

Válasz opponensi bírálatra

Opponens: Dr. Demeter Attila, az MTA doktora, egyetemi tanár

Eötvös Loránd Kutatási Hálózat, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet, Megújuló Energia Kutatócsoport

Doktorjelölt: Zsirkáné Fónagy Orsolya

Disszertáció címe: Heterogén fotokatalízisen alapuló vízkezelési eljárások vizsgálata és fejlesztése (A heterogén fotokatalízis hatékonyságának növelése és a fotoindukált elektronok, szuperoxid-gyökanionok meghatározására alkalmas módszerek fejlesztése)

Tisztelt Dr. Demeter Attila!

Először is szeretném megköszönni, hogy az előbírálatot követően vállalta dolgozatom végső bírálatát is, és újra időt, energiát fektetett munkám véleményezésébe. Köszönöm Önnek a nagyon alapos bírálatot és a hasznos megjegyzéseket. Nagy öröömre szolgált, hogy külön kiemelte és értékelte a dolgozatom alapját képező kísérleti munka összetettségét és időigényességét.

A megfogalmazott kérdéseket a bírálatban szereplő sorrendben válaszolom meg.

- a) Kérem, becsüljön meg néhány kvantumhasznosítási tényezőt, úgy látom az ehhez szükséges kezdeti sebességek és a megfelelő besugárzási fényintenzitások és színeképek rendelkezésre állnak.

Definíció alapján a kvantumhasznosítási tényező azt mutatja meg, hogy egy foton hatására milyen hatékonysággal képződik egy termék vagy fogy egy reaktáns a fotokémiai reakció során adott körülmények között. Magában foglalja az elsődleges és másodlagos, valamint a termikus folyamatok hatékonyságát is (elemi lépések szorzata). Az alábbi összefüggések alapján számítjuk:

$$\Phi = \frac{n_v \text{ (elbomlott vagy keletkezett molekulák száma)}}{n_{fa} \text{ (abszorbeált fotonok száma adott hullámhosszon)}}$$

Ebből az n_v értéket kísérleti úton minden mérésnél meghatároztam, míg az abszorbeált fotonok mennyiségét homogén katalízis esetén az alábbiak alapján számítjuk:

$$n_{fa} = \frac{E \times A}{U\lambda}$$

Ahol:

E= elnyelt fluxus [W cm^{-2}]

A= reaktor megvilágított felülete [cm^2]

$U\lambda$ = mol foton energiája adott hullámhosszon [J mol^{-1}]

$$U\lambda = \frac{hc \times NA}{\lambda}$$

Ahol:

h= Planck-állandó ($6,63 \times 10^{-32} \text{ Js}$)

c= fény sebessége vákuumban ($3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$)

NA= Avogadro-szám ($6,02 \times 10^{23} \text{ db mol}^{-1}$)

Heterogén fotokatalízis esetén, helyesen a katalizátor által elnyelt, hasznos energiát (E) kellene figyelembe venni. Ez azonban nem került meghatározásra, ezért egyszerűsítéssel éltem, és a felületre érkező teljes fluxussal számoltam.

Az 1,4-benzokinon különböző kísérleti körülmények között számított kvantumhasznosítási tényezőit az alábbi táblázatban foglaltam össze.

1. táblázat: Az 1,4-benzokinon átalakulásának (Φ_{BQ}) és az 1,4-hidrokinon keletkezésének ($\Phi_{\text{H}_2\text{Q}}$) kvantumhasznosítási tényezői különböző körülmények között.

	Φ_{BQ}	$\Phi_{\text{H}_2\text{Q}}$
BQ+Ar+UV	$9,73 \times 10^{-2}$	$6,93 \times 10^{-2}$
BQ+levegő+UV	$9,83 \times 10^{-2}$	$6,44 \times 10^{-2}$
BQ+TiO ₂ +Ar+UV	$8,87 \times 10^{-1}$	$6,91 \times 10^{-1}$
BQ+TiO ₂ +levegő+UV	$8,48 \times 10^{-1}$	$7,21 \times 10^{-1}$

A félvezető katalizátor által elnyelt fényhányad meghatározásának nehézségei miatt érdemes más módon összehasonlítást végezni, például az ún. relatív fotonikus hatékonysággal [1–3].

$$\zeta_r = \frac{v_r \text{ (reaktáns degradációs vagy termék képződési sebessége)}}{v_p \text{ (fenol degradációs sebessége)}}$$

A *Serpone* [4] által javasolt új megoldás előnye, hogy a relatív fotonikus hatékonyság független a fényintenzitástól, a reaktor geometriája által okozott eltérésektől és az alkalmazott TiO_2 koncentrációjától. Számításához azonban meg kell határozni a fenol degradációs sebességét azonos reaktor elrendezés mellett. Hátránya, hogy az eredményeket több tényező is befolyásolhatja: kiindulási koncentrációk, pH, hőmérséklet és a vizsgált modellvegyület kémiai tulajdonságai (ha lényegesen eltérő a fenoltól). Természetesen ez sem egy tökéletes megoldás, de egyes esetekben praktikusabb lehet.

b) Lát-e olyan lehetőséget (esetleg receptet), hogy a vizsgált elektron, hidroxilgyök és szuperoxid gyökanion képződési sebessége abszolút skálán is mérhető legyen.

A fotoindukált elektron-lyuk pár rekombinációjával versengenek a felületen lejátszódó töltésátviteli reakciók. Az elektron képződését tekinthetjük egy lépéses folyamatnak. A hidroxilgyök (lyuk + víz) és a szuperoxid-gyökanion (elektron + oxigén) keletkezése több lépésből áll, képződési sebességük meghatározását ezen folyamatok hatékonysága is befolyásolja. Az egyes meghatározási módszerek (elektrokémiai mérés, ESR, Raman spektroszkópia stb.) elméleti alapjai és a különböző fotokémiai kísérletek körülményei (alkalmazott gyökbefogó kémiai tulajdonságai, reaktor geometria, fényforrás tulajdonságai stb.) eltérőek, a kapott eredmények abszolút módon nem összehasonlíthatók, ezért az aktív részecskék keletkezési sebessége sem mérhető abszolút skálán.

Azonban egy adott módszert következetesen azonos kísérleti körülmények között alkalmazva meghatározhatók az aktív részecskék (e^- , $^{\bullet}\text{OH}$, $\text{O}_2^{\bullet-}$) képződési sebessége. A 1,4-benzokinon 1,4-hidrokinonná való redukálásához 2 db elektronra és 2 db H^+ ionra van szükség. Megfelelő pH tartományban, argon atmoszférában a keletkező 1,4-hidrokinon mennyiségéből kiszámítható a keletkezett elektronok mennyisége. Ezek alapján a dolgozatban bemutatott $\text{BQ} + \text{TiO}_2 + \text{Ar} + \text{UV}$ kísérlet során mért $7,24 \times 10^{-3} \text{ mM dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ H_2Q kezdeti képződési sebesség $1,45 \times 10^{-2} \text{ mM dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ elektron képződési sebességnek felel meg.

c) A H_2O_2 homogén fázisban, elvileg jól ismert kvantumhasznosítási tényezővel, tisztán hidroxilgyökökre fotolizál. Miért nem jó OH-gyök forrás ez, ellenőrző összehasonlításra?

Köszönöm a nagyon hasznos kérdést. A H_2O_2 homogén fázisban történő fotolízise valóban jó megoldást jelenthet a hidroxilgyökök szelektív előállítására, azonban redoxi tulajdonságait is figyelembe kell venni. Oxidálhatja, illetve redukálhatja az alkalmazott reakciópartnert.

A hidrogén-peroxid 180 és 350 nm között nyel el, gyökös bomlásának iniciálására ez a tartomány az alkalmas [5].

Az 1,4-benzokinon már láthatófény hatására is könnyen fotolizál, valamint hidrogén-peroxid hatására egyszeres és többszörös hidroxí-kinonokká alakul. Az 1,4-benzokinon és a hidroxilgyökök reakciója, ezért úgy gondolom ezzel a módszerrel nem ellenőrizhető.

Az 1,4-hidrokinon intenzív elnyelési sávjai 200 és 320 nm között találhatók, csak ebben a tartományban fotolizál (szolvatált e^- -ok és BQ keletkezik) [6]. A 1,4-hidrokinon hidrogén-peroxiddal 1,4-benzokinonná oxidálható, azonban a reakció szobahőmérsékleten, katalizátor hiányában csak lassan megy végbe (1. egyenlet) [7–10].



Ezek alapján úgy gondolom, hogy megfelelő fényforrás ($\lambda = 330\text{--}350 \text{ nm}$) vagy optikaiszűrő alkalmazásával az ellenőrző vizsgálatok könnyen kivitelezhetőek. Ehhez először érdemes meghatározni az 1,4-hidrokinon konverziós hatásfokát különböző H_2O_2 koncentrációk esetén. Jó támpontot szolgáltathat Owsik és munkatársai munkája. Katalizátor nélküli kísérletük során, szobahőmérsékleten ($\text{pH} = 4,9$) 4 mM H_2Q és 50 mM H_2O_2 elegyítésekor, 80 perc alatt csupán 2 %-a alakult át a kiindulási hidrokinonnak [9].

Felhasznált irodalmak:

- [1] Serpone N.: Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, (1997) 104 (1–3) 1–12
10.1016/S1010-6030(96)04538-8
- [2] Serpone N., Salinaro A.: Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: Suggested protocol (Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, (1999) 71 (2) 303–320 10.1351/pac199971020303

- [3] Netto G. C., Sauer T., José H. J., Moreira R. de F. P. M., Humeres E.: Evaluation of relative photonic efficiency in heterogeneous photocatalytic reactors, *J. Air Waste Manag. Assoc.*, (2004) 54 (1) 77–82 10.1080/10473289.2004.10470883
- [4] Lawless D., Serpone N., Meisel D.: Role of $\cdot\text{OH}$ radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study, *J. Phys. Chem.*, (1991) 95 (13) 5166–5170 10.1021/j100166a047
- [5] Goldstein S., Aschengrau D., Diamant Y., Rabani J.: Photolysis of aqueous H_2O_2 : Quantum Yield and Applications for Polychromatic UV Actinometry in Photoreactors, *Environ. Sci. Technol.*, (2007) 41 (21) 7486–7490 10.1021/es071379t
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Brunmark A., Cadenas E.: Oxidation of quinones by H_2O_2 : Formation of epoxy- and hydroxyquinone adducts and electronically excited states. In: Simic, M.G. et al. (eds.) *Oxygen Radicals in Biology and Medicine*. pp. 81–86 (Springer US, Boston, MA) (1988)

Veszprém, 2021. május 7.

Zsolt Fényes Orsolya
doktorjelölt