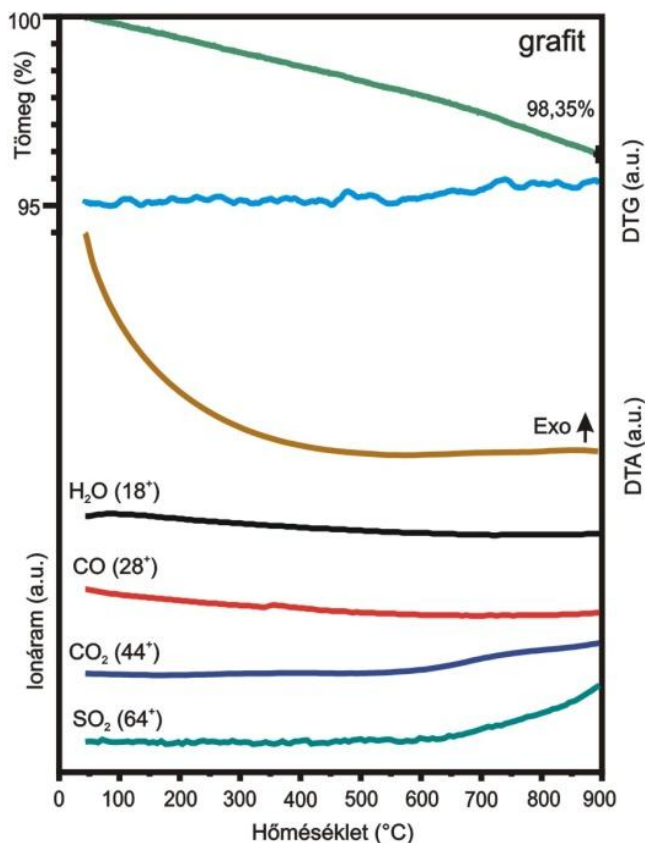
Az atomi rétegleválasztáshoz kritikus fontosságú a funkciós csoportok szerepe, ezért a Hummers módszer lépéseinél a mintákon termikus analízist is végeztünk, melyet kapcsolt technikaként kiegészítettünk MS méréssel, azaz fejlődőgáz-analízissel. A vizsgálatra ez a

legmegfelelőbb technika, mert a tömegcsökkenés jól mutatja, mely hőmérsékleteken veszít funkciós csoportot a minta, a fejlődő gázok tömegspektruma alapján pedig beazonosíthatjuk, mely csoportok, mikor távoznak el a hevítés során

Termikus analízis során mértük a tömegszázalékos csökkenést (TG görbe - zöld szín), a derivatív TG görbét, hogy tisztábban lássuk, hol változik a tömeg (DTG görbe - világos kék szín) és a minta és a referencia közti hőmérsékletkülönbséget, hogy megállapítsuk, hogy a tömegcsökkenéshez endoterm vagy exoterm folyamat tartozik-e (DTA görbe - barna szín).

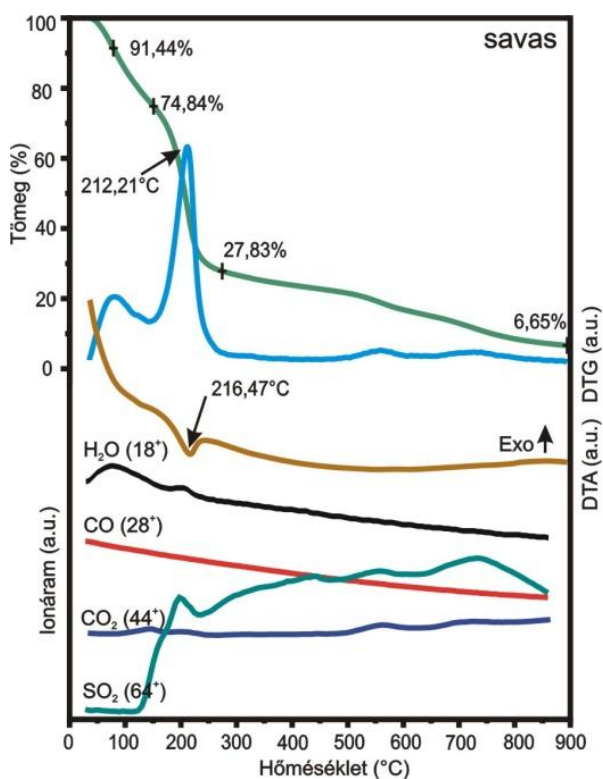
A fejlődőgáz-analízis során a hidroxil, oxo és karboxil funkciós csoportoknak megfelelően a H_2O (18^+), CO (28^+), CO_2 (44^+) gázok fragmenseit követtük nyomon. Valamint az elemanalízis alapján kiderült, hogy a mintákban a mosási lépések után is marad kén, ami nem lehet a kénsav maradványa, így kéntartalmú szulfonsav csoportok jelenlétét is feltételeztük. Ezen feltevést az irodalomban is megerősítették Eigler és társai [47]. Így a SO_2 (64^+) fragmenst is vizsgáltuk. Ők is dokumentálták SO_2 fejlődését. A kénsavas oxidáció során ciklikus organoszulfátok keletkeznek, melyek 2 lépésben hidrolizálódnak. Első lépésben hidroxil-sulfátok keletkeznek, a második lépésben pedig vicinális diolok. A Hummers módszer során azonban csak az első lépés tud végbemenni, a második lépéshez NaOH-os lúgos hidrolízisre lenne szükség [53,54]. Ezt tapasztaltuk mi is előző munkánkban a fullerén funkcionálizálása során is [55], azonban a GO előállításánál maradtunk a irodalomban elfogadott GO előállításnál.

Mint már a mérés leírásánál említettük, a GO termikus vizsgálatát már többen elvégezték. Ismert, hogy a GO termikusan nem stabil, hevítés hatására már $100\text{ }^\circ\text{C}$ alatt veszít a tömegéből (1. TG lépcső), de az első nagyobb tömegvesztés $200\text{ }^\circ\text{C}$ körül jelentkezik (2. TG lépcső). Ekkor szakadnak le a funkciós csoportok a GO felületéről, de a szénváz ekkor még egyben megmarad. Annak a megbomlása csak magasabb hőmérsékleten kb. $600\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$ -nál jelentkezik, levegő atmoszférában hevítve [56]. A mi ábráinkon is az figyelhető meg, hogy $200\text{ }^\circ\text{C}$ körül jelentkezik egy határozott TG lépcső. Esetünkben azonban a He inert atmoszférában való hevítés miatt nincs magasabb hőmérsékleten határozott 3. TG lépcső, ugyanis a szénváz folyamatosan bomlott $900\text{ }^\circ\text{C}$ -ig.



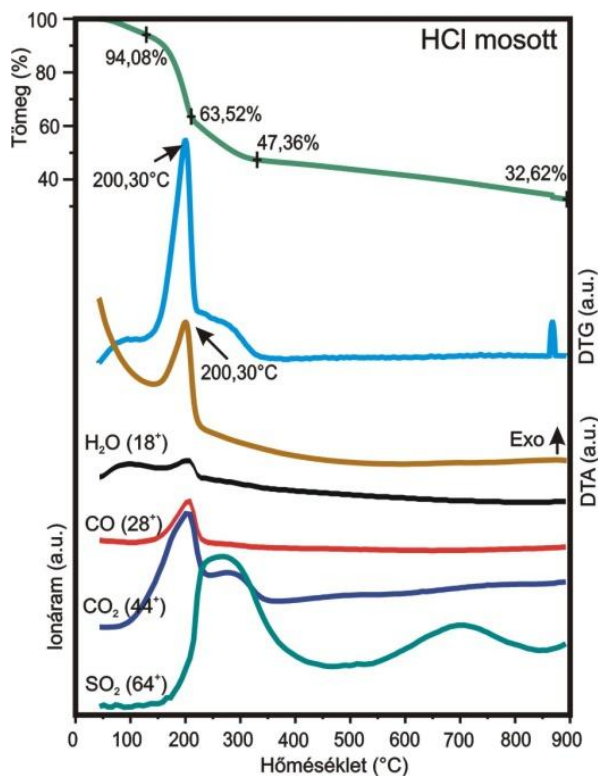
13. ábra Grafít TG-DTA/MS eredményei

A grafít minta termoanalitikai görbén (13. ábra) az látható, hogy inert atmoszférában hevítés hatására a grafít nem reagál. 900 °C-ig hevítve is csak 2 %-ot veszít a tömegéből, és gázfejlődés is csak nagyon minimális tapasztalható.



14. ábra A savas minta TG-DTA/MS eredményei

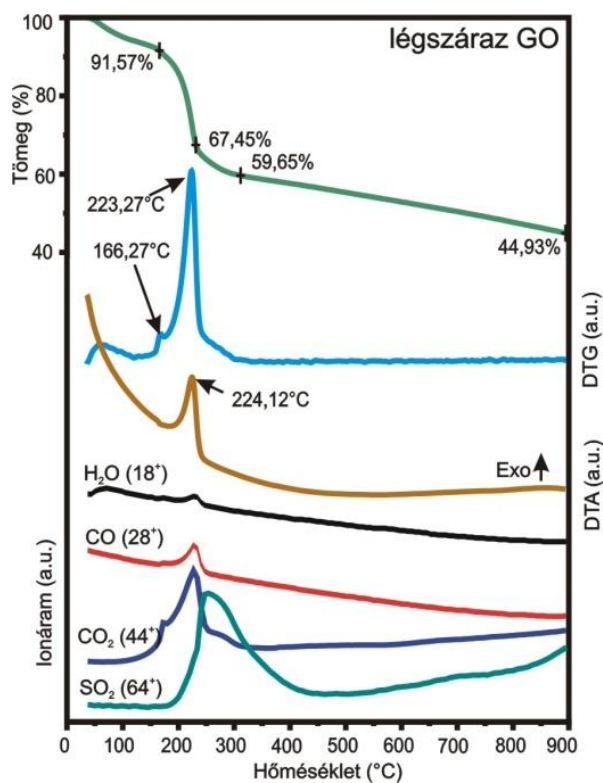
A savas minta görbén (14. ábra) már látszik az oxidálás hatása. Megjelenik a GO-ra jellemző nagy (2.) lépcső a TG görbén 200 °C-nál. Azonban észrevehető, hogy a minta még nincs mosva, tisztítva. A második lépcső előtt már jelentős tömegveszteségen megy át, az első lépcsőben tömegének majd 30%-át elveszti 150 °C-ig, és közben víz szabadul fel, ami származhat a sav vagy a GO által megkötött vízből és az OH csoportokból is. A nagy tömegveszteség során és utána is csak SO₂ fejlődik, tehát itt még a karboxil csoportok nem figyelhetők meg, mert nem fejlődik CO vagy CO₂ jelentős mennyiségben. A bomlás egyedül itt a savas minta esetén endoterm, mivel jelentős



15. ábra HCl mosott minta TG-DTA/MS eredményei

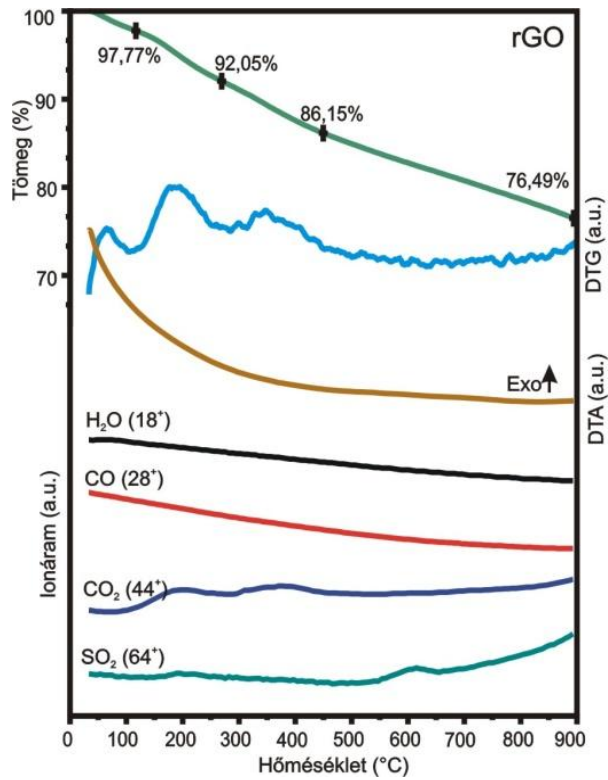
menyiségű víz deszorpciójával jár.

A sósavval mosott mintánál (15. ábra) már a GO-ra jellemző görbét láthatjuk. A TG görbén enyhe tömegvesztés után, melyben már az abszorbált nedvességtartalmát és OH csoportokat veszít a GO, következik a jellemző 2. lépcső 200 °C körül. A DTA görbe alapján pedig a bomlás exoterm hőszínezetű, mivel ezen esetben már a szerkezet bomlását jellemzi. Itt már kialakultak a hidroxil, karboxil, epoxi és szulfonsav csoportok, és mindegyik nekik megfelelően gáz fejlődik. Megfigyelhető azonban, hogy az SO₂ eltolva, a többi gáz után a 2. lépcső későbbi szakaszában kezd eltávozni csak.



16. ábra Légszáraz GO minta TG-DTA/MS eredményei

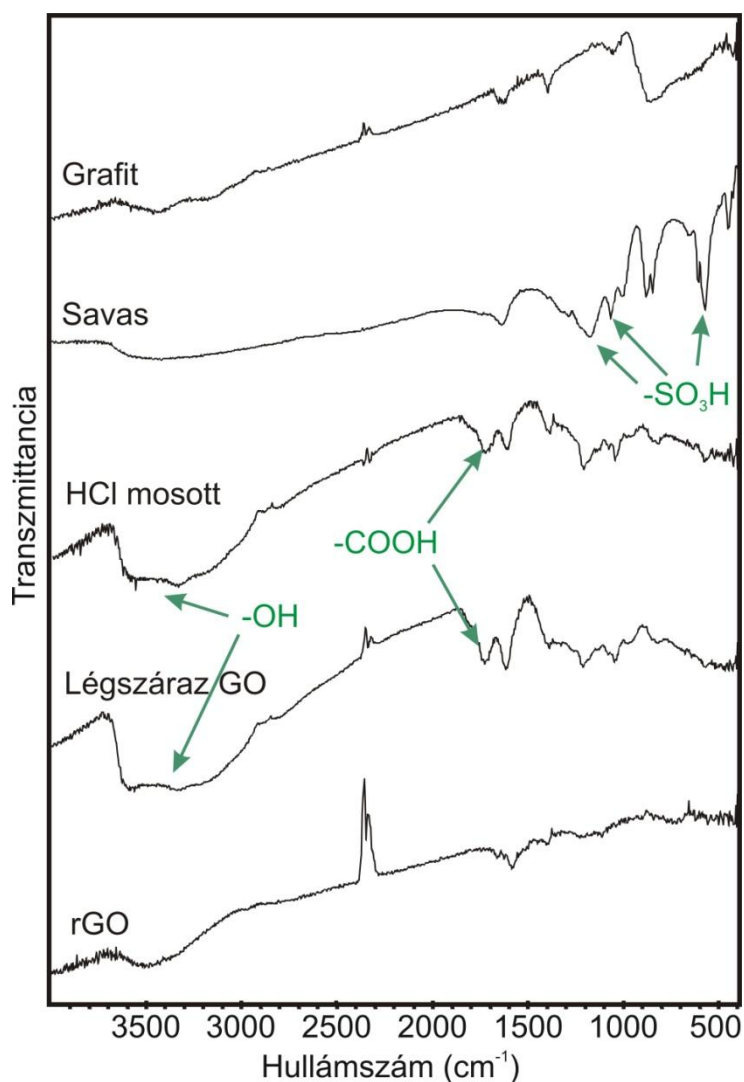
A légszáraz grafén-oxid (16. ábra) esetén a semlegesre mosásnak a funkciós csoportokra és a GO termikus tulajdonságaira nincs jelentős hatása. Hasonló lefutású TG, DTG és DTA görbét láthatunk, mint a HCl mosott mintánál. A gázfejlődés kis eltérésekkel, de hasonlóan jelentkezik. A nagy tömegvesztés itt kb. 20 °C-al magasabb hőmérsékleten történik és a tömegvesztés %-os értékei is valamivel kisebbek.



A redukált grafén-oxid (rGO) esetén látható (17. ábra), hogy a redukálás sikeres volt. A tömegvesztés folyamatos és kevesebb, mint 30 %-ot ér el 900 °C-ig hevítve a mintát. A gázfejlődés is minimális, csak némi CO₂ és SO₂ fejlődik, tehát csak minimális funkciós csoport maradt a GO felületén. A redukálási folyamat elérte a célját.

17. ábra rGO minta TG-DTA/MS eredményei

5.1.3. FTIR



18. ábra FTIR eredmények - Hummers módszer vizsgálata

Az infravörös spektroszkópia is alkalmas módszernek bizonyult a funkciós csoportok nyomon követésére (18. ábra).

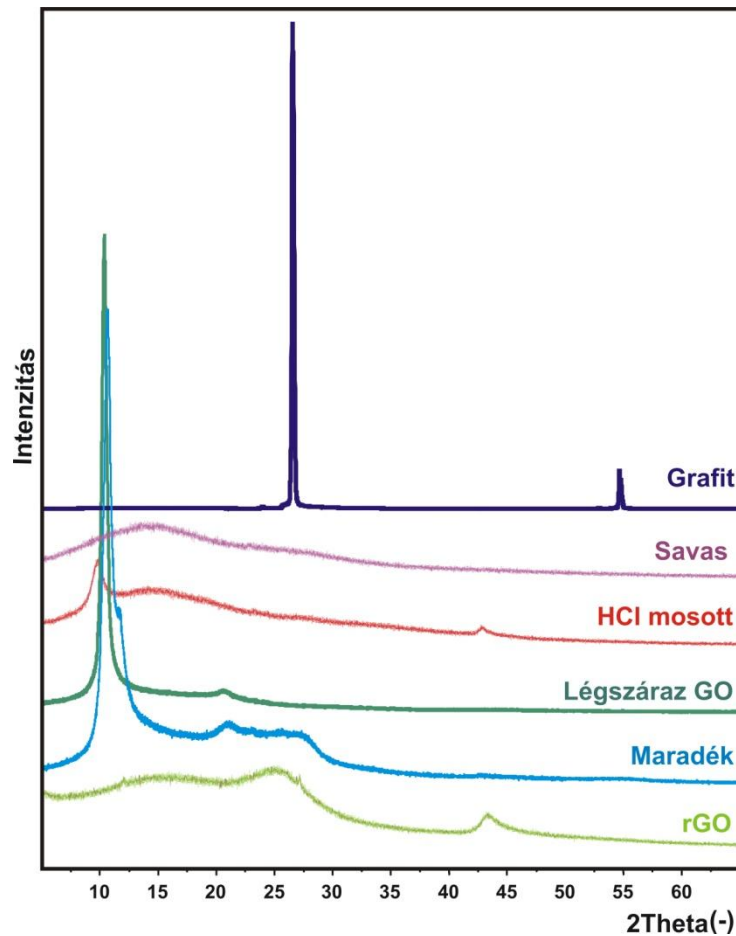
A karboxil és epoxi csoportok rezgései a mi ábránkon 1725cm⁻¹ (-C=O), 1250 cm⁻¹ (-C-O-C) és 1050 cm⁻¹ (-C-O) jellemző hullámszámoknál jelennek meg, a hidroxil csoportéi 3400 cm⁻¹ (-OH), 1625 cm⁻¹ (-OH) és 1400 cm⁻¹ (-OH deformációs) hullámszámoknál. A szénváz jellemző rezgései 3030 cm⁻¹ (aromás -CH), 3080 cm⁻¹ (=CH), 1650 cm⁻¹ (C=C), 1400 cm⁻¹ (=C-H) és 900 cm⁻¹ (-CH deformációs)-nál találhatóak. A szulfonsav csoport és a szulfát a kénsvéből a savas mintán 1350 cm⁻¹ (SO₂ aszimmetrikus), 1100 cm⁻¹ (SO₂ szimmetrikus) és 600 cm⁻¹ (C-S) hullámszámoknál észlelhetőek [47,59–62,55,63].

A tiszta grafit spektrumát megfigyelve látható, hogy a többi mintához képest ezen nincsenek nagy intenzitású csúcsok. A kisebb intenzitású csúcsok az alap szénváz rezgéseikhez tartoznak. Érdekes, hogy például a 3400cm^{-1} és 1620cm^{-1} -nél lévő $-\text{OH}$ rezgés sávjai is megjelennek a spektrumon. Azonban más kutatók is ezt tapasztalták a grafit vizsgálata során [62,63], és az EDX mérés is kimutatótt csekély oxigén tartalmat. A grafit tehát nem 100%-ban csak szénből áll, nem teljesen tiszta, hanem pl. minimális nedvességtartalom előfordulhat benne, amit a TG/DTA-MS görbék alapján $100\text{ }^\circ\text{C}$ alatt veszti el.

Az oxidált, mosás előtti savas minta spektrumán a kénsav dominál. Alig emelkedik ki az alapvonalból 3400 cm^{-1} -nél hidroxil csoportra jellemző sáv. A karboxil és epoxi csoportokat jellemző sávok pl. 1725 és 1050 cm^{-1} -nél meg sem jelennek. Ellenben éles csúcsként kirajzolódnak a szulfátokra jellemző 1360 , 1100 és 600 cm^{-1} rezgések [64].

Mint már a termikus mérésnél is tapasztaltuk a sósavas mosás után a semlegesre mosás már nem okoz számottevő változást a funkciós csoportokban. Ennek megfelelően az infravörös spektruma a sósavas mosás utáni és légszáraz, semleges GO-nak majdnem teljesen egyforma. Ezen spektrumokon már láthatjuk mind a szénváz, mind a karboxil, epoxi és hidroxil, sőt még a szulfonsav csoportokhoz tartozó rezgések sávjait is. A legszembetűnőbb változás a savas mintához képest a 1725 cm^{-1} -es csúcs megjelenése, mely a karboxil csoporthoz tartozik, valamint hogy 3400 cm^{-1} -nél sokkal intenzívebb az $-\text{OH}$ rezgés sávja. Az FTIR mérés is bizonyítja tehát, hogy ezen csoportok csak a sósavas mosás után alakulnak ki a GO felszínén [47,59–62,55,63]. A továbbiakban a mintákat Raman spektroszkópiás mérésekkel is érdemes lehet megvizsgálni, mert ekkor a D és G sávokból fontos következtetéseket lehet levonni a szerkezetre nézve.

5.1.4. Por XRD



19. ábra Por XRD eredmények - Hummers módszer vizsgálata

A por XRD módszer egyértelmű bizonyítékot szolgáltat az (improved) Hummers módszer sikerére, az oxidációs reakció lejátszódására, mivel a kiindulási grafit és a termékek rétegtávolságai jelentősen különböznek. Az eredményeket a 19. ábra szemlélteti. A grafit röntgen-diffraktogramja egy nagy intenzitású és igen keskeny csúcsot, mutat $2\Theta = 26,4^\circ(002)$ -nál, valamint mutat egy kisebb csúcsot $2\Theta = 56^\circ$ -nál (ICDD 40-1487).

A savas, nagy nedvességtartalmú minta diffraktogramja nem mutat csúcsokat, amorf volt a termék.

A HCl-al mosott mintánál már látszik a sikeres oxidáció, megjelent a GO-ra jellemző $2\Theta = 10,9^\circ$ -nál lévő csúcs (001), és eltűnt teljesen a $2\Theta = 26,4^\circ$ -nál lévő grafit csúcs. Tehát a rétegek eltávolodtak. Azonban a csak sósavval mosott mintánál, még mindig többségében amorf szerkezetre jellemző képet mutat az ábra. Mind a $2\Theta = 10,9^\circ$ (001) és $2\Theta = 44^\circ$ -nál lévő (100) csúcsok kis intenzitásúak, rendezetlen még a szerkezet. A sósavval mosott és a

légszáraz, semleges GO minták diffraktogramja már jelentősen eltér. A $2\Theta = 10,9^\circ$ csúcs mindkét diffraktogrammon jelen van, azonban a légszáraz GO kristályosabb képet mutat, intenzívebbek a csúcsai, és az alapvonal is kisimultabb. A második, kisebb csúcs pedig $2\Theta = 22^\circ$ -nál jelenik meg. Ezen különbségek annak tulajdoníthatóak, hogy miközben a levegőn száradni hagyjuk a GO szuszpenziót, a rétegnek van idejük rendeződni.

Az rGO diffraktogramja is a sikeres redukálásra utal. A diffraktogramon majdnem eltűnik a $10,9^\circ$ -es csúcs, és újra megjelenik a grafitra jellemző 24° -es csúcs, valamint egy 44° -nál található csúcs. Itt is amorfra szerkezetre jellemző kezdeti szakasz figyelhető meg az ábrán. [24,59,65-68]

5.2. GO /félvezető-oxid atomi rétegleválasztás

5.2.1 SEM-EDX

2. táblázat EDX eredmények GO/félvezető-oxid ALD

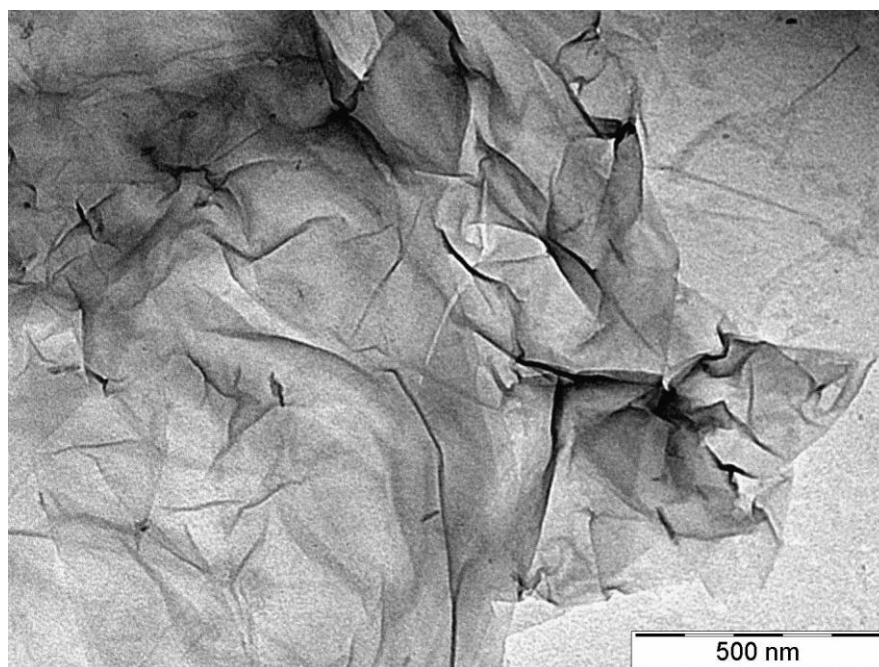
Elem (atom %)						
	C	O	S	Ti	Al	Zn
GO	64,95	34,25	0,69	0,00	0,00	0,00
GO/TiO ₂	63,97	34,91	0,34	0,75	0,00	0,00
GO/Al ₂ O ₃	59,94	30,34	0,86	0,00	11,85	0,00
GO/ZnO	59,10	29,34	0,58	0,00	0,00	10,06

Az atomi rétegleválasztás az összes oxiddal sikeres volt, az összes kompozitban kimutattuk az adott fémet SEM-EDX módszerrel, amint azt a 2. táblázat is mutatja. A SEM felvételek külön nem kerülnek bemutatásra, mivel a TEM felvételek sokkal informatívabbak voltak a morfológiáról. Ugyanazon leválasztási körülmények között, a TiO₂-ből a vált le a legkevesebb (egy nagyságrenddel kisebb atom%), mint a többi fém-oxidból. Közel hasonló mennyiségben vált le a ZnO és az Al₂O₃. Ezen leválasztott félvezető-oxidok nagyobb mennyisége a C és O adatokon is mutatkozik, ZnO-os és az Al₂O₃-os minták esetén lecsökken a C és az O mennyisége. Az S mennyisége nem mutat ilyen jellegzetes változást, annak mennyiségében nem figyelhető meg szabályosság.

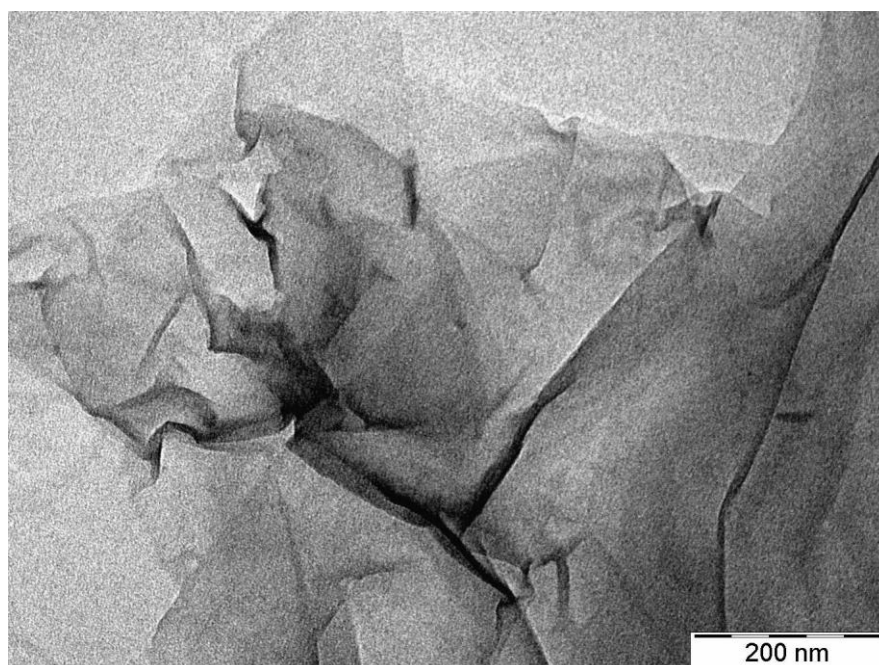
5.2.2 TEM

A liofilizált GO TEM felvételein (20-21. ábra) tisztán látszik a grafén-oxid redőzött lemeze, és hogy egységes tiszta a felülete. A TiO₂-os leválasztás után már látszik (22-23. ábra), hogy ebből az oxidból egységes filmet nem sikerült leválasztani, csak a szigetes növekedés indult meg, de a leválasztás így is sikeres volt. Az irodalomban is grafit származékokra történt ALD során se tudtak minden esetben összefüggő filmet elérni oxid rétegek leválasztása során [29]. Az Al₂O₃-ok kompozitok esetén (24-25. ábra) azonban már sikerült filmet létrehozni a GO felületén. Az Al₂O₃ ugyanis a legkönnyebben, legnagyobb mennyiségben vált le a vizsgált oxidok közül. A rétegek szélénél észlelhető ezen filmek határa, és az is, hogy az Al₂O₃ réteg a kisebb, pár nm-es szemcsékből áll. A ZnO-s kompozit esetén (26-27. ábra) is sikerült filmet leválasztani, és ez a film is pár nm-es szemcsékből állt

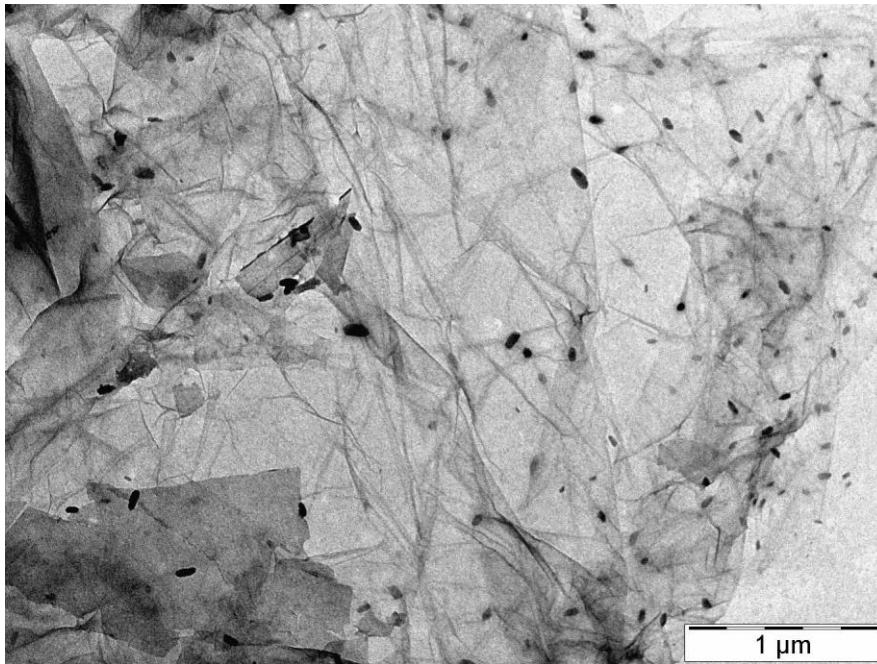
össze. Már a 80 °C-on leválasztott ZnO is kristályos volt, ezt mutatja a 28. ábrán az indexelt elektrondiffrakciós kép (ZnO: ICDD 00-036-1451).



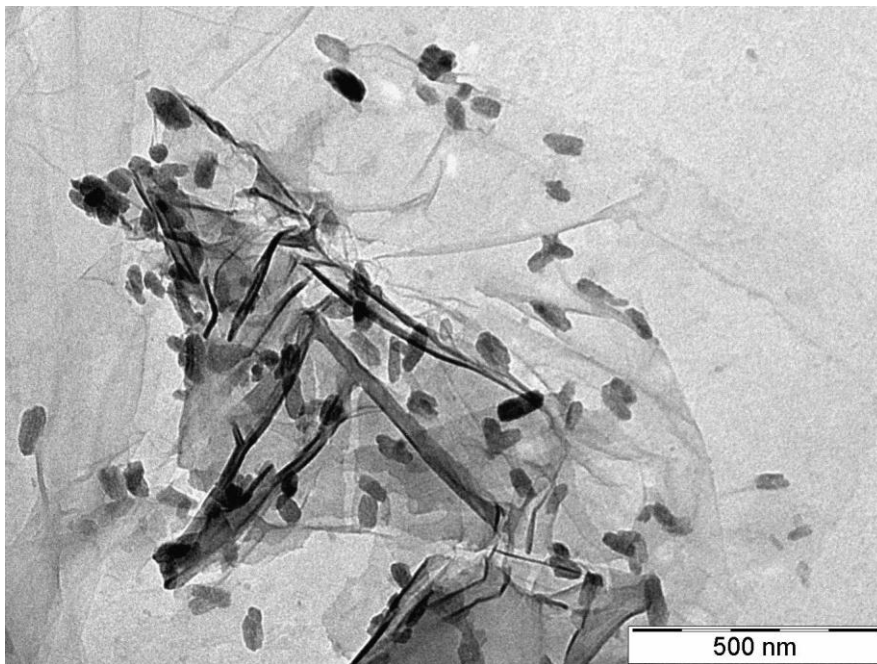
20. ábra GO TEM felvétel, 10000x nagyítás



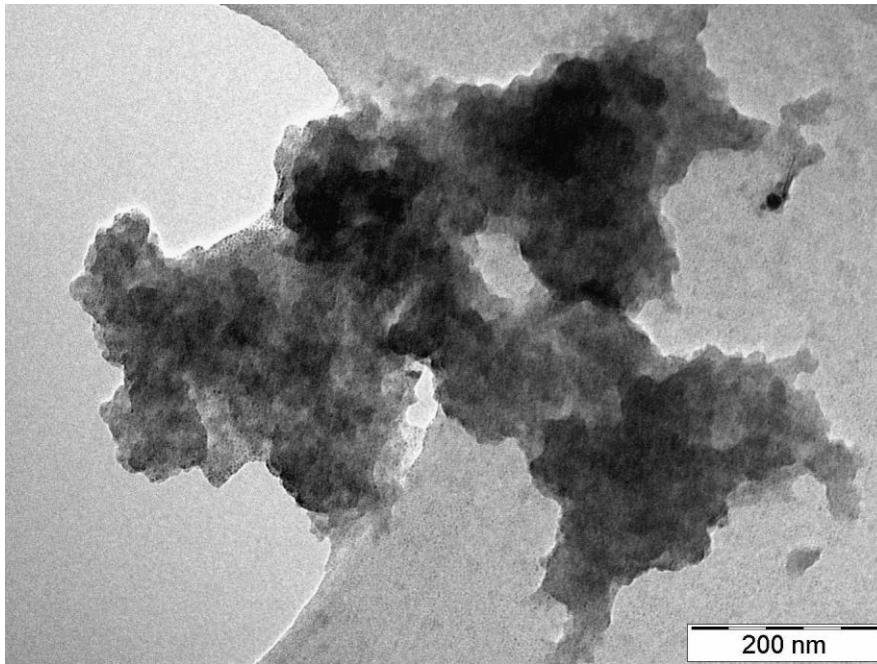
21. ábra GO TEM felvétel, 20000x nagyítás



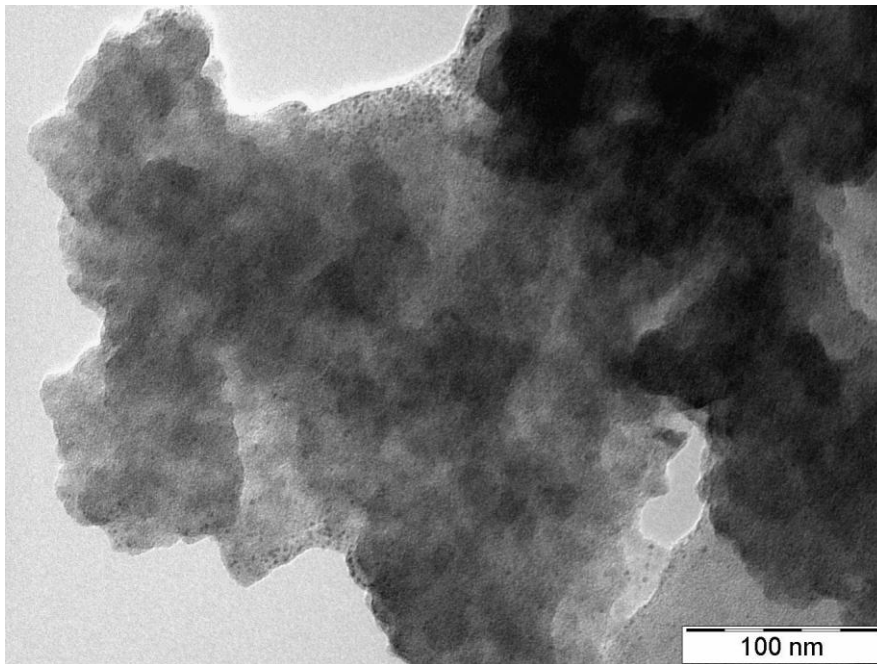
22. ábra GO/TiO₂ TEM felvétel, 4000x nagyítás



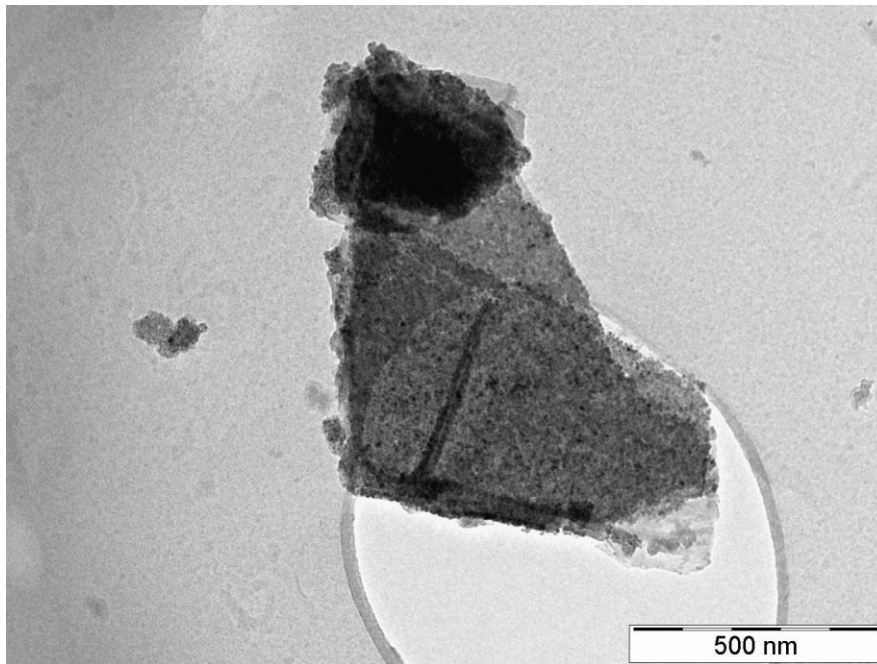
23. ábra GO/TiO₂ TEM felvétel, 10000x nagyítás



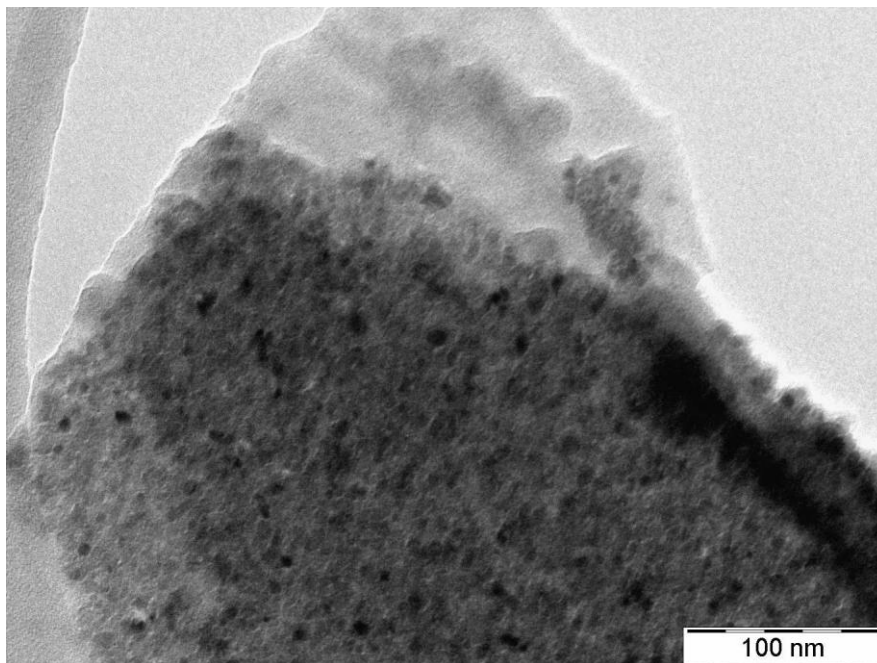
24. ábra GO/Al₂O₃ TEM felvétel, 20000x nagyítás



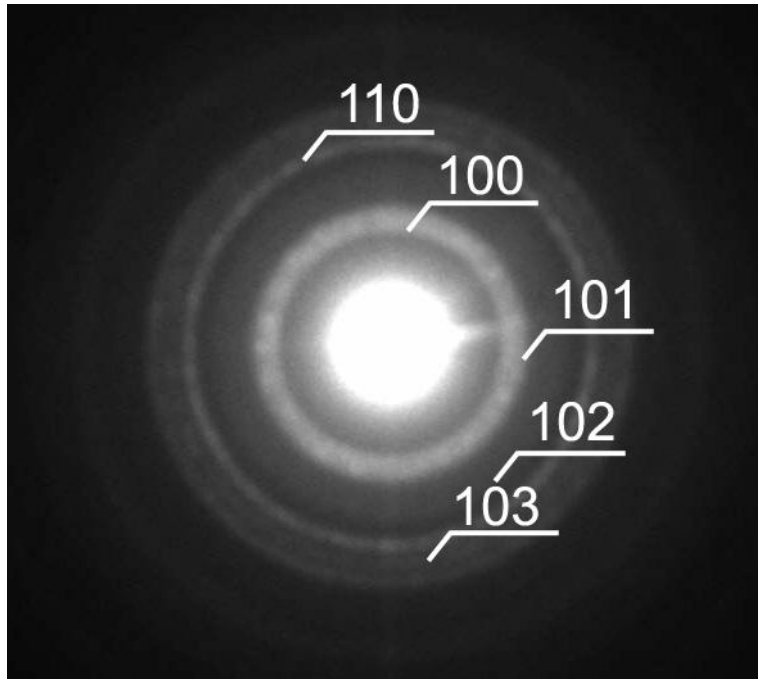
25. ábra GO/Al₂O₃ TEM felvétel, 40000x nagyítás



26. ábra GO/ZnO TEM felvétel, 10000x nagyítás

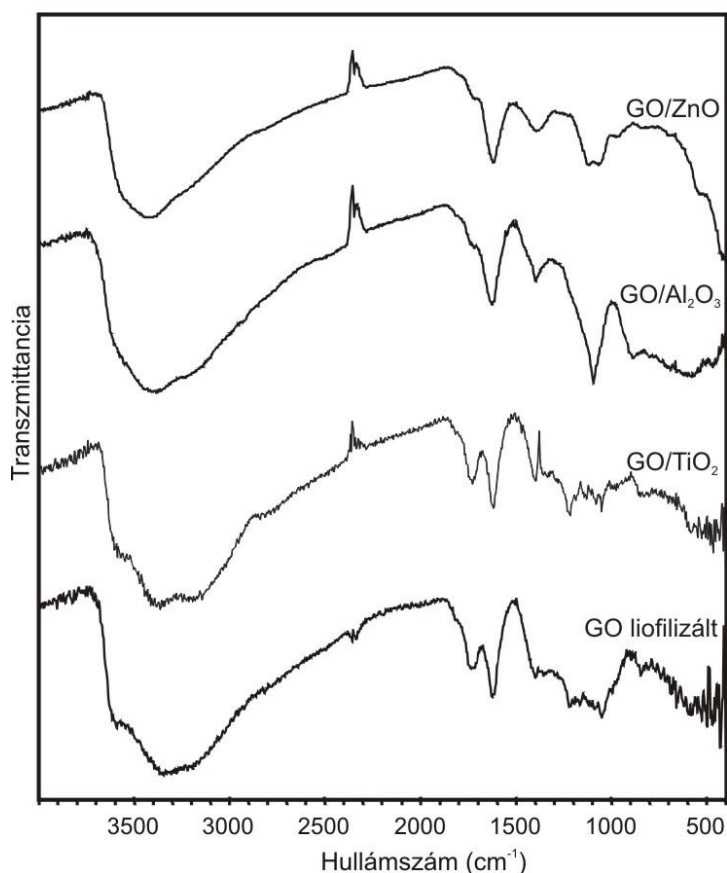


27. ábra GO/ZnO TEM felvétel, 10000x nagyítás



28. ábra 80 °C-on leválasztott GO/ZnO elektrondiffrakciós képe

5.2.3. FTIR



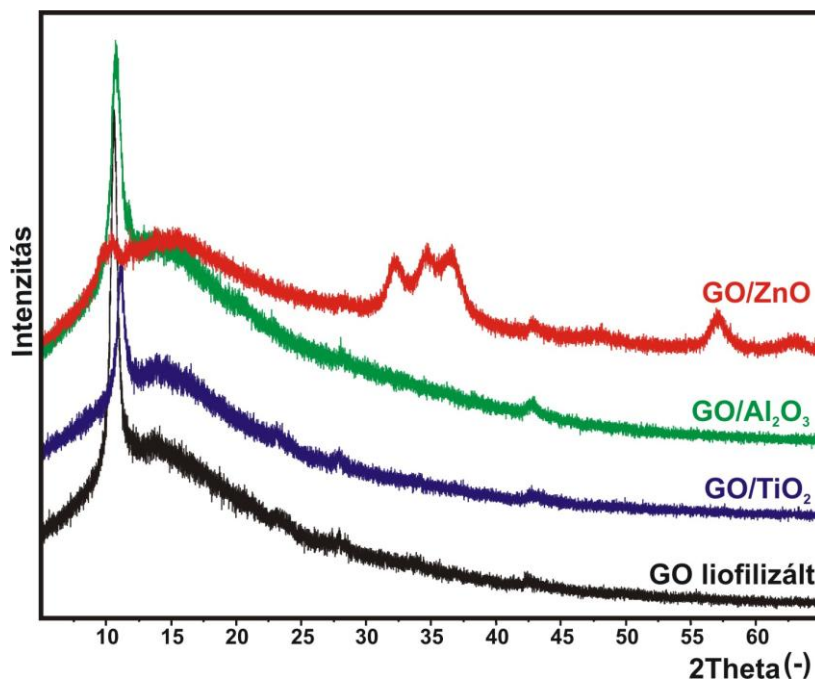
29. ábra GO/félvezető-oxid kompozitok FTIR spektrumai

Az infravörös spektrumok készítése során már a pasztillázásnál azt tapasztaltuk, hogy a míg a TiO₂-os kompozitot és a liofilizált GO-t nehéz volt pasztillázni, és inhomogén pasztillát kaptunk, addig az Al₂O₃-os és ZnO-s kompozitok esetén más volt a helyzet. Ezek a KBr-al homogénebb keveréket képeztek, poríthatóbbak voltak és tisztább pasztillákat kaptunk. Ez feltehetően ezekben a mintákban az egy nagyságrenddel nagyobb atom % oxid mennyiségnek köszönhető. Így a róluk készült spektrumok se zajosak annyira, amint azt a 29. ábra is mutatja.

Az oxidokra jellemző rácsrezgések 1000 cm⁻¹ alatt várhatóak a spektrumokon. A TiO₂ kis mennyisége miatt a TiO₂ rezgései nem láthatóak, míg azonban az Al₂O₃ és ZnO esetén viszont láthatóak ezen tartományban a részrezgések sávjai. Tehát ezen mérés alapján is sikeres volt a az ALD reakció. A funkciós csoportok ALD során történő fogyása miatt azt várnánk, hogy a hozzájuk tartozó csúcsok intenzitása csökken, azonban nem minden csúccsal történt ez meg. A 1725 cm⁻¹-nél található karboxil C=O csúcs a növekvő oxid mennyiséggel eltűnik rendre. De a 3400, 1625, 1400 és 1050 cm⁻¹-nél található hidroxil csoportok rezgései ugyanolyan intenzívek az összes spektrumon. Ez annak köszönhető, hogy a leválasztott oxid rétegek

felületén is található OH csoport, és a rezgései ugyanúgy megjelennek a spektrumokon, mint a GO-n található OH funkciós csoportok sávjai [68,69,70].

5.2.4. Por XRD



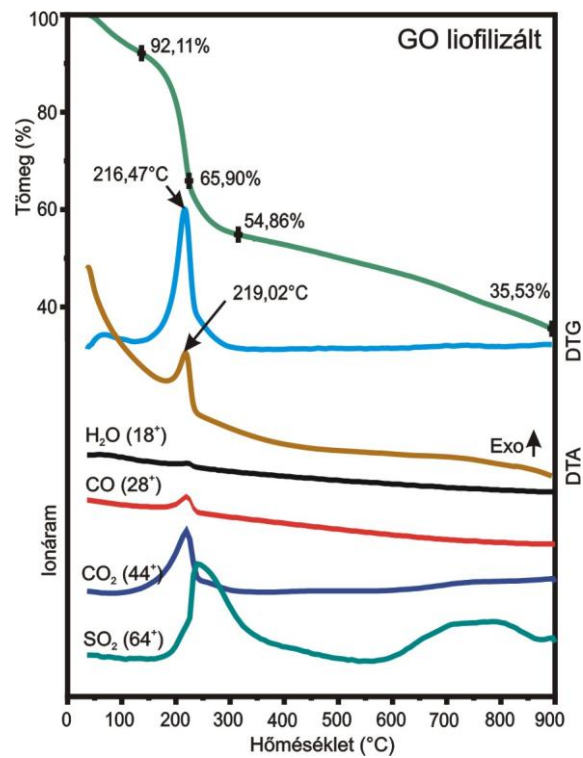
30. ábra XRD eredmények, GO/félvezető-oxid kompozitok felvételei

A 30. ábrán azt látjuk, hogy a liofilizált minta egyértelműen mutatja a GO-ra jellemző csúcsokat $2\Theta = 10,9^\circ$, 23° , 27° és 43° -nál. Azonban a kezdeti amorf fázisra jellemző elnyújtott csúcs $2\Theta = 10-20^\circ$ között arra utal, hogy a liofilizáció során a fagyasztáskor a rétegeknek nem volt ideje rendeződni. Ez az állapot a diffraktogramon a sósavas mosás utáni állapothoz hasonló.

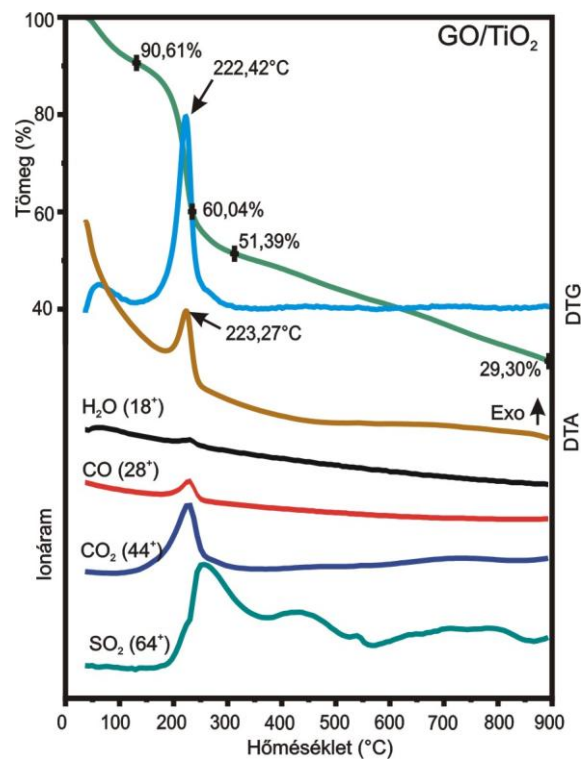
A TiO₂-os és Al₂O₃-os kompozitok diffraktogramján nincs különbség a liofilizált GO szubsztrátéhoz képest, nincsenek új csúcsok, melyek a TiO₂-hoz vagy az Al₂O₃-hoz tartoznának. Tehát ezek az oxidok amorfak voltak.

Ellenben a ZnO-os kompozit diffraktogramján a GO csúcsok mellett számos más intenzív csúcs is látható pl.: $2\Theta = 35^\circ$ -nál a ZnO-ra jellemző hármass csúcs és a $2\Theta = 57^\circ$ -nél található reflexió. Ezek a csúcsok a ZnO csúcsaival azonosíthatóak (ZnO: ICDD 00-036-1451, cinkit) [71,72]. Tehát 80 °C-on ALD-vel leválasztva a ZnO kristályos szerkezetű lett, ami egybevág az elektrondiffrakciós mérés eredményével.

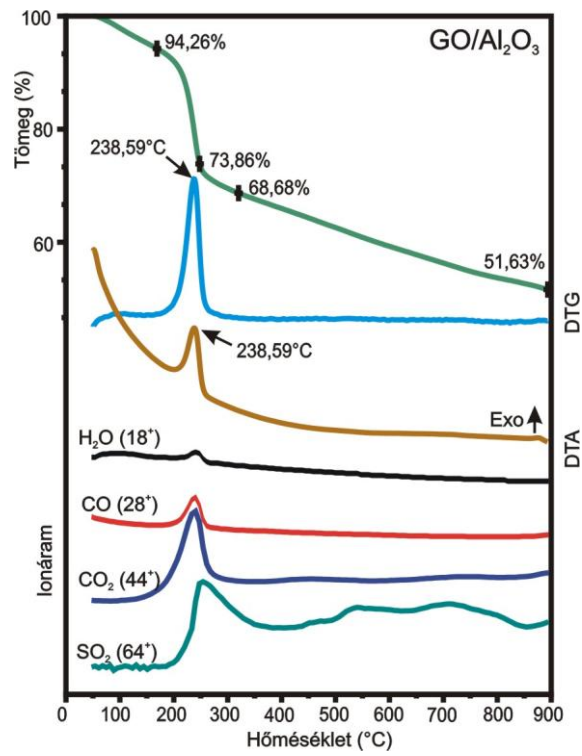
5.2.5. TG-DTA/MS



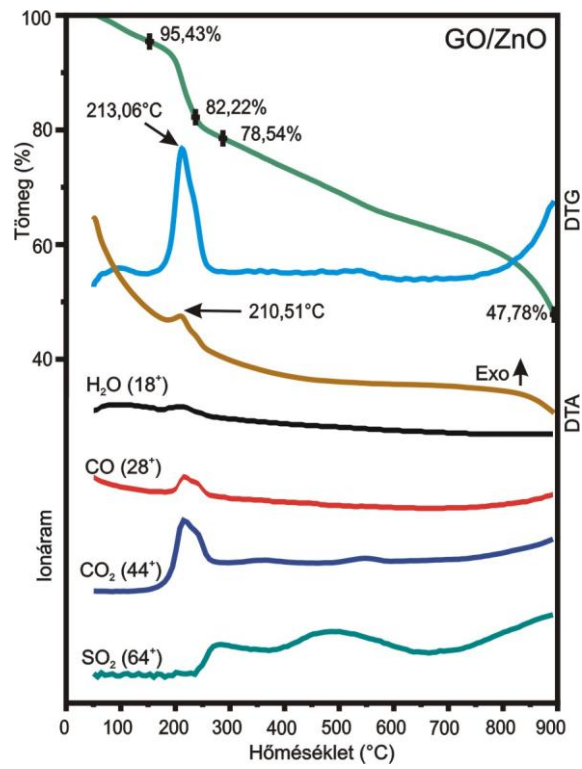
31. ábra Lyofilizált GO TG-DTA/MS eredmények



32. ábra GO/TiO₂ TG-DTA/MS eredmények



33. ábra GO/Al₂O₃ TG-DTA/MS eredmények

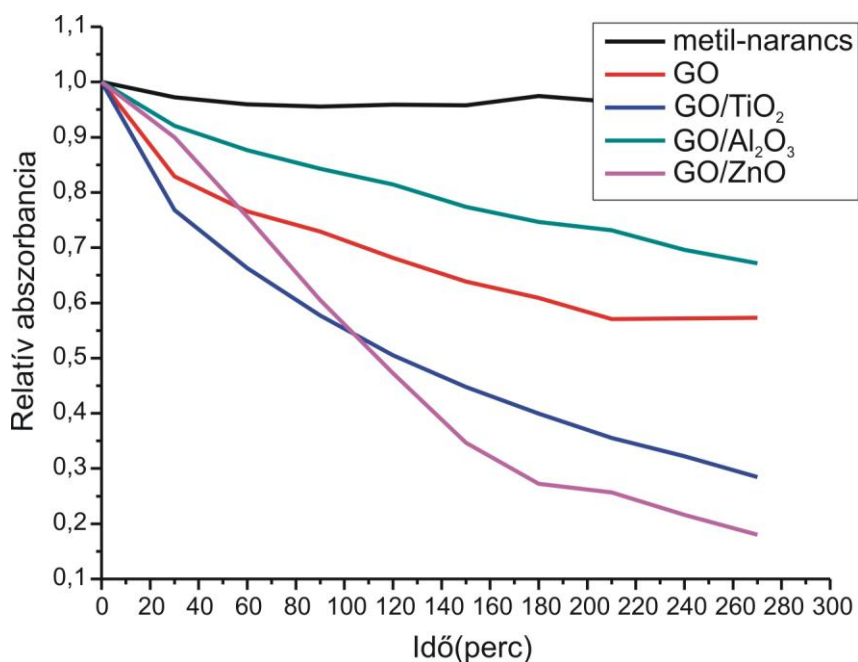


34. ábra GO/ZnO TG-DTA/MS eredmények

A liofilizált grafén-oxid minta (31. ábra) termikus viselkedése nagyon hasonló a légszáraz GO-hoz. Közel hasonló a százalékos tömegveszteség, és a gázfejlődés is ugyanazon jellegzetességeket mutatja mindkét esetben, csak magasabb hőmérsékleten a SO_2 fejlődés mutat más mintát, mint a Hummer módszer vizsgálatánál leírtak.

A termikus viselkedést jelentősen a félvezető-oxidok leválasztása se befolyásolta. Ugyanúgy megtalálható mindegyik ábrán a 200 °C körül tömegveszteség lépcső a TG görbén, és ez a folyamat ugyanúgy exoterm. A gázfejlődésre is ugyanaz jellemző, hogy előbb szakadnak le a karboxil, epoxi és hidroxil csoportok és utánuk a szulfonsav csoportok. A tiszta GO-hoz képest a GO/ TiO_2 minta esetén (32. ábra) a pár százalékkal nagyobb lett 900 °C -on, mivel a kis mennyiségű TiO_2 katalizálhatta a bomlást. Azonban az egy nagyságrenddel nagyobb mennyiségű Al_2O_3 (33. ábra) és ZnO (34. ábra) hatására a végső tömegveszteség jelentősen megváltozott. Ezen oxidok ALD leválasztása több funkciós csoport elhasználódását jelentette. A tömegveszteség 200 °C körül pedig ezen funkciós csoportok távozásából fakad. Tehát ezen két oxid réteggel rendelkező kompozit esetében a kevesebb maradék funkciós csoport miatt a tömegveszteség is kisebb a 900 °C -ra való hevítés során, mint a tiszta GO vagy TiO_2 -os kompozit esetén. Továbbá a félvezető-oxidok 900 °C -ig még nem bomlanak, így a tömegcsökkenés emiatt is kisebb. Jövőbeni kísérletekben levegő atmoszférában hevítve a mintákat megállapíthatjuk majd, hogy mennyi az oxidok pontos tömegszázalékos mennyisége a GO-hoz képest, mivel ekkor a széntartalom teljesen kiég.

5.2.6. Kompozitok fotokatalitikus hatásának vizsgálata



35. ábra Fotokatalízis eredmények

A fotokatalitikus vizsgálatok során a nehézséget az adszorpciós szakasz okozta, ugyanis a liofilizált GO és a TiO₂-os kompozit metil-narancs festékbe téve megduzzadtak kissé, sötétebbre színezték az oldatot, és eltolták a legintenzívebb csúcsot pozícióját kissé jobbra. De másfél óra alatt ez a folyamat is megállt, és beállt az adszorpciós egyensúly. A másik két nagyobb oxid tartalmú kompozitnál ezt nem tapasztaltuk, hamarabb beállt az egyensúly. Ezen nehézség miatt megpróbálkoztunk metilén-kék festék degradációjával is, de ott semleges pH-n a festék kicsapódott a beletett katalizátor hatására. A metilén-kék festék esetén számos körülmény beállítására lett volna szükség a sikeres fotokatalízis vizsgálatához, így maradtunk a hosszabb adszorpciós szakaszú, de működő metil-narancs mérésénél. Másfél óra adszorpciós szakasz után tehát bekapcsoltuk az UV lámpákat és vizsgáltuk a festék bomlását.

A mérésekből készült 35. ábrán látszik, hogy a tiszta metil-narancs festék önmagában UV fény hatására alig bomlik le, koncentrációja csak kis mértékben csökken (fotolízis).

Azonban ha már grafén-oxid kerül bele, a besugárzás hatására csökken a koncentrációja az idővel. Tehát mi is azt tapasztaltuk a mérésünk során, hogy a liofilizált GO-nak önmagában is van fotokatalitikus hatása [23–25]. A metil narancs legintenzívebb csúcsának abszorbanciája a kiindulási 60%-áig lecsökkent.

Ezen fotokatalitikus hatását csak fokozta a szubsztrátra leválasztott amorf TiO₂. Bebizonyítottuk, hogy az ALD-vel leválasztott amorf TiO₂-nak szén-nanoszerkezeteken van

fotokatalitikus hatása. Korábban fullerénnel való munkánk során is ugyanezt tapasztaltuk. Valamint ismert már lótosz levélre leválasztott amorf TiO_2 esetén elért fotokatalitikus hatás is [72]. Esetünkben a GO-ra ALD-vel leválasztott amorf TiO_2 fotokatalitikus hatása igen jelentős, 4 óra alatt az eredeti 30 % -ára csökkent az abszorbanciája a metil-narancs legintenzívebb csúcsának.

A ZnO-os kompozit teljesített a legjobban a kompozitok közül, a 4 órás vizsgálat végére a kezdeti érték 20 %-ra lecsökkent a festék oldat koncentrációja. Azonban ez a ZnO kristályos szerkezetének köszönhető, és az amorf TiO_2 -os kompozit így is majdnem hasonló hatékonyságot ért el. A kristályos TiO_2 még jobb fotokatalizátor lenne, mint kristályos ZnO, de ez csak 250 °C körül alakul ki ALD-vel növesztve, és ezt a hőmérsékletet a GO már nem bírná ki.

Referenciaként szolgált az Al_2O_3 -os kompozit, ugyanis ezen oxidnak nincs fotokatalitikus hatása. Ennek megfelelően az oxid leválasztása csak rontott a GO önálló fotokatalitikus hatásán, mert a felületére leválasztva blokkolta azt.

6. ÖSSZEFOGLALÓ

Tudományos munkám célját, hogy félvezető-oxid nanorétegeket növezzek grafén-oxidra, és hogy a nanokompozitok fotokatalitikus tulajdonságainak feltérképezzem, sikerrel véghezvittem. Először a továbbfejlesztett (improved) Hummers eljárással grafitból GO szuszpenziót állítottam elő, melyből liofilizációval készítettem szilárd GO mintákat az atomi rétegleválasztáshoz (ALD). A választott szubsztrát azért a GO volt, mert a grafénhez vagy a redukált grafén-oxidhoz (rGO) képest ezen van a legtöbb, nukleációs helyként szolgáló funkciós csoport. A továbbfejlesztett Hummers módszer lépései során a funkciós csoportok alakulásának és fejlődésének vizsgálatához a GO előállítás minden lépésénél mintát vettem, és ezeket megmértem TG-DTA/MS, FTIR, XRD, SEM-EDX technikákkal. A kísérletsorozat másik része során ALD-vel 3 félvezető fém-oxidot választottam le a GO mintákra 80 °C-on: TiO₂-t, Al₂O₃-t és ZnO-t, amikhez titán-izopropoxid [Ti(OC₃H₇)₄], trimetil-alumínium [(CH₃)₃Al], dietil-cink [(CH₃-CH₂)₂Zn] és H₂O prekursorokat használtam. Az alacsony ALD hőmérsékletre a funkciós csoportok hőérzékenysége miatt esett a választás. A kész kompozitokat és tulajdonságaikat TG-DTA/MS, FTIR, XRD, SEM-EDX és TEM módszerekkel vizsgáltam. Fotokatalitikus aktivitásuk méréséhez metil-narancs festék vizes oldatába raktam a kompozitokat, majd UV fényben megvilágítva figyeltem a festék bomlását UV-Vis méréssel.

A továbbfejlesztett Hummers módszert termikus és fejlődőgáz-analitikai mérésekkel végigkövetve látható volt a funkciós csoportok kialakulása, módosulása az oxidációs reakció és az azt követő mosási lépések során. Kimutattam továbbá, hogy a hidroxil, epoxi és karboxil csoportok mellett szulfonsav csoportok is vannak a GO felületén. A GO fejlődőgáz-analitikai vizsgálata pedig megmutatta azt, hogy ezen szulfonsav csoportok közvetlen a többi csoport után szakadtak le a hevítés során; és már 100 °C alatt kezdett eltávozni az OH funkciós csoportok egy része és a megkötött víz.

A GO-ra történő ALD leválasztások sikerességét megerősítették a SEM-EDX, FTIR és TEM mérések, melyek értékes információt szolgáltatottak a leválasztott félvezető-oxidok mennyiségéről és szerkezetéről. A porröntgen-diffraktogramok pedig kimutatták, hogy a ZnO már 80 °C-on leválasztva is kristályos, míg a TiO₂ és Al₂O₃ amorf volt. A GO önálló fotokatalitikus hatásán az amorf TiO₂ jelentősen javított, ami bizonyítja, hogy az ALD-vel leválasztott amorf TiO₂-nak is van fotokatalitikus hatása. A ZnO, mivel kristályos volt, a legjobb fotokatalizátornak bizonyult GO-val kompozitban. Az amorf Al₂O₃ pedig

referenciaként szolgált, hiszen mivel nincs önmagában fotokatalitikus hatása, blokkolta a GO felületének egy részét, és így csökkentette a GO hatékonyságát.

TDK munkám során tehát a továbbfejlesztett Hummers módszer minden lépésre kiterjedő, teljes körű vizsgálatát végeztem el először. A termikus analízis fejlődőgáz-analízissel kiegészítve értékes információkat nyertünk a kialakuló funkciós csoportokról és leszakadási sorrendjükről hevítés során. Majd a liofilizált GO-ra sikeresen leválasztottam 3 félvezető-oxidot ALD módszerrel. Bizonyítottam, hogy a GO-ra ALD-vel leválasztott amorf TiO_2 -nak jelentős fotokatalitikus hatása van, és hatékonysága a GO-ra ugyanilyen módon leválasztott kristályos ZnO-val vetekszik. Ezen kompozitnak így kiemelkedő szerepe lehet a jövőben mint fotokatalizátor. Az eredmények fontosságát kiemeli, hogy az előállított anyagok jelentik az első példát ALD-vel növesztett fotokatalitikus GO/félvezető-oxid nanokompozitokra.

Továbbá korábbi és ezen kísérletsorozatomban alapján elmondható, hogy a szén-nanoszerkezetek, mint a fullerén és a grafén-oxid, előnyös szubsztrátok fotokatalizátorok számára, ugyanis rájuk ALD-vel leválasztva az amorf TiO_2 is fotokatalitikus hatást mutat.

7. HIVATKOZÁSJEGYZÉK

- [1] K. Kinoshita, "Carbon: electrochemical and physicochemical properties," Jan. 1988.
- [2] "<http://www.chm.bris.ac.uk/webprojects2003/shanley/carbonallotropes/samgraphite.gif>."
- [3] "<http://www.extremetech.com/wp-content/uploads/2014/04/Graphene1.jpg>."
- [4] W. Scholz and H. P. Boehm, "Die Ursache der Dunkelfarbung des hellen Graphitoxids," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 331, no. 3–4, pp. 129–132, Aug. 1964.
- [5] S. You, S. M. Luzan, T. Szabó, and A. V. Talyzin, "Effect of synthesis method on solvation and exfoliation of graphite oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 52, pp. 171–180, Feb. 2013.
- [6] "<http://www.greenoptimistic.com/wp-content/uploads/2013/01/graphene-oxide.jpg>."
- [7] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–40, Jan. 2010.
- [8] "http://electroiq.com/content/dam/eiq/online-articles/2012/November/IDTechEx_1211SSTgrapheneF2.gif/_jcr_content/renditions/cq5dam.thumbnail.319.319.png."
- [9] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, Aug. 2012.
- [10] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," vol. 4, no. 8.
- [11] T. Szabó and I. Dékány, "A GRAFIT-OXID KÉMIAI ÉS NANOSZERKEZETE-DOKTORI (PH.D.) ÉRTEKEZÉS," *Szegedi Tudományegyetem, Kolloidkémiai Tanszék*, 2006.
- [12] "<http://pubs.rsc.org/services/images/RSCpubs.ePlatform.Service.FreeContent.ImageService.svc/ImageService/Articleimage/2012/NR/c2nr30605k/c2nr30605k-s1.gif>."
- [13] B. C. Brodie, P. Trans, and R. S. Lond, "On the Atomic Weight of Graphite," no. January, pp. 249–259, 1859.
- [14] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, Mar. 1958.
- [15] "Preparation of Graphitic Oxide," vol. 208, no. 1937, p. 1937, 1957.

- [16] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, Jan. 1995.
- [17] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," pp. 735–758, 1995.
- [18] S. W. Verbruggen, "TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: from morphological design to plasmonic enhancement," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 24, pp. 64–82, Jul. 2015.
- [19] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, Sep. 2012.
- [20] "http://www.lovassy.hu/online/hirek/pdf/2011_fertig_PP.pdf."
- [21] M. Buchalska, M. Surówka, J. Hämäläinen, T. Iivonen, M. Leskelä, and W. Macyk, "Photocatalytic activity of TiO₂ films on Si support prepared by atomic layer deposition," *Catal. Today*, vol. 252, pp. 14–19, Sep. 2015.
- [22] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, "Graphene-based semiconductor photocatalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 782–96, Jan. 2012.
- [23] H.-C. Hsu, I. Shown, H.-Y. Wei, Y.-C. Chang, H.-Y. Du, Y.-G. Lin, C.-A. Tseng, C.-H. Wang, L.-C. Chen, Y.-C. Lin, and K.-H. Chen, "Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO₂ to methanol conversion," *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 262–8, Jan. 2013.
- [24] K. Krishnamoorthy, R. Mohan, and S.-J. Kim, "Graphene oxide as a photocatalytic material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 24, p. 244101, 2011.
- [25] T.-F. Yeh, J. Cihlář, C.-Y. Chang, C. Cheng, and H. Teng, "Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting," *Mater. Today*, vol. 16, no. 3, pp. 78–84, Mar. 2013.
- [26] G. Eda and M. Chhowalla, "Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 2392–415, Jun. 2010.
- [27] K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, "Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications," *Nat. Chem.*, vol. 2, no. 12, pp. 1015–24, Dec. 2010.
- [28] X. Huang, Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, and H. Zhang, "Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications," *Small*, vol. 7, no. 14, pp. 1876–902, Jul. 2011.
- [29] C. Marichy and N. Pinna, "Carbon-nanostructures coated/decorated by atomic layer deposition: Growth and applications," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 23–24, pp. 3232–3253, Dec. 2013.

- [30] I. V Lightcap, T. H. Kosel, and P. V Kamat, “Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide.,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 577–83, Feb. 2010.
- [31] J. Chen, J. Shi, X. Wang, H. Cui, and M. Fu, “Recent progress in the preparation and application of semiconductor/graphene composite photocatalysts,” *Chinese J. Catal.*, vol. 34, no. 4, pp. 621–640, Apr. 2013.
- [32] H. Kim, H.-B.-R. Lee, and W.-J. Maeng, “Applications of atomic layer deposition to nanofabrication and emerging nanodevices,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 8, pp. 2563–2580, Feb. 2009.
- [33] “Baji Zsófia, Mikula Gergő János: RÉTEGÉPÍTÉS ATOMI PONTOSÁGGAL A MIKRO- ÉS NANOTECHNOLÓGIÁBAN.” [Online]. Available: <http://wwwold.kfki.hu/fszemle/archivum/fsz1309/baji1309.html>. [Accessed: 05-Oct-2013].
- [34] S. M. George, “Atomic layer deposition: an overview.,” *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 1, pp. 111–31, Jan. 2010.
- [35] V. Miikkulainen, M. Leskelä, M. Ritala, and R. L. Puurunen, “Crystallinity of inorganic films grown by atomic layer deposition: Overview and general trends,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2, p. 021301, 2013.
- [36] M. Liu, X. Li, S. K. Karuturi, A. I. Y. Tok, and H. J. Fan, “Atomic layer deposition for nanofabrication and interface engineering.,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 5, pp. 1522–8, Mar. 2012.
- [37] G. N. Parsons, S. M. George, and M. Knez, “Progress and future directions for atomic layer deposition and ALD-based chemistry,” *MRS Bull.*, vol. 36, no. 11, pp. 865–871, Nov. 2011.
- [38] J. R. Bakke, K. L. Pickrahn, T. P. Brennan, and S. F. Bent, “Nanoengineering and interfacial engineering of photovoltaics by atomic layer deposition.,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 9, pp. 3482–508, Sep. 2011.
- [39] M. Knez, K. Nielsch, and L. Niinistö, “Synthesis and Surface Engineering of Complex Nanostructures by Atomic Layer Deposition,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 21, pp. 3425–3438, Nov. 2007.
- [40] X. Meng, D. Geng, J. Liu, R. Li, and X. Sun, “Controllable synthesis of graphene-based titanium dioxide nanocomposites by atomic layer deposition.,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 16, p. 165602, Apr. 2011.
- [41] I. Szilágyi and N. Justh, “Fullerén (C60)-TiO₂ nanokompozitok előállítását atomi réteg leválasztással,” *BME -VBK, TDK Dolg.*, 2013.
- [42] A. Nourbakhsh, C. Adelman, Y. Song, C. S. Lee, I. Asselberghs, C. Huyghebaert, S. Brizzi, M. Tallarida, D. Schmeisser, S. Van Elshocht, M. Heyns, J. Kong, T. Palacios, and S. De Gendt, “Graphene oxide monolayers as atomically thin seeding layers for

- atomic layer deposition of metal oxides.,” *Nanoscale*, vol. 7, no. 24, pp. 10781–9, Jun. 2015.
- [43] T. E. G. Alivio, L. R. De Jesus, R. V Dennis, Y. Jia, C. Jaye, D. A. Fischer, U. Singiseti, and S. Banerjee, “Atomic Layer Deposition of Hafnium(IV) Oxide on Graphene Oxide: Probing Interfacial Chemistry and Nucleation by using X-ray Absorption and Photoelectron Spectroscopies.,” *Chemphyschem*, Jul. 2015.
- [44] H.-P. Boehm and W. Scholz, “Der Verpuffungspunkt des Graphitoxids,” *Zeitschrift Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 335, no. 1–2, pp. 74–79, Jan. 1965.
- [45] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, “The chemistry of graphene oxide.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 228–40, Jan. 2010.
- [46] A. Manuscript, “NIH Public Access,” pp. 215–223, 2014.
- [47] S. Eigler, C. Dotzer, F. Hof, W. Bauer, and A. Hirsch, “Sulfur species in graphene oxide.,” *Chemistry*, vol. 19, no. 29, pp. 9490–6, Jul. 2013.
- [48] S. Stankovich, D. a. Dikin, R. D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, Jun. 2007.
- [49] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, L. J. Romasanta, R. Verdejo, M. a. López-Manchado, and R. Menéndez, “Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods,” *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 156–164, Dec. 2013.
- [50] I. Rodriguez-Pastor, G. Ramos-Fernandez, H. Varela-Rizo, M. Terrones, and I. Martin-Gullon, “Towards the understanding of the graphene oxide structure: How to control the formation of humic- and fulvic-like oxidized debris,” *Carbon N. Y.*, vol. 84, pp. 299–309, Apr. 2015.
- [51] T. Kuila, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials.,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 52–71, Jan. 2013.
- [52] M. Sun, W. Li, S. Sun, J. He, Q. Zhang, and Y. Shi, “One-step in situ synthesis of graphene–TiO₂ nanorod hybrid composites with enhanced photocatalytic activity,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 61, pp. 280–286, Jan. 2015.
- [53] W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, “Chemical Reduction of Graphene Oxide to Graphene by Sulfur-Containing Compounds,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 47, pp. 19885–19890, Dec. 2010.
- [54] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, and P. M. Ajayan, “New insights into the structure and reduction of graphite oxide.,” *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 5, pp. 403–8, Aug. 2009.

- [55] L. Y. Chiang, L. Wang, J. W. Swirczewski, S. Soled, and S. Cameron, "Efficient Synthesis of Polyhydroxylated Fullerene Derivatives," *J. Org. Chem.*, vol. 59, pp. 3960–3968, 1994.
- [56] P. Wang, Y. Tang, Z. Dong, Z. Chen, and T.-T. Lim, "Ag–AgBr/TiO₂/RGO nanocomposite for visible-light photocatalytic degradation of penicillin G," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 15, p. 4718, 2013.
- [57] J. Hu, H. Li, Q. Wu, Y. Zhao, and Q. Jiao, "Synthesis of TiO₂ nanowire/reduced graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performances," *Chem. Eng. J.*, vol. 263, pp. 144–150, Mar. 2015.
- [58] H. Wu, J. Fan, E. Liu, X. Hu, Y. Ma, X. Fan, Y. Li, and C. Tang, "Facile hydrothermal synthesis of TiO₂ nanospindles-reduced graphene oxide composite with an enhanced photocatalytic activity," *J. Alloys Compd.*, vol. 623, pp. 298–303, Feb. 2015.
- [59] P. Zhu, M. Shen, S. Xiao, and D. Zhang, "Experimental study on the reducibility of graphene oxide by hydrazine hydrate," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 406, no. 3, pp. 498–502, Feb. 2011.
- [60] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 153, pp. 209–220, Mar. 2015.
- [61] Y. Lin, J. Jin, and M. Song, "Preparation and characterisation of covalent polymer functionalized graphene oxide," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3455–3461, Feb. 2011.
- [62] A. Kaniyoor, R. Imran Jafri, T. Arockiadoss, and S. Ramaprabhu, "Nanostructured Pt decorated graphene and multi walled carbon nanotube based room temperature hydrogen gas sensor," *Nanoscale*, vol. 1, no. 3, p. 382, Nov. 2009.
- [63] P. Khanra, C.-N. Lee, T. Kuila, N. H. Kim, M. J. Park, and J. H. Lee, "7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane-assisted one-step electrochemical exfoliation of graphite and its performance as an electrode material," *Nanoscale*, vol. 6, no. 9, p. 4864, Apr. 2014.
- [64] L. Czuchajowski, S. Duraj, and M. Kucharska, "Vibrational studies of biquinonyl," *J. Mol. Struct.*, vol. 34, no. 2, pp. 187–196, 1976.
- [65] L. Stobinski, B. Lesiak, a. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, and I. Bieloshapka, "Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, Aug. 2014.
- [66] C. Hesse, J. Neubauer, M. Braeu, and P. Gaerberlein, "This document was presented at the Denver X-ray Conference (DXC) on Applications of X-ray Analysis . Sponsored by the International Centre for Diffraction Data (ICDD). This document is provided by ICDD in cooperation with the authors and presenters of," no. 1, pp. 1–7, 2009.

- [67] B. Erdem, R. a Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-aasser, "XPS and FTIR Surface Characterization of TiO₂ Particles Used in Polymer Encapsulation," *Langmuir*, vol. 17, no. 9, pp. 2664–2669, 2001.
- [68] H. Kumar and R. Rani, "Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route," vol. 14, pp. 26–36, 2013.
- [69] A. Adamczyk and E. Długoń, "The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃–TiO₂ and Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ systems," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 89, pp. 11–17, 2012.
- [70] S. Larcheri, C. Armellini, F. Rocca, A. Kuzmin, R. Kalendarev, G. Dalba, R. Graziola, J. Purans, D. Pailharey, and F. Jandard, "X-ray studies on optical and structural properties of ZnO nanostructured thin films," *Superlattices Microstruct.*, vol. 39, no. 1–4, pp. 267–274, Jan. 2006.
- [71] J. . van Heerden and R. Swanepoel, "XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 299, no. 1–2, pp. 72–77, 1997.
- [72] I. M. Szilágyi, G. Teucher, E. Härkönen, E. Färm, T. Hatanpää, T. Nikitin, L. Khriachtchev, M. Räsänen, M. Ritala, and M. Leskelä, "Programming nanostructured soft biological surfaces by atomic layer deposition.," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 24, p. 245701, Jun. 2013.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik munkám során segítettek és támogattak engem.

Nagyon hálás vagyok és köszönettel tartozom Dr. Szilágyi Imre Miklósnak, akinek a témavezetése alatt az anyagtudomány és az analitikai vizsgálatok igen érdekes ágába bevezetést nyerhettem és gyakorlatot szerezhettem. Köszönöm neki a bizalmat, hogy csoportjába fogadott és szakmai hozzáértésével lehetővé tette, vezette és segítette a munkámat. Köszönöm továbbá a biztatását, és hogy önálló munkára ösztönzött, így sok értékes tapasztalatot szerezhettem a felügyelete alatt.

Szeretnék továbbá köszönetet mondani minden kedves kollegának, tanárnak, kutatónak, doktoránsnak, akik a munkám során segítségemre voltak és kérdéseimre válaszoltak. Külön köszönet illeti:

- Dr. László Krisztinát és Berke Barbarát a grafén-oxid minták előállításában nyújtott rengeteg segítségükért
- Baji Zsófiát az ALD leválasztások során nyújtott közreműködésért
- és Németh Pétert a TEM felvételek elkészítésében nyújtott segítségért.