

NANOSTRUKTURÁLT VÉKONYRÉTEGEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA

Ph. D. értekezés

DARÁNYI MÁRIA

Témavezető: Dr. Kukovecz Ákos
egyetemi docens

Kémia Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged
2011

TARTALOM

1.	BEVEZETÉS.....	5
2.	IRODALMI ELŐZMÉNYEK.....	7
2.1.	Titán-dioxid jellemzése és alkalmazása	7
2.2.	Titanát nanoszálak előállítása és jellemzése.....	10
2.3.	Titanát nanoszálak alkalmazási lehetőségei	13
2.4.	Fotokatalitikus bomlási reakciók.....	14
2.4.1.	A heterogén fotokatalízis kinetikája, a metilnarancs bomlása	17
2.4.2.	A titanát nanoszálak szerepe a fotokatalízisben	20
2.5.	Titán-dioxid-rétegek készítése.....	22
2.6.	Amorfszén-rétegek előállítása és jellemzése.....	23
2.7.	Többfalú szén nanocsövek előállítása, jellemzése és felhasználása.....	27
2.8.	Szén nanocső tartalmú kompozitok.....	30
2.9.	Széntartalmú titán-dioxid-kompozitok	30
3.	CÉLKITŰZÉS	33
4.	KÍSÉRLETI RÉSZ	34
4.1.	Felhasznált anyagok	34
4.2.	Szintézisek.....	34
4.2.1.	Titanát nanoszálak szintézise	34
4.2.2.	Szén nanocsövek szintézise	35
4.2.3.	Szénrétegek szintézise	35
4.2.4.	Titanát nanoszál- és szén nanocsőrétegek építése spin coaterrel és dip coaterrel ..	36
4.3.	Fotokatalízis	37
4.4.	Vizsgálati módszerek.....	38
4.4.1.	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	38
4.4.2.	Röntgendiffraktometria (XRD)	39
4.4.3.	A fajlagos felület meghatározása.....	39
4.4.4.	Termogravimetria - tömegspektrometria (TG-MS) és differenciális termikus analízis (DTA)	40
4.4.5.	Raman-spektroszkópia.....	41
4.4.6.	Infravörös spektroszkópia.....	42
4.4.7.	UV-Vis spektrofotometria	42
4.4.8.	Nedvesedési peremszög meghatározása.....	43
4.4.9.	Atomerő-mikroszkópia (AFM)	43
5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELEÉSÜK.....	45
5.1.	Titanát nanoszálak és a titán-dioxid jellemzése	45
5.1.1.	SEM.....	45
5.1.2.	XRD.....	46
5.1.3.	Fajlagos felület mérés.....	46
5.2.	Szén nanocsövek jellemzése.....	47

5.3. Szénrétegek jellemzése	48
5.3.1. Rétegvastagság	48
5.3.2. A PAN bomlása	50
5.3.3. A szénrétegek szerkezete	55
5.3.4. Szén nanocső tartalmú amorfszén-rétegek	59
5.4. Nanostrukturált rétegek kialakítása	64
5.4.1. Spin coating eljárás	64
5.4.2. Dip coating eljárás	67
5.5. Fotokatalízis	82
6. ÖSSZEFOGLALÁS	90
7. SUMMARY	93
8. IRODALOMJEGYZÉK	96
9. A DOLGOZATHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK	101
10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	102

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK:

0D	nulla dimenzió
1D	egy dimenzió
2D	két dimenzió
ANANW	anatáz nanoszál (hőkezeléssel kialakítva titanát nanoszálból)
AFM	atomerő-mikroszkópia
ATR	gyengített teljes reflexió
CCVD	katalitikus kémiai gőzleválasztás
CNT	szén nanocső
DLC	gyémántszerű szén
DMF	N,N-dimetil-formamid
DTA	differenciális termikus analízis
DSC	differenciális kalorimetria
ED	elektron diffrakció
FT-Raman	Fourier-transzformált Raman-spektroszkópia
FT-IR	Fourier-transzformált infravörös spektroszkópia
HDPCl	hexadecil-piridinium-klorid
L-H	Langmuir–Hinshelwood-modell
M	mol/dm ³
MWCNT	többsfalú szén nanocső
P25	Degussa P25
PAN	poli(akril-nitril)
PAN-Co	kobalttartalmú poli(akril-nitril)
PAN-Ni	nikkeltartalmú poli(akril-nitril)
PDDA	poli(diallil-dimetil-ammónium-klorid)
rps	fordulat/másodperc
SDBS	nátrium-dodecilbenzol-szulfonát
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
TG-MS	termogravimetria-tömegspektroszkópia
TiONW	titanát nanoszál
XRD	röntgendiffrakció

1. BEVEZETÉS

A tudomány folyamatos fejlődése során keresi a minél kisebb, gyorsabb, pontosabb, nagyobb teljesítőképességgel rendelkező megoldásokat. Ezzel olyan minőségjavítást céloz meg, amely figyelembe veszi a jobb életminőség hosszú távú szempontjait. Az elmúlt évszázadban többek között a katalízis, a műanyagok, a kerámiák, a porkohászat, a félvezető-technika és optoelektronika, valamint a velük párhuzamosan fejlődő szerkezetvizsgáló módszerek segítették elő a mind mechanikai, mind kémiai szempontból tartósabb, nagyobb teljesítőképességű és megbízhatóbb anyagok előállítását. Ezek mára modern életünk természetes részévé váltak, ám éppen gyors elterjedésük és folyamatos javulásuk mutatja a legjobban, hogy végérvényesen lezárult az emberiség történelmének az az ókortól az ipari forradalomig tartó szakasza, melyet a lassú, szakaszos, kis lépések között hosszú szüneteket tartó és esetleges technológiai fejlesztések jellemeznek. A Föld lakóinak nemcsak létszáma, de igényei is állandóan növekszenek, ezért mára az új anyagok kutatása tudományos érdekességből gazdasági szükségszerűséggé és társadalmi igénnyé vált.

A modern anyagtudomány legintenzívebben fejlődő területe az utóbbi két évtizedben a nanotechnológia volt. A nanotechnológia a 100 nanométernél kisebb méretű struktúrák előállításával, jellemzésével és ezen anyagokat alkalmazó technológiák kidolgozásával foglalkozik. Általában Richard P. Feynman amerikai fizikusnak a California Institute of Technologyn 1959-ben megtartott „*There's plenty of room at the bottom*” című előadását szokás a nanotechnológia kiáltványának és programbeszédének tekinteni, noha magát a „nanotechnológia” kifejezést csak 1974-ben használta először Norio Taniguchi a nanométeres pontossággal működő félvezető-gyártástechnológiákra. A terület robbanásszerű kiteljesedéséhez a kolloidkémia folyamatos fejlődése mellett néhány olyan kulcsfontosságú újításra volt szükség, mint a pásztázó alagútmikroszkóp (1981), a fullerének azonosítása (1986), Eric Drexler molekuláris nanotechnológia elmélete („*Engines of creation: the coming era of nanotechnology*”, 1986) és a szén nanocsövek felfedezése (1991).

Maga a „nano” szó görögül törpét jelent, az SI-mértékrendszerben a 10^{-9} előtagot, az anyagtudományi közbeszédben pedig a nanométer (10^{-9} m) mérettartományba eső anyagot. Ezek a részecskék hétköznapi fogalmaink számára felfoghatatlanul kicsik: ha egy nanorészecske futballlabda méretű lenne, akkor egy közönséges fánk akkora lenne, mint egész Skandinávia. Testünk legkisebb sejtje a vörösvértest, mégis egyetlen vörösvértestbe mintegy 250 000 db nanorészecske ($5 \times 5 \times 5$ nm kocka) férne el.

A nanoméretű anyagok előfordulhatnak kristályos, amorf és kvázikristályos formában. Attól függően, hogy a tér hány irányában kisebb kiterjedésük száz nanométernél, különböző típusú szerkezetekről beszélhetünk. A nanorészecskék vagy kvantumpöttyek (0D) kiterjedése mindhárom irányban nanoméretű, míg a szálak, a rudak és a csövek (1D) esetén az átmérő esik ebbe a tartományba. A vékonyrétegeknek és a bevonatoknak (2D) a vastagsága jellemezhető ezzel a mérettartománnyal. Előállításuk kétféleképpen történhet: az alapanyagok szétbontásával, amit „top-down” módszernek, valamint elemeikből történő felépítéssel, amit pedig „bottom-up” megközelítésnek neveznek.

A nanotechnológia iránti felfokozott tudományos és ipari érdeklődés oka az, hogy a nanoméretű anyagok tulajdonságai különböznek a molekuláktól is és a tömbfázisú anyagokétól is. Előbbiekkel szemben a nanorészecskéknek van valódi felülete, térfogata és geometriai alakja, a tömbfázisú anyagoktól pedig extrém nagy felület/térfogat arányuk és megengedett elektronállapotaik véges száma és speciális eloszlása különbözteti meg őket. Mindehhez hozzávéve a kis méretből adódó „hagyományos” előnyöket (pl. gyorsabb diffúzió, nagy fajlagos felület, nagy behatolóképeség stb.) belátható, hogy a nanoméretű rendszereknek valóban reális esélyük van arra, hogy új, korábban nem megvalósítható tulajdonságú anyagokat állítsunk elő belőlük, és eddig megoldhatatlannak vélt problémákat oldjanak meg.

Mára a nanoméretű anyagok kiléptek a laboratóriumi kuriózum kategóriából, és megjelentek végfelhasználói termékekben is. A www.nanotechproject.org adatbázis szerint 2010-ben az USA-ban több mint 1200 olyan áru volt a boltok polcain, melyet gyártója kimondottan nanotechnológián alapuló terméként definiál. Használják nanoméretű anyagokat többek között a gyógyászatban, az elektronikában, szerkezeti anyagokként és a kozmetikai iparban is. Még szélesebb körű elterjedésükhöz további fejlesztések szükségesek, amik lehetővé teszik versenyképes áron történő előállításukat nagyobb méretekben és jobb szelektivitással, valamint tulajdonságaik precízebb kontrollálását is. A fejlesztések anyagi szükségleteit ma a pályázati források mellett már direkt gazdasági szereplők befektetései is fedezik – a nanotechnológia jó üzletté vált, így a nanotechnológiai kutatások aktualitását a tudományos érdekesség mellett gazdasági szempontok is alátámasztják.

Doktori munkám során bottom-up módszerrel készítettem 2D nanoszerkezet-bevonatokat egyrészt közvetlen kémiai úton, másrészt pedig 0D és 1D nanorészecskék kombinálásával. Az SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai tanszék kutatási profiljához illeszkedően adszorpciós és katalitikus gyakorlati alkalmazásokra lehetőséget adó anyagokkal: titán-oxid- és szénalapú nanostruktúrákkal dolgoztam.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. Titán-dioxid jellemzése és alkalmazása

A TiO_2 az élet számos területén használt vegyület. Bár mechanikai tulajdonságai nem kiemelkedőek, egyéb sajátosságai lehetővé teszik széles körű felhasználását. Törésmutatója kivételesen magas az elektromágneses spektrum látható tartományában ($n_{\text{D,anatáz}} = 2,488$, $n_{\text{D,brookit}} = 2,583$, $n_{\text{D,rutil}} = 2,609$), így apró szemcséi erősen szórják a fényt. Emiatt a legfontosabb felhasználója a festékipar: a gyémántéval vetekvő, kitűnő fényvisszaverő képessége és fehér színe miatt a fehér festékek első számú pigmentalapanyaga. Minél kisebb a részecskék mérete, annál kisebb hullámhosszon van a fényszórás maximuma, így a nanoméretű (20–50 nm) TiO_2 UV-szűrőként használható bőrvédő és kozmetikai készítményekben [1] [2]. Más szépségápolási termékekben, mint például a fogkrémekben fehéritő anyagként alkalmazzák, az élelmiszeriparban pedig E-171 néven ismert: elsősorban cukorkák, drázsék fehérre festéséhez használják.

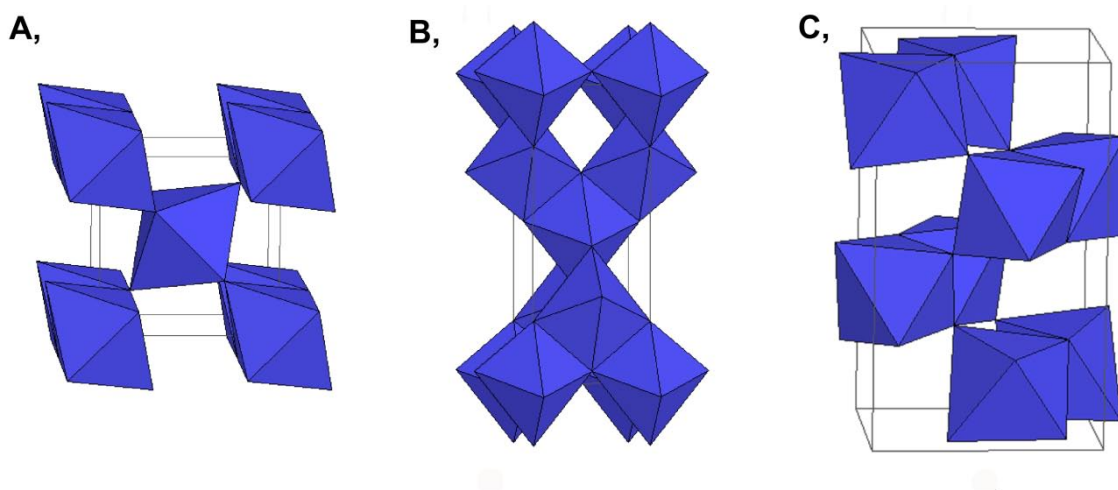
Más félvezető oxidokhoz hasonlóan a titán-dioxid is számos gáz érzékelésére alkalmazható, detektálható vele például NH_3 [3], CO [4], O_2 [5], H_2 [6] vagy akár szénhidrogének [7] is. Mivel igen ellenálló és magasabb hőmérsékleten is stabil, számos magas hőmérsékletű gáزدetektálásra irányuló kutatás épül rá [8] [9]. Seeley és társai spin coating eljárással készítettek 1 μm vastagságú titán-dioxid-filmet alumínium-oxid-hordozón [10]. Vizsgálták a bevonat szén-monoxid- és metánérzékenységét magasabb kísérleti hőmérsékleten. Megállapították, hogy noha a kiindulási titán-izopropoxid izzítása során alkalmazott hőmérséklet emelésével nő a részecskeméret, és ezzel párhuzamosan csökken a gázérzékenység, a szenzor magas hőmérsékleten is stabil, és még megfelelő érzékenységunek és szelektivitásúnak bizonyult.

A szenzorok érzékenysége tovább növelhető az oxidok módosításával, kis mennyiségű palládium [11], króm [12], alumínium [13] vagy arany [14] [15] adagolásával. Tan és társai [16] vezetőképesség-változáson alapuló NO_2 -szenzort alakítottak ki arannyal módosított titán-dioxid-bevonatból. A fémtartalmú réteg a fémmentes referenciánál hatékonyabbnak bizonyult: mind a válaszidő, mind a regenerálódás ideje lényegesen lecsökkent, amit az arany jelenlétének tulajdonítottak.

A TiO_2 azon félvezetők közé tartozik, melyek fénnnyel való gerjesztés során is stabilak. Ezért előszeretettel alkalmazzák a heterogén fotokatalízisben, és ezen a területen már számos

gyakorlati alkalmazása is ismert. Ide tartoznak a titán-dioxid-tartalmú papírok, mikropórusos filmek [17] vagy az öntisztuló lámpabúrák. Az olajos vizek tisztítása titán-dioxiddal bevont mikrobuborékos üveggel is megvalósítható [18]. Fejlesztés alatt vannak továbbá olyan öntisztító festékek és üvegek, melyek működési elve szintén a fotokatalízisen alapul. A reakció során képződő reaktív gyökök baktériumölő hatással is rendelkeznek, ezért önsterilizáló felületek is előállíthatók titán-dioxid felhasználásával [18]. Másik orvosi alkalmazása, mely nem a fotokatalízisen alapul, az emberi implantátumok beépítéséhez köthető. Az eljárás során titánötvözetet használnak, melyet a titán-dioxiddal vonnak be. Az oxidréteg véd a korrózió ellen, és elősegíti a titán és a szövetek közötti kapcsolat kialakítását. Ennek köszönhetően, a megfelelő beültetési technika mellett, az implantátumok élethosszig szolgálhatnak.

A természetes titán-dioxidnak három különböző kristályszerkezetű módosulata is stabil közönséges körülmények között: a rutil, az anatáz és a brookit (1. ábra). A rutil módosulat keskenyebb tiltott sávja miatt szélesebb hullámhossztartományban képes elnyelni a fényt [19], azonban az anatáz a hatékonyabb fotokatalizátor. A különbség elsősorban a felületi hidroxilcsoportok eltérő mennyiségére és a különböző oxigénadszorpciós készségre vezethető vissza [20, 21].

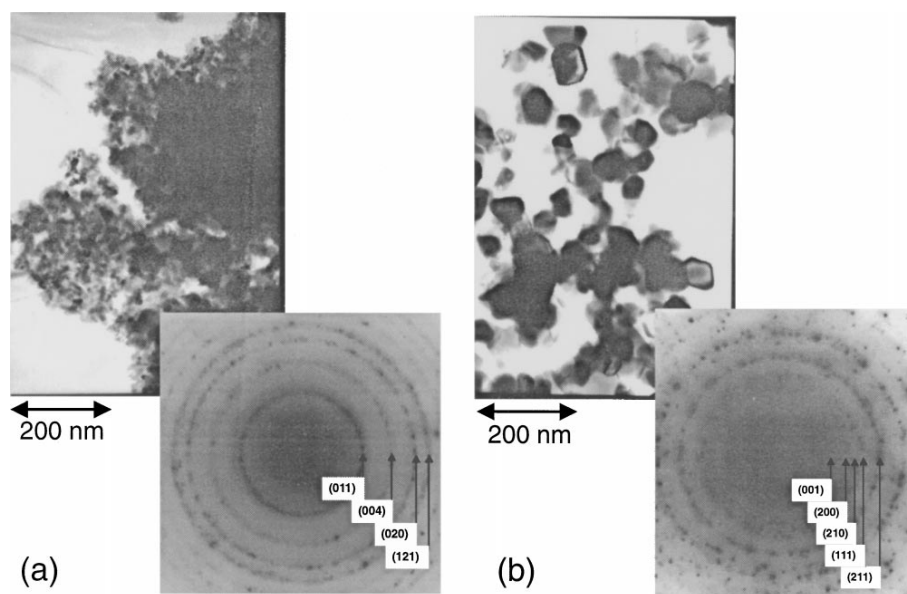


1. ábra: A titán-dioxid három módosulata: a rutil (A) az anatáz (B) és a brookit (C)

A titán-dioxid fotokatalitikus tulajdonságait tehát jelentősen befolyásolja a módosulatok aránya. Bakardjieva és munkatársai [22] nanoméretű, anatázt és rutilt különböző mennyiségben tartalmazó részecskéket állítottak elő. TiOSO₄ titánforrást használtak, a két módosulat arányát pedig az izzítás hőmérsékletének változtatásával szabályozták, majd a fotokatalitikus tesztreakciók során 4-klór-fenolt bontottak. A részecskeméret az izzítási

hőmérséklet emelésével mindkét módosulat esetében nőtt, ezzel párhuzamosan a minták változó aktivitást mutattak. A részecskeméret növekedésével az anatáz aktivitása csökkent, majd 600 °C felett a rutil megjelenésével jelentős aktivitásemelkedést tapasztaltak. A további kalcinálási hőmérséklet-emelés során az anatáz fázis teljesen átalakult rutillá, melynek ezalatt tovább nőtt a részecskemérete. Ennek következtében 825 °C felett ismét csökkent az aktivitás.

A fotokatalitikus reakciókkal foglalkozó tanulmányok során *de facto* standard referenciaanyag a Degussa P25 TiO₂ [23], amely 3 : 1 arányban tartalmaz anatázt és rutilt. Több tanulmány irányult arra, hogy vajon milyen mértékben járul hozzá ez az összetétel és a P25 szerkezete a tényleges aktivitáshoz. A viszonylag nagy fajlagos felület (49 m²/g) kedvező hatása mellett több tényező is befolyásolja a katalizátor tulajdonságait. Bickley és munkatársai [24] transzmissziós elektronmikroszkópiás és diffúz reflexiós UV-Vis spektroszkópiás mérések alapján azt állapították meg, hogy az anatáz felülete átalakul rutil szerkezetűvé. Datye és kollégái [25] viszont precíz TEM-felvételek alapján azt feltételezték, hogy az anatáz- és a rutilrészecskék különálló egységeket alkotnak, és nincs morfológiai különbség közöttük. Ohno és csoportja [23] vizsgálataik során pedig azt tapasztalták, hogy a két különböző szerkezetű részecske más-más méreteloszlással rendelkezik, és egymástól jól elkülönül (2. ábra).



2. ábra: Az anatáz (a) és a rutil (b) fázis transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele és elektrondiffraktogramja Ohno és munkatársai kísérletében [23]

A keverékből hidrogén-fluoriddal sikeresen eltávolították az anatázt, és ezzel igazolták, hogy a rutil nemcsak az anatáz felületén keletkezik, mint egy bevonat, hanem különálló egységeket alkot. A naftalin fotokatalitikus bontása során azt tapasztalták, hogy a

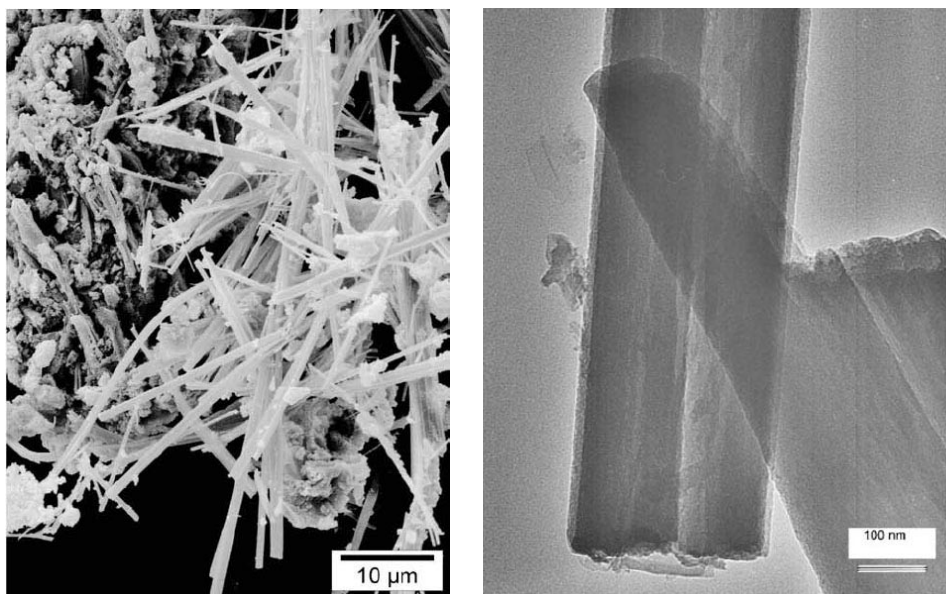
keverék katalizátor sokkal intenzívebben bont, mint a tiszta rutil vagy anatáz. Tehát a katalitikus tulajdonságok kialakításában nagy szerepe van a két fázis kölcsönhatásának is.

A TiO_2 az utóbbi évtizedben ismét az anyagtudományi figyelem fókuszába került amiatt, hogy felfedezték morfológiájának szabályozhatóságát az egydimenziós titán-dioxid és titanát nanoszerkezetek (nanocsövek és nanoszálak) irányába.

2.2. Titanát nanoszálak előállítása és jellemzése

A nanométeres tartományba eső TiO_2 -szerkezetek körébe mára már többféle nanostruktúra tartozik, és előállításukra számos módszert sikerült kifejleszteni. Az egydimenziós részecskék legfontosabb képviselői a nanocsövek és a nanoszálak. A csövek 10 nm körüli külső átmérővel és néhány száz nanométeres hosszal rendelkező feltekeredett laphoz hasonlítanak. A szálak a csövek egymáshoz köteglődésével kialakuló formák, méretük az egymáshoz kapcsolódás miatt a nanocsöveknél akár 1–2 nagyságrenddel nagyobb is lehet. A két szerkezet közül a szálak rendelkeznek nagyobb hőstabilitással, csak 600 °C körül alakulnak át anatázzá, míg a csövek már 400 °C környékén szerkezetet váltanak [26]. Morfológiai szempontból a szálak szerkezet hőstabil egészen 750 °C-ig. Munkánk során nanoszálakat használtunk, ezért a továbbiakban csak ezek ismertetésével foglalkozom.

Az 1D nanorészecskék előállítására több szintézislehetőség is létezik, és a módszertől függően különböző méretű, alakú és összetételű objektumok keletkezhetnek. A réteges szerkezetű titanátok előállításának legrégebbi módszere Andersson és Wadsley eljárása [27], akik a Na_2CO_3 és a TiO_2 1 : 3 molarányú porkeverékét 800 °C-on, 20 órán keresztül izzítva $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -ot kaptak. Junichi és munkatársai [28] hasonló eljárással 0,1–2,0 mikrométer átmérőjű és 5–100 mikrométer hosszúságú kálium-titanát szálakat növesztettek 800–1300 °C között. A terméket lehűlés után desztillált vizes és savas kezelésekkel, illetve hőkezeléssel egyedi szálakká alakították. Afanasiev [29] mikrométer alatti átmérőjű és esetenként több tíz mikrométer hosszúsággal rendelkező mono-, di-, tetra- és hexatitanátokat (3. ábra) szintetizált titán-oxisulfát- (TiOSO_4) vagy TiO_2 - (Degussa P25) forrásból nagy alkálifém-nitrát-felesleg jelenlétében, ahol a nitrátsók a beállított körülmények között olvadék állapotú „oldószerként” viselkednek.



3. ábra: $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ szálak SEM- (bal) és TEM- (jobb) felvétele [29]

A fentebb említett kalcinálós módszerek kivitelezése igen költséges a több órán keresztül alkalmazott magas hőmérséklet miatt. További hátrányuk, hogy csupán mikrométeres átmérőjű szálak képezhetőek velük.

Sokkal költséghatékonyabb megoldás a hidrotermális eljárás, mellyel valóban nanométeres átmérővel rendelkező nanocsövek és nanoszálak állíthatók elő. A módszer alacsonyabb költsége és 100%-ot megközelítő hozama miatt az 1D titanát nanostruktúrák ipari léptékű szintézisét is lehetővé teszi.

Az egyes szintéziskörülmények, mint pl. alkalmazott hőmérséklet, folyadékközeg kémiai összetétele, titánforrás, reagensek, reakció lejátszódásához szükséges „energiaforrás” szempontjából többféle alkáli hidrotermális eljárásról beszélhetünk. A két eltérő morfológiájú titanát receptúrája közel egy időben vált ismertté, de a csövek ígéretes tulajdonságai miatt sokkal inkább előtérbe kerültek a szálakkal szemben.

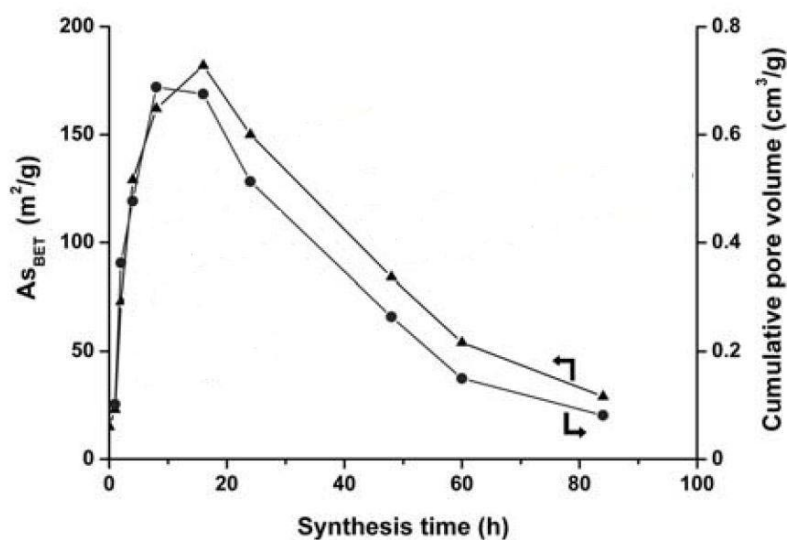
2001-ben Zhu és munkatársai [30] 10 M NaOH-oldatban szintetizáltak ultrahangos kezeléssel nanoszálakat. A reakciót viszonylag alacsony hőmérsékleten (80 °C) és rövid reakcióidő mellett kivitelezték. A keletkezett termék szerkezetét a mérések alapján $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ -ként azonosították.

Yuan és kollegái [31] már magasabb hőmérsékleten és hosszabb reakcióidő mellett állítottak elő szálakat. Titánforrásként anatázt és rutilt használtak, és 10 M NaOH-oldatot alkalmaztak. A több tíz mikrométeres hosszt is elérő vékony szálakat a Kasuga csoport eredményei alapján először anatázként azonosították. Később azonban egy részletesebb

vizsgálat eredményeként a szerkezetet inkább a $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ és $\text{H}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetétellel jellemezték [32].

A szerkezet és a felépítés megismerése céljából a későbbiekben is számos kísérletet végeztek. A nátrium-hidroxid kálium-hidroxidra cserélésével újabb, különböző összetételű szálakat állítottak elő, mint például a kálium-hexatitanát ($\text{K}_2\text{T}_6\text{O}_{13}$) [33] vagy a $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ [34].

Általánosságban elmondható, hogy a nanoszálkészítés során $150\text{ }^\circ\text{C}$ -nál magasabb hőmérsékletet és/vagy 10 M-nál koncentráltabb lúgoldatot kell alkalmazni, és a módszer hasonló, mint a nanocsövek esetén. Ezt a hasonlóságot alapul véve vizsgálták a két eltérő morfológiájú részecske közötti kapcsolatot Horváth és munkatársai [35]. A nanocsőszintézis körülményei között ($130\text{ }^\circ\text{C}$, 10 M NaOH), a rövidebb tengelye mentén forgatható reaktorban hajtották végre a reakciót, és figyelték a folyamat során lejátszódó szerkezeti változásokat. Megállapították, hogy az első néhány órában trititanát nanocsövek keletkeztek, a statikus autoklávban vezetett reakcióhoz képest rövidebb idő alatt. A reakció előrehaladtával az egyes csövek kötegekké kapcsolódtak össze, melyek átmérője 50–150 nm és hossza több mint $5\text{ }\mu\text{m}$ volt. Az önrendeződés során keletkező kötegek tovább rendeződtek, és „szuperkötegeket” formáztak.



4. ábra: Fajlagos felület és reakcióidő viszonya hidrotermális konverzió esetén Horváth és munkatársai szerint [35]

A rendeződés hatása megfigyelhető volt a fajlagos felület változásában is (4. ábra). Ez a kiindulási anatózra jellemző $8\text{ m}^2/\text{g}$ értékről 20 óra alatt $186\text{ m}^2/\text{g}$ -os értékre emelkedett, majd folyamatosan csökkent. A jelenség a termék morfológiájának változásával magyarázható: a reakció előrehaladtával először az üreges nanocsövek alakulnak ki (nő a

fajlagos felület), majd ezek összekapcsolódásával nemcsak az érintkező külső felületek vesznek el, de megszűnik a belső üreg is (felületcsökkenés). A zárt, köteges morfológia kialakulásának hajtóereje egyrészt az, hogy a tömör nanoszálak a termodinamikailag kontrollált rendszerben stabilabbak, mint az üreges csövek, másrészt, hogy az összfelület csökkenése jelentős szabadentalpia-nyereséggel jár.

2.3. Titanát nanoszálak alkalmazási lehetőségei

A hidrotermális eljárással előállított titanát nanoszálak kémiai összetételüknek és inertségüknek köszönhetően számos ipari eljárás és a mindennapi élet résztvevői lehetnek. Ezt támasztják alá azok a kutatási eredmények, melyek e részecskék alkalmazhatóságával foglalkoznak.

Napjainkban egyre nagyobb teret kapnak a fosszilis energiahordozók kiváltására irányuló kutatások, mind a környezeti terhelés csökkentése, mind a kőolaj- és földgázkészletek csökkenése miatt. A napenergia elektromos energiává alakítása az ígéretes lehetőségek közé tartozik, melyre jelenleg a szilícium alapú fotoelektromos cellák a legelterjedtebben használt eszközök. Számos kutatás irányul további cellák létrehozására, illetve a meglevők fejlesztésére. Az 1990-es évek elején került kifejlesztésre az ún. Grätzel-cella, melyet festékkel érzékenyítettek (Dye-sensitized solar cells – DSSCs) [36].

A fő kutatási irányok a fejlesztésben az energiahasznosítási hatásfok javítása, a fajlagos előállítási költségek csökkentése és ezzel párhuzamosan a működési élettartam növelése. Amerikai és japán kutatók [37, 38] anatózzá, illetve $\text{TiO}_2(\text{B})$ -módosulattá alakított titanát nanoszál fotoanódokat építettek a DSSCs cellákba. Az anizotróp nanoszálak hatékonyabb elektronvezető képességének köszönhetően a 10% TiO_2 nanoszál tartalmazó cellák jobb fotovoltai tulajdonságokat mutattak [39].

Számos területen, mint például a hadászatban, minőségellenőrzésben, orvosbiológiai analízisekben elvárás a miniaturizálás és a megbízhatóság, melynek következtében egyre népszerűbbé válnak a nanotechnológia által kínált lehetőségek. Más titánvegyületekhez hasonlóan a nanoszálak és származékaik is jól alkalmazhatóak a szenzorikában. Az arannyal módosított titanát nanoszálakat reaktív érzékelőként atmoszférikus nyomáson és alacsony hőmérsékleten CO-oxidációra is sikeresen alkalmazták [40]. A nátrium-trititanát ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) nanoszálakból épített szenzorok alkalmasak lehetnek a levegő nedvességtartalmának

szobahőmérsékleten történő meghatározására, mivel rövid válaszüddel és gyors regenerálódási idővel bírnak [41].

Egy amerikai–kínai csoport nanoszálakból álló önhordó membránt készített, mely alkalmasnak bizonyult ppb nagyságrendben jelen lévő oxigéngáz érzékelésére is. A porózus film érzékenysége az oxigénhiányos helyeken adszorbeálódott oxigénmolekulák okozta ellenállás-változáson alapul [42].

A napjainkban széles körben alkalmazott kerámia katalizátorhordozók számos kedvező tulajdonsággal rendelkeznek, de korróziójuk már viszonylag kis lúgkoncentráció mellett is megindul [43, 44], emiatt nagyfokú igény mutatkozik a lúgos közegben is használható hordozók előállítására. A titán nanoszálak kedvező tulajdonságai közé tartozik, hogy lúgos közegben is nagyfokú kémiai stabilitással rendelkeznek. Ezért a szálakból felépített porózus membránok kiválóan alkalmazhatóak lehetnek több ipari folyamatban, például alkalikus közegű üzemanyagcellák mátrixanyagaként [45], lúgálló katalizátorhordozóként [46] vagy az erősen lúgos szennyvizek szűrése területén.

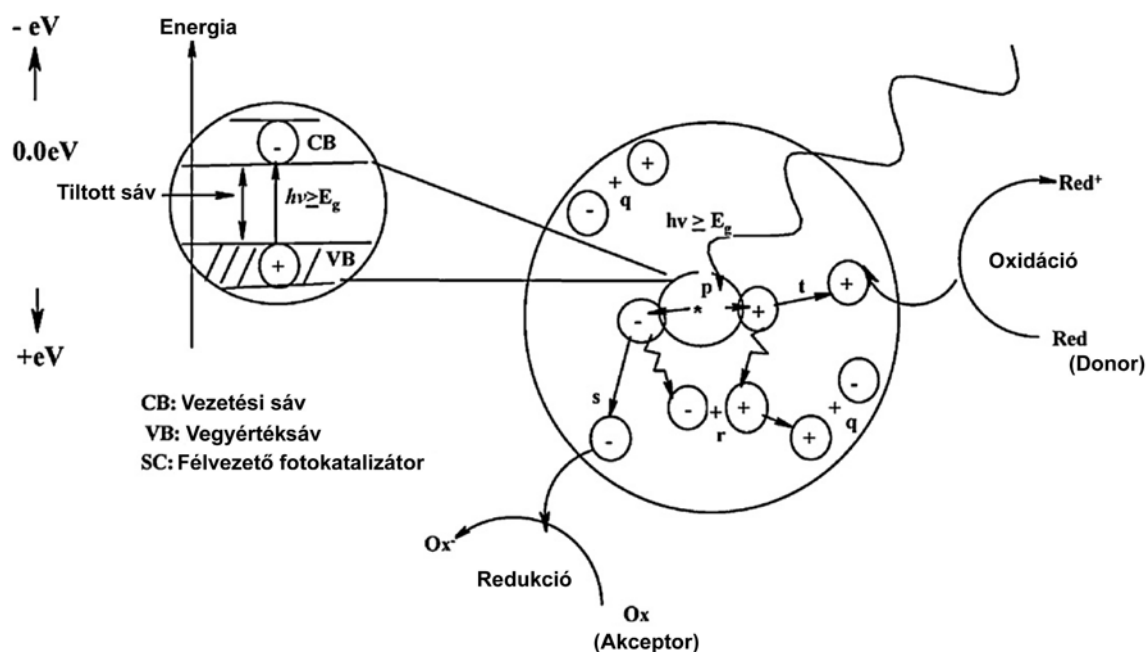
A titán-dioxidhoz hasonlóan a nanoszálak esetében is vizsgálták az emberi szervezetben történő alkalmazást. Francia és német kutatók kimutatták, hogy megfelelően lúgos körülmények között a fém titánfelületen kedvező adhézión tulajdonsággal rendelkező, vékony $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanoszálréteg hozható létre [47]. Az így nyert bevonattal rendelkező implantátumot a vérplazmához hasonló összetételű folyadékba helyezték. Két hét elteltével a mintán hidroxipatit jellegű bevonat képződött, mely elősegíti a csontszövetbe ágyazódást.

2.4. Fotokatalitikus bomlási reakciók

Az élet kialakulásában és fenntartásában is jelentős szerepet játszik a napenergia, mely az atomenergia és az árapály kivételével minden más földi energiaforrás alapja. Mivel nagy és hosszú távon is állandó mennyiségben hozzáférhető, gyakorlati hasznosításainak kutatása az utóbbi évtizedek egyik legfontosabb fejlesztési prioritása. Az elektromos energia direkt (fotovoltaikus) és indirekt (napfényalapú hőerőművek) előállítását célzó kutatások mellett az egyik legintenzívebben vizsgált napenergia-alkalmazási terület a heterogén fotokatalízis, amit 1968-ban fedezett fel Fujishima és Honda [48] TiO_2 -on. Ma a fotokatalízis fő alkalmazási területe a különböző szennyezők lebontása, így például kapható már fotokatalitikusan öntisztuló falfesték és ablaküveg is.

Napjainkban az ipar fejlődésével párhuzamosan nő a környezet elszennyeződése is. A különböző technológiai lépések során nagy mennyiségű gáz és folyadék halmazállapotú szennyezőanyag, mint például oldószerek, hígítók, festékek kerülnek a környezetbe. Ezek némelyike inkább csak a mikroorganizmusokra, mások vízi és szárazföldi élőlényekre, megint mások akár közvetlenül az emberi egészségre is veszélyesek [49]. Jelentős forrásuk a textilipar [50, 51]. A környezetbe kikerülő festékek fontosabb negatív hatásai: (i) esztétikai szempontok, (ii) eutrofizációt okozhatnak, (iii) bomlásuk során számos mérgező komponens keletkezhet és (iv) számos más, veszélyes termékhez vezető kémiai reakcióban részt vehetnek a vizes közegben. Jelenlétükben csökken az élővizek fényáteresztő képessége, mely a vízi élethez feltétlenül szükséges [52]. A szerves szennyezők eltávolítása a szennyvizekből, távol tartása az élővizektől nagyon fontos feladat. Erre a célra jelenleg is számos fizikai módszer áll rendelkezésre. A hagyományos tisztítási eljárások közé tartozik többek között az aktívszenes adszorpció, a szintetikus adszorbensek, a koagulációs folyamatok és a fordított ozmózis. E módszerek közös hátránya, hogy a szennyezőket a szennyvízből egy másik fázisba viszik át, és így egy másodlagos szennyező alakul ki, melynek ártalmatlanítása igen költséges is lehet. Ezek a költségek csökkenthetők olyan festékbontási eljárások használatával, mint a mikrobiológiai, enzimatisz módszerek [53], az ózonizáció [54], a biodegradáció [55], a Fenton-reakciók [56], továbbá a H_2O_2 /UV-bontások [57]. Alkalmazásuk egyik gátja, hogy a festett textíliákkal szemben támasztott elvárások közé tartozik a színtabilitás és az ellenállás a kémiai anyagok és a fény hatásának. Emiatt a használt festékanyagok lebontása sokszor nehézségekbe ütközik, csak részben végezhető el a hagyományos eljárásokkal [58]. Megoldást nyújthatnak viszont a katalitikus folyamatok, ezen belül is a heterogén fotokatalízis, melynek sikeres alkalmazására már több irodalmi példa is ismert [59, 60].

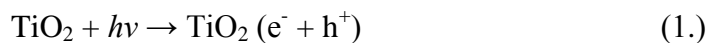
A heterogén fotokatalízis során a félvezetőt a tiltott sávja szélességénél nagyobb energiájú fotonokkal megvilágítva egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba lép, és pozitív töltésű lyuk marad hátra. Az így képződött katalizátorfelületen a jelen lévő elektrondonorok vagy akceptorok, melyek képesek leadni, illetve felvenni az elektront úgy, hogy ezáltal a lyuk és az elektron rekombinálódhassanak, kémiai átalakulások sorozatát indíthatják el (5. ábra).



5. ábra: A fotokatalízis működési elve

Bármely fotokatalizátor működésének két alapvető feltétele van: (i) feleljen meg a katalizátorokkal szemben támasztott általános elvárásnak, azaz legyen stabilis, és a reakció végén változatlan formában nyerjük vissza, továbbá (ii) a saját üzemeltetési körülményei között előforduló fény képes legyen az elektrongerjesztést a vegyértéksávból a vezetési sávba végrehajtani. A hétköznapi életben ma az UV és a látható fény hullámhossztartományában működő fotokatalizátorokra van szükség, így a fenti feltételeknek általában a félvezetők, speciálisan pedig a titán-dioxid felelnek leginkább meg. Ez az oka annak, hogy a titán-dioxid jelenleg az egyik legtöbbet vizsgált fotokatalizátor.

A titán-dioxid gerjesztése során elektronok és lyukak képződnek az alábbi egyenlet szerint:



melyek így rekombinálódhatnak:



A redoxireakciók lejátsszódásának két feltétele van. Egyrészt a félvezető vegyértéksávpotenciáljának pozitívabbnak, míg a vezetési sáv potenciáljának negatívabbnak kell lenni, mint a redoxirendszer akceptor-, illetve donorpotenciálja. Másrészt a töltésátmenet sebessége nem lehet kisebb, mint a rekombinációé. Ebben az esetben a redoxireakció meggátolja a lyuk és az elektron katalizátoron belüli közvetlen rekombinációját, és végbemehet a fotokatalitikus

bontás. Az átalakulás akkor a leghatékonyabb, ha az elektron és a lyuk is reakcióba tud lépni a katalizátor felületén adszorbeált valamely szennyezővel. Amennyiben a két folyamat sebessége eltérő, a töltésfelhalmozódás miatt ismét megnő a rekombináció valószínűsége.

Mind a gerjesztés során keletkezett lyuk, mind az elektron több lehetőség szerint nyelődhet el. A szerves molekulák (S) redoxisajátságaiktól függően lépnek kölcsönhatásba a pár valamelyikével:



A felületen adszorbeált oxigén és a fotogenerált elektron között is kialakulhat kölcsönhatás, és szuperoxid gyökion keletkezhet:



A lyukak vízmolekulákon vagy hidroxilionokon csapdázódhatnak hidroxilgyök képződése mellett [61]:



A fenti lépéseket számos további követi a fotokatalitikus reakció teljes lejátszódásáig, a szerves molekulák lebontásáig.

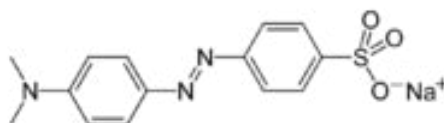
2.4.1. A heterogén fotokatalízis kinetikája, a metilnarancs bomlása

A fotokatalitikus reakciók során a reakciót indító lépéseknek versengeniük kell a rekombinációval, mely rendkívül gyors (nanoszekundumos) folyamat. Ahhoz, hogy a kémiai reakció végbemenjen, szükség van az oxidáló/redukáló anyagok előzetes adszorpciójára is. A teljes folyamat így a következő lépésekre bontható fel:

- anyagtranszport a katalizátor felületére
- molekulák adszorpciója a katalizátor felületén
- gerjesztés, az elektron-lyuk pár kialakulása
- töltésszeparáció, illetve rekombináció

- töltésátadás a felületen található komponensek felé
- deszorpció, valamint a felület rekonstrukciója
- deszorbeált részecskék egyéb, homogén fázisú reakciói.

A fotokatalizátorok tesztelésére szerves molekulát, általában festékeket használnak. A heteropoliaromások közül a metilénkéket [62–64], az antrakinon alapú Alizarin S-t [65], az azoszármazékok közül pedig a metil- és a kongóvöröst [66], vagy a metilnarancsot (6. ábra) [67, 68], valamint fenolszármazékokat [22, 69] használnak a különböző tesztreakciók során.



6. ábra: A metilnarancs szerkezeti képlete

A festékek bomlásának bruttó folyamatát legtöbbször adszorpciós modellekkel írják le, leggyakrabban alkalmazott a Langmuir–Hinshelwood- (L–H) modell [70–72]. Guettai és Ait Amar [73, 74] munkájuk során tanulmányozták a metilnarancs fotokatalitikus oxidációjának kinetikáját. Számos más kutatóval egyetértésben arra a következtetésre jutottak, hogy a metilnarancs vizes közegű bontása TiO_2 katalizátoron, UV-megvilágítás hatására a Langmuir–Hinshelwood-moddal írható le legjobban. A modell adszorpcióra vonatkozó feltevései a következők:

- a katalizátor adszorpciós helyeinek száma korlátozott, egy kötőhelyen maximálisan egy molekula tud egy időben megkötődni
- a felületi borítottság monomolekuláris
- az adszorpció reverzibilis folyamat
- a katalizátor felülete a megkötődés szempontjából homogén
- az adszorbeált molekulák között nincs kölcsönhatás.

A metilnarancs adszorpciója a vizes TiO_2 felületén H-hidas kölcsönhatással történik meg. A vízmolekulák ugyanúgy megkötődhetnek, így a két molekula kompetíciója miatt a L–H-modell értelmében a fotokatalitikus oxidáció sebessége a következőképpen írható le:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta = \frac{k_r K_{LH} C}{1 + K_{LH} C + K_w C_w} \quad (8.)$$

ahol: „C” a reaktáns koncentrációja (mg/L),
 „t” az eltelt idő,
 „k_r” a reakció sebességi állandója,
 „K_{LH}” a reaktáns adszorpciós együtthatója (L/mg),
 „K_w” az oldószer adszorpciós együtthatója,
 „C_w” pedig annak koncentrációja.

Kis koncentrációknál a víz nagy feleslegben van jelen, így koncentrációja, illetve felületi borítottsága állandónak tekinthető, ezért az egyenlet a következő formába egyszerűsíthető:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{LH} C}{1 + K_{LH} C} \quad (9.)$$

Az átalakulás során képződő átmeneti termékek hatásától eltekintve, a bontás kezdetén a fenti sebességi egyenlet felírható a kezdeti koncentráció függvényében:

$$r_0 = k_{LH} \theta = k_{LH} \left(\frac{K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \right) \quad (10.)$$

Ha a „C₀” kezdeti koncentráció elég kicsi (~mmol/L-es nagyságrend), akkor az egyenlet látszólagos elsőrendű sebességi egyenletként írható fel:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_r K t = k_{app} t \text{ vagy } C_t = C_0 e^{-k_{app} t} \quad (11.)$$

ahol: „k_r*K=k_{app}” a reakció látszólagos sebességi állandója.

Ennek segítségével $r_0 = k_{app} * C_0$ egyszerűen számítható, ugyanis „k_{app}” meghatározható az $\ln(C_0/C)$ idő szerinti függvényére illesztett egyenes meredekségeként.

A szerves anyagok bontási reakcióinak leírására született néhány adszorpciótól független eredmény is. A modellek egy része a töltés-, illetve a gyökrekombinációs folyamatokat tekinti meghatározónak [75, 76], míg más kutatócsoportok a telítési jellegű viselkedést alapul véve határozzák meg a bontási folyamatok kinetikáját [77]. Munkájuk

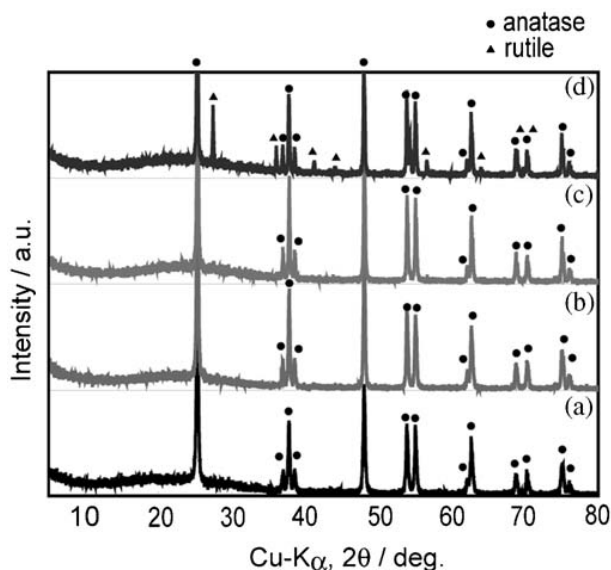
során hasonló eredményeket kaptak, de ezek jelentése eltér a Langmuir–Hinshelwood-modell megközelítésétől. A fotokatalitikus metilnarancsbontás elemi reakciólépcsnyi részletességű kinetikája összességében a mai napig sem tisztázott teljesen.

2.4.2. A titánát nanoszálak szerepe a fotokatalízisben

Az egydimenziós titánát nanoszerkezetek, mint például a nanoszálak, széles körben vizsgált anyagok egyedülálló szerkezetüknek és sokat ígérő funkcióiknak köszönhetően. A titán-dioxid fotokatalitikus sajátságaiból kiindulva számos kutatás irányult a szálak ilyen irányú alkalmazására. Mivel a kiindulási titánát, trititanát szerkezetek önmagukban csak minimális katalitikus tulajdonsággal rendelkeznek, további módosításaik szükségesek a tesztreakciók előtt.

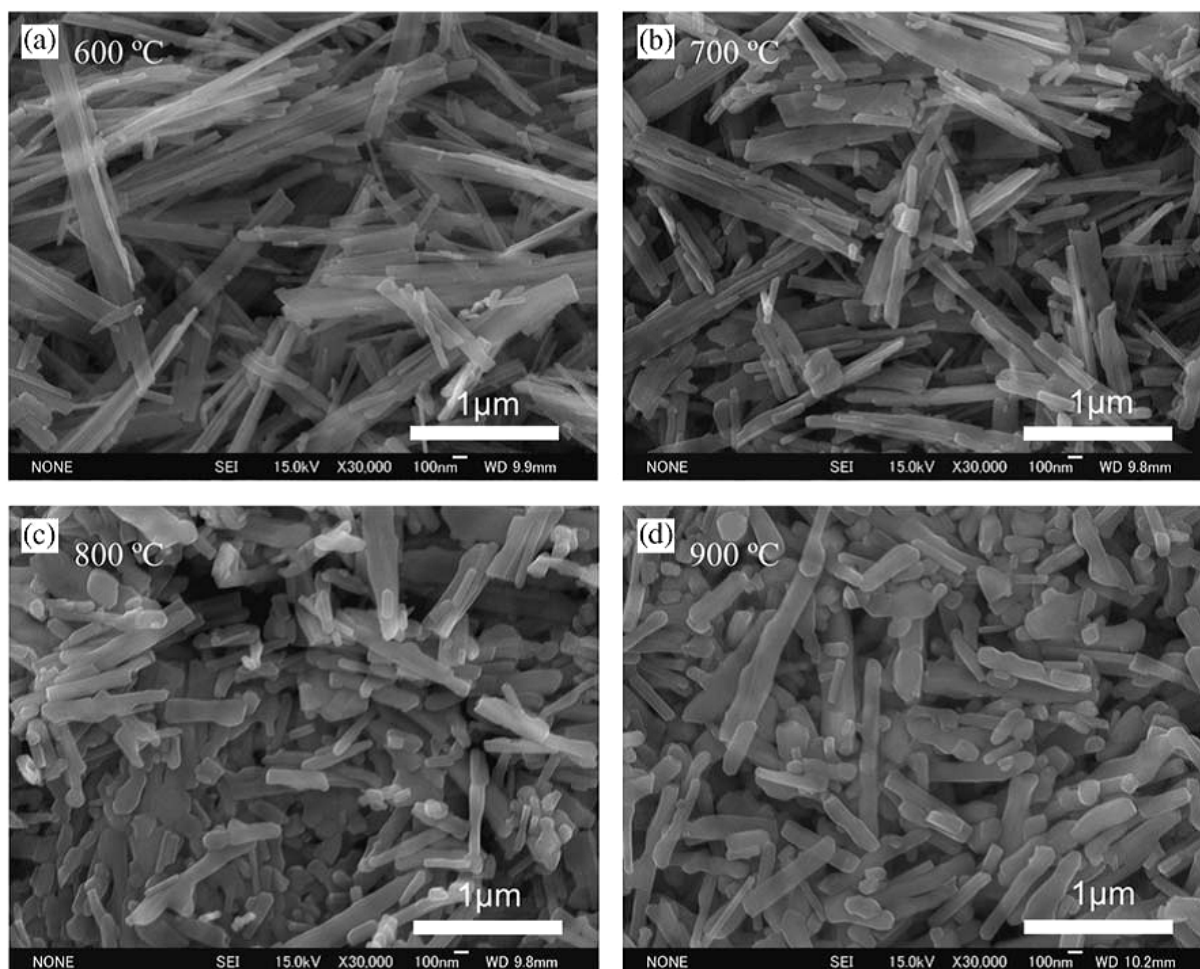
A titánát szerkezetek hőkezelésük során több lépésben alakulnak át anatózá, majd rutillá, de morfológiájuk csak a rutil módosulat elérése után változik jelentősen. Ennek köszönhetően kialakítható a fotokatalízis szempontjából legkedvezőbb anatóz szerkezet úgy, hogy közben megőrizzük a szálak morfológiájából adódó pozitív tulajdonságokat is.

A különböző titán-oxid-módosulatok a hőmérséklet emelésével alakulnak ki. Armstrong és munkatársai [78] hidrotermális eljárással szintetizált nanoszálakból állítottak elő $\text{TiO}_2(\text{B})$ -szerkezetet. Izzítás során ez az első szerkezet, ami a trititanát struktúrát váltja.



7.a ábra: A 600 °C (a), 700 °C (b), 800 °C (c) és 900 °C-on izzított nanoszálak röntgendiffraktogramjai [79]

Yoshida és kollégái [79] szintén $\text{TiO}_2(\text{B})$, illetve anatáz nanoszálakat állítottak elő hidrotermális szintézissel készült titanát struktúrákból. Az izzítás során azt tapasztalták, hogy a monoklin szerkezet már $300\text{ }^\circ\text{C}$ -tól megjelenik, majd $600\text{ }^\circ\text{C}$ körül tűnik el az anatáz struktúra kialakulásával (7.a ábra). A rutil forma $800\text{ }^\circ\text{C}$ felett jelent meg, és ezzel párhuzamosan megkezdődött a morfológia változása, a szálak aprózódása is (7.b ábra).



7.b ábra: A nanoszálak morfológiájának változása az izzítás során [79], 600 (a), 700 (b), 800 (c) és 900 (d) $^\circ\text{C}$ -on

Jitputti és munkatársai [80] szintén hasonló átrendeződéseket tapasztaltak. A különböző módosulatokból felépülő szálakat fotokatalitikus hidrogéntermelési reakciókban tesztelték. A katalizátorok aktivitása a hidrogén-titanát $< \text{TiO}_2(\text{B}) < \text{rutil} < \text{anatáz}$ sorban növekedett, értéke jelentősen meghaladta a kiindulási Degussa P25-ét. Amennyiben platinát vittek fel a részecskék felületére, további aktivitásnövekedést tapasztaltak. Ezeket az eredményeket némi fenntartással kell kezelnünk, mivel az irodalomban sokkal általánosabb az a megfigyelés, hogy a Degussa P25 fotokatalitikus teljesítményét nehéz titanát kiindulási alapú anyagokkal túlszárnyalni. Zhang és csoportja [81] titán-dioxid nanoszálmembránt

hozott létre a kiindulási titanát nanoszálréteg 700 °C-on történő izzításával. Por röntgendiffrakciós felvételekkel igazolták, hogy a 700 °C-on izzított minta már nem tartalmaz monoklin fázist, ennek köszönhetően fotokatalitikus aktivitása is megközelíti a P25-ét. Egy másik kísérletsorozatuk során [82] 600 °C-on történő izzítással nyertek anatáz szerkezetű szálakat, és vizsgálták a szálak méretének hatását a katalitikus aktivitásra. A 10 nm szélességű szálak aktivitása lényegesen jobbnak bizonyult, míg a 20–100 nm átmérőjűek sajátosságai egybeestek a referenciaként használt P25-ével.

Összefoglalva: titanát nanoszálak is alkalmazhatóak fotokatalitikus reakciókban, de ennek feltétele a megfelelő előkezelés, mely során a titanát szerkezet átalakul anatázzá. Továbbá az izzítás mellett fémek adagolásával is javítható a katalizátorok hatékonysága.

2.5. Titán-dioxid-rétegek készítése

A titán-dioxidot és a titanát szerkezeteket gyakran használják vékonyréteg, illetve bevonatok formájában. A korábban említett szenzorikai alkalmazásokon túl napcellákban, lítium alapú elemekben és más elektrokémiai készülékekben is megtalálhatóak. Mivel fotokatalitikus aktivitásuk gyakorlatilag nem változik a rétegépítés során, állófázisú heterogén katalizátorként is használhatóak. Ezek előnye a homogén fázisú és a fluidágyas heterogén katalitikus eljárásokkal szemben az, hogy a reakció után nincs szükség elválasztási műveletekre, a katalizátor szerkezete nem változik az esetleges aggregálódás miatt, továbbá folyamatos üzemű reaktorokban is könnyen használhatók.

A katalitikus réteg sajátosságait jelentősen befolyásolhatják a részecskék és a bevonatok előállításához használt módszerek [83]. A Degussa P25-, a nanoszál- és a nanocsőbevonatok egyaránt sokféle eljárással elkészíthetők. A dip és a spin coating módszer során viszonylag híg szuszpenzióból [26, 84, 85] vagy a prekursorokat tartalmazó oldatból [86] kiindulva mártással vagy a centrifugális erő hatására képezhető a réteg. Spin coating (forgatásos bevonás) használatakor a filmképző anyagot egy gyorsan forgatott szubsztrát közepére csepegtetjük, szétterítéséről a centrifugális erő gondoskodik. Dip coating (bemártásos bevonás) esetén a szubsztrátot a filmképző anyag oldatába (szoljába, szuszpenziójába) mártjuk, majd onnan lassan kihúzzuk, és közben az egyenletes bevonatot az adhéziós és határfelületi erők alakítják ki. A spin coating előnye a gyorsaság és a kialakítható homogén vékony bevonat, a dip coating előnye pedig a használható bevonási és köztes mosási lehetőségek nagy számának köszönhető variálhatósága. Az épített réteg vastagsága és

szerkezete mindkét módszernél szabályozható a felület előkezelésével, valamint a részecskék felületi töltésének változtatásával. A rétegépítést követő hidrolízis során alakítható ki a kívánt összetételű bevonat a prekursorból, hőkezeléssel pedig a részecskék a felületen stabilizálhatók, illetve átalakíthatók.

A szuszpenziónál lényegesen töményebb pasztát használ a „doctor-blade” technika [87, 88]. A felkenést követően a mintát itt magas hőmérsékleten izzítva stabilizálják a felületen. A mártásos és forgatásos eljárással szemben, ahol a megcélzott rétegvastagság néhány száz nm, ezzel a módszerrel több mikrométer vastagságú rétegek készíthetők.

2.6. Amorfszén-rétegek előállítása és jellemzése

A szén elemi állapotban és vegyületeiben egyaránt nagy mennyiségben megtalálható a Földön. Míg a szénvegyületek közül a legfontosabbak az életet lehetővé tevő szerves molekulák, valamint a technológiai szempontból ma még megkerülhetetlen szénhidrogén energiahordozók és műanyagok, addig az elemi szén legnagyobb felhasználója a vegyipar. A szénnek sok (elméletileg akár végtelen sok) különböző allotróp módosulata van. A már az ókortól ismert gyémánt és a grafit (bár utóbbira önálló anyagként csak a középkor óta hivatkoznak) mellett az utóbbi néhány évtizedben azonosították a lonsdaleitet (1967), a fulleréneket (1985), a szén nanocsöveket (1991), a lineáris acetilénszerű szenet (1995) és a grafént (2004). E jól definiált szerkezetű módosulatok mellett szokás még megkülönböztetni néhány kevésbé rendezett, de a gyakorlat szempontjából fontos szénformát, mint a kémiaiilag különösen ellenálló üvegszenet (1950-es évek közepe), a szerszámbevonatokhoz használható kemény gyémántszerű szenet (1970) vagy a legkisebb sűrűségű ($0,002 \text{ g/cm}^3$) szilárd anyagként ismert szén nanohabot (1997). Az ezekbe a csoportokba nem sorolható, csak rövid távú rendezettséget mutató szeneket szokás az „amorfszén” gyűjtőnévvel illetni. Az amorfszenek egymástól is különböznek kötésrendszerük, rendezettségük, sp^2/sp^3 hibrid szén arányuk stb. alapján. A legismertebb amorfszenek a különböző kormok és más pirolízistermékek.

A szénmódosulatok fizikai és kémiai tulajdonságai nagyon különbözőek, ami az anyagtudomány számára széleskörű fejlesztési lehetőségeket kínál. Nem véletlen, hogy a szénalapú anyagok előállítása és kutatása napjainkban is folyamatos. A gyémántszerű szenet keménysége, kopásállósága, kémiai ellenállósága miatt elterjedten használják szerszámok, pengék, alkatrészek védőbevonataként, valamint a gyógyászatban is. Az üvegszerű szén (glassy vagy vitreous carbon) megjelenése és fizikai sajátosságai, például a törése jellege

alapján is sokban hasonlít az üvegre. Nagy termikus stabilitásának köszönhetően csak 3000 °C fölött alakul át grafit szerkezetűvé [89]. Kiválóan ellenáll a savaknak és más kémiai hatásoknak, emiatt akár izzító tégelyként is alkalmazható. Legelterjedtebben elektródák anyagaként, illetve biokompatibilitása miatt protézisalkotóként használják.

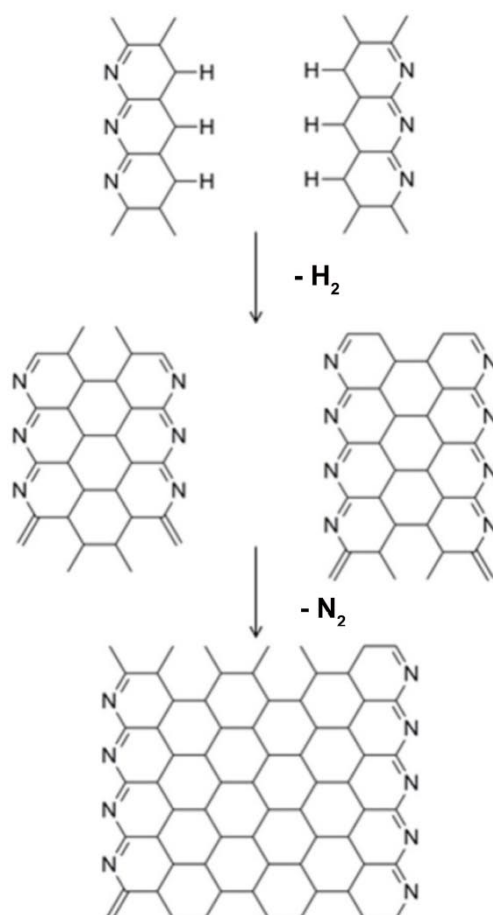
Az amorf szenek "szerkezete" és megjelenési formája rendkívül változatos lehet. A tökéletlen égéskor keletkező korom vagy a szénhidrátokból vízelvonással keletkező szén fajlagos felülete elérheti az 1600 m²/g értéket is, ezért adszorbensként alkalmazhatók. A különböző szerves vegyületek, mint például a polimerek izzításával szintén változatos összetételű szénszerkezetek, szénszálak, vékonyrétegek, membránok állíthatók elő. Szénforrásként elterjedten használt anyagok a polimid-származékok [90–92], a fenol-formaldehid [93–96], a poli(furfuril-alkohol) [97, 98], a poli(vinil-alkohol) [99], illetve a poli(akril-nitril) és származékai [100, 101].

A keletkező szénréteg szerkezete az izzítási hőmérséklet mellett függ az alkalmazott atmoszférától is. A karbonizálást legtöbbször oxigénmentes közegben végzik, inert gázokat, mint például nitrogént [102, 103], argont [104, 105] vagy vákuumot [106–108] alkalmazva, de néhány szénforrás bomlását vizsgálták levegőn is. Herrera és munkatársai [109] nitrogént tartalmazó polimerek bontását követték nyomon levegőn, továbbá nitrogénatmoszférában. Megállapították, hogy oxigén jelenlétében többféle toxikus heteroaromás vegyület képződik, míg inert közegben ammónia, hidrogén-cianid és kis mennyiségű szén-monoxid keletkezésével kell számolni. Ez utóbbiak mennyisége viszont jelentősen meghaladja a nagyobb molekulatömegű bomlástermékekét, melyek oxigén jelenlétében keletkeznek. Továbbá az általuk vizsgált polimerek esetében a bomlási lépések száma is megnőtt oxigén jelenlétében.

Az atmoszféra mellett a kiindulási oldószerek, valamint a szénforrás előállítása során felhasznált vegyületek is hatással lehetnek a grafitizáció menetére. Pérez-Rodríguez és csoportja [110] N,N-dimetil-formamidban, toluolban, hexánban, illetve vizes közegben polimerizálták az akril-nitrilt. A termékek karbonizálása közben vizsgálták az oldószerek hatását a bomlásra. A víz és a toluol esetén a keletkező szén nagymértékben amorf volt, csak kisfokú rendezettséget mutatott, míg a másik két oldószer alkalmazása mellett megnőtt a termék rendezettsége. A DMF mind a monomert, mind a polimert oldja, esetében az oldószer és az oldott anyag között erős kölcsönhatás tud kialakulni a szerkezetük miatt. E koordináció hatása jól érzékelhető volt a DSC-mérések során. A ciklizációs lépésben felszabaduló hő mennyisége lényegesen lecsökkent, továbbá gyűrűzáródás már alacsonyabb hőmérsékleten lejátshódott.

Nemcsak az oldószer-molekulákkal, hanem fémekkel/fémionokkal is képesek kölcsönhatást kialakítani a megfelelő funkciós csoportokkal rendelkező polimerek. Inagaki és munkatársai [111] vas-oxid (Fe_3O_4) és poli(vinil-klorid) 1 : 1 arányú keverékéből állítottak elő viszonylag alacsony hőmérsékleten (1000 °C) grafitkristályokat. A nagy tisztaságú argonban izzított mintát 5 M HCl-oldattal mosták a katalizátor kioldása céljából. A tisztított termék XRD-vizsgálata alátámasztotta, hogy a polimerből nagy tisztaságú grafit képződött. Későbbi munkájuk során hasonló eljárással grafitizáltak egyéb vinil-polimereket is vas-, nikkel- és kobalt-oxid jelenlétében [112].

Kedvező tulajdonságai és alkalmazási lehetőségei miatt sokat vizsgált polimer a poli(akril-nitril) (PAN). Általában akril-nitrilből szintetizálják különböző komonomerek hozzáadásával, gyökös polimerizációval. Relatív molekulatömege széles tartományban változhat a néhány tízezertől a több millióig. PAN-szálakból szűrőbetétek, vitorlák, nagy igénybevételnek kitett szövetek készülnek. Legfontosabb felhasználása azon alapul, hogy irányított elszenesítésével amorfszén-részecskék, szénrétegek és legfőképpen szénszálak is egyszerűen, nagy szénhozammal készíthetők belőle. Nagy gazdasági jelentősége miatt számos tanulmány próbált már fényt deríteni a bomlás során lejátszódó pontos kémiai folyamatokra. Grassie és munkatársai [113] már a hetvenes évek elején beszámoltak arról, hogy a bomlás során ammónia és hidrogén-cianid fejlődik. A spektroszkópiai vizsgálatokat követően további lépések váltak bizonyítottá. Coleman és társai [114, 115] gyűrűzáródási folyamatok lejátszódását igazolták, és tautomerizációt tételeztek fel a polimer-imin-enamin szerkezetek között. Általánosan elfogadott az, hogy a hőkezelés során exoterm intramolekuláris gyűrűzáródás játszódik le (8. ábra), melyet a gáz halmazállapotú termékek eliminációja követ [116]. Először kis molekulatömegű ammónia, hidrogén-cianid és metán képződik, majd a hőmérséklet növelésével párhuzamosan megjelennek a nehezebb aromás vegyületek, valamint a hidrogén és a nitrogén [103].



8. ábra: A PAN inert atmoszférában történő grafitizálódásának egy részletének (az intermolekuláris gyűrűzárási lépés után) sémája [116]

Számos tanulmány tárgyalta már, hogy a fémek jelenléte kedvezően hat a PAN-bontási reakciókra. A fémoxidok mellett más típusú vegyületekkel, például nitrátokkal [117], kloridokkal vagy elemi fémek ultrafinom vagy nanorészecskéivel [118] is katalizálható az elszenesítés.

Kim és Park [119] vas(III)-klorid és PAN 1 : 2 arányú keverékét karbonizálták nitrogén- és levegőatmoszférában. Azt tapasztalták, hogy nitrogén jelenlétében a gyűrűzárodás és a vele járó hőfejlődés 276 °C-on kezdődik, míg oxigén jelenlétében kicsit magasabb hőmérsékleten és két lépésben játszódik le. A fémionok és a polimer $C \equiv N$ csoportjának kölcsönhatása igazolható volt infravörös spektroszkópiás mérésekkel. A funkciós csoportra jellemző csúcs 2250 cm^{-1} értékről 2270 cm^{-1} felé tolódott a koordináció miatt, a ciklizáció pedig a fémmentes rendszerhez képest lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten és kisebb energia felszabadulása mellett játszódott le. Watanabe és kollégái [120] vas-, nikkel- és rézrészecskék jelenlétében karbonizálták a poli(akril-nitril)-t. Megállapították, hogy a katalizátorok jelenlétében nagymértékben megnő a fejlődő nitrogén

menyisége, és ezzel párhuzamosan nő a mintában maradó szén aránya, a szénhozam is. A kedvező hatás inkább a vasra és a nikkelle volt jellemző, réz adagolásával csak kis mértékben volt változtatható a szerkezet.

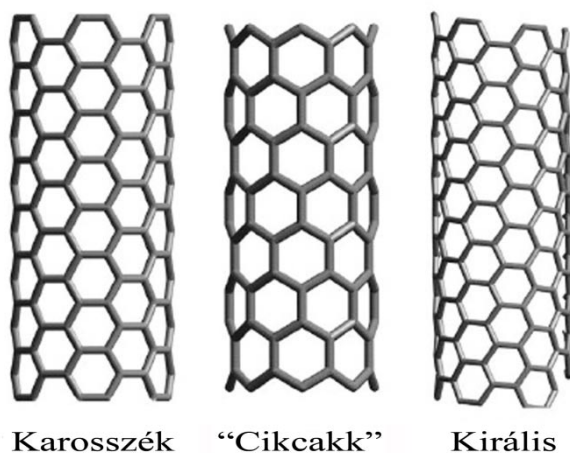
Látható tehát, hogy a polimerek hőbontása sok paramétertől függő, összetett folyamat. A katalizátorok minőségétől függően különböző részreakciók kerülnek előtérbe, mellyel párhuzamosan változik a termékek szerkezete. Az elemi reakciók és a katalizátorok szerepének tisztázása, megértése fontos lépés a jó minőségű, alacsony előállítási költségű szénszerkezetek gyártása felé. Kedvező tulajdonságaiknak köszönhetően mára számos területen alkalmazzák a különböző rétegeket és szálakat, alkalmazási területük további bővítése pedig több kutatásnak is célja. A legfrissebb sikerek a szénmembránokhoz köthetők, melyek már széles körben használhatóak gázválasztási eljárásokban [121–124], üzemanyagcellákban [125, 126] vagy az elektrokémiában [127].

2.7. Többfalú szén nanocsövek előállítása, jellemzése és felhasználása

A szén nanocsövek felfedezéséhez a fulleréneken keresztül vezetett az út. Sumio Iijima 1991-ben fullerénszintézisre használt Kraetschmer-reaktor melléktermékeinek transzmissziós elektronmikroszopias elemzése közben figyelt fel azokra a csöves szén nanostruktúrákra, amiket ma többfalú szén nanocsövekként ismerünk [128]. Az elmúlt húsz évben megjelent több mint 57 500 szén nanocső tárgyú tudományos dolgozat (ISI Web of Science) mutatja, hogy a szén nanocsövek önmagukban is érdekes anyagok. Talán még ennél is fontosabb azonban az a közvetett pozitív hatás, amit a szén nanocsövek az anyagtudomány és a nanotechnológia eszköz- és módszerparkjának fejlődésére, valamint a terület forrásvonzó erejére gyakoroltak.

A szén nanocsövek falában minden szénatom sp^2 hibridállapotú és három másikhoz kapcsolódik kovalens kötéssel. Az így kialakuló, szabályos hatszögekből felépülő lapot képzeletben hengerpalásttá feltekerve kapjuk a nanocső középrészét, melyet két végén félfullerén egységek zárnak le. Az egyfalú szén nanocsövek egyetlen hengerpalástból állnak, átmérőjük 0,4–3 nm közötti. A többfalú szén nanocsövek koaxiálisan („Matrjoska baba” módjára) egymásba ágyazott hengerpalástokból állnak, átmérőjük 2–30 nm. Mindkét fajta nanocső átlagos hossza a többször tíz mikrométeres tartományba esik, így egydimenziós nanostruktúráknak tekinthetők. Az egyfalú nanocsövek a hengerpalást feltekerési vektorától függően karosszék, cikcakk vagy királis szerkezetűek lehetnek (9. ábra). A többfalú

nanocsövek falainak más-más a feltekerési vektora, így ott ezt a csoportosítást nem használjuk.



9. ábra: Az egyfalú szén nanocsövek három típusa

A többfalú szén nanocsövek belső rétegtávolsága közel azonos a grafit laptávolságával. Külső hatások hiányában egyenesek, alakjuk csak a szerkezeten belüli gyűrűk szénatomszámának változása esetén torzul (10. ábra).



10. ábra: Többfalú szén nanocsövek halmazának jellemző pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

A szén nanocsövek tulajdonságait jelentősen befolyásolja az előállításukra alkalmazott szintézismódszer. Olyan eljárásra van szükség, mely során nem képződik más széntartalmú termék, továbbá jól definiált méretű és szerkezetű részecskék állíthatók elő vele. A három legfontosabb szén nanocső előállítási módszer az egyenáramú ívkisülés szénelektrodok között, a grafit lézeres elpárolgatása és a szénhidrogének vagy más széntartalmú molekulák

bontása fémkatalizátoron. Az ívkisülés során csak kismértékben szabályozható a csövek morfológiája [129]. Sikeresebbek azok a kísérletek, melyeknél fém- vagy fémkeverék porokat is alkalmaznak [130]. A lézeres eljárásokat 1200 °C körüli hőmérsékleten, inert atmoszférában hajtják végre, így egyfalú és többfalú szén nanocsövek is nyerhetők [131]. A grafit elpárolgatásával szénplazma keletkezik, amit az áramló inert gáz a magas hőmérsékletű reaktorrészből a hűtött zónába sodor, ahol lerakódik. A módszer hatékonysága itt is fém hozzáadásával javítható.

A fenti két módszer kis termelékenysége és magas költségei miatt egy harmadik eljárás, a széntartalmú vegyületek katalizátorok jelenlétében történő reagáltatása (Catalytic Chemical Vapor Deposition – CCVD) igen elterjedté vált napjainkra. Az eljárás lehetőséget ad a reakcióparaméterek beállításával a hossz, az elhelyezkedés és a csövek geometriájának részleges szabályozására, és használható félfolyamatos üzemű technológiaként is. A kísérletek többségénél valamilyen gáz halmazállapotú szénforrást használnak, inert gázkomponensekkel (N_2 , Ar) keverve. A termék minőségét változtathatjuk az alkalmazott fém, fémhordozó minőségével, a szénforrással, a gázárammal, a reakció hőmérsékletével és idejével. Széles körben alkalmazott fém a kobalt, a vas és a nikkel, melyeket leggyakrabban szilícium-, magnézium- és alumíniumalapú oxidhordozókra visznek fel. Szénforrásként használható például acetilén, etilén vagy benzol. A kiindulási anyag minősége nagyban befolyásolja az optimális reakció-hőmérsékletet, ami katalitikus eljárások esetében 700–900 °C között van.

CCVD-szintéziskor a nanocsövek a katalizátoron keletkeznek, és általában rajta is maradnak, ezért a termékek további tisztítást igényelnek. Első lépésben a katalizátor eltávolítása történik. A fémeket erős, oxidáló savakkal oldják ki többórás reflux során, miközben a szén részleges oxidációja is lejátszódhat [132]. A hordozó eltávolítása annak összetételétől függően elvégezhető hidrogén-fluoridos vagy híg ásványi savas kezeléssel is. Második lépésben az amorf szén és a nanocsövek elválasztása a cél. A módszer ebben az esetben is többféle lehet. Használhatók fizikai és kémiai eljárások egyaránt, mint például a centrifugálás, a mikroszűrés vagy szelektív oxidációs/redukciós folyamatok. A redukción általában hidrogénatmoszférában végzik, 750 °C-on, míg az oxidációt oxigéntartalmú gázelegyen [133] vagy kálium-permanganátos, kénsavas közegben hajtják végre [134]. A tisztítási eljárások során a nanocsövek felületén különböző funkciós csoportok is kialakulhatnak, melyek hídfőként megkönnyítik a nanocsövek reaktív továbbalakítását.

2.8. Szén nanocső tartalmú kompozitok

A szén nanocsöveket kedvező fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt egyre szélesebb körben használják polimerkompozitok készítésére [135–138]. A keletkező kompozitok tulajdonságai függenek az alkalmazott nanocsövek egyedi tulajdonságaitól, azok mennyiségétől, a mátrixban való eloszlásuktól és a nanocső-mátrix kölcsönhatástól is. Gyakran használt kompozitcsoport a poli(akril-nitril)/szén nanocső rendszer. A szintézis során a polimert valamilyen szerves oldószerben, mint például N,N-dimetil-acetamidban, N,N-dimetil-formamidban vagy dimetil-szulfoxidban oldják, mely már tartalmazza a nanorészecskéket is. A polimeroldatból különböző eljárásokkal rétegeket vagy szálakat készítenek, melyek izzításával nagy rendezettségű bevonatokat vagy szénszálakat nyernek. A kísérleti eredmények azt igazolták, hogy a PAN- és a CNT-részecskék között erős kölcsönhatás tud kialakulni, ami pozitívan befolyásolja a termék tulajdonságait [139, 140].

Lee és csoportja [141] elektrospinning eljárással készített kompozit PAN-szál rétegeket. A nanocsövek mennyiségének növelésével csökkent a szálak átmérője, ugyanis megnőtt a polimeroldat vezetőképessége. Továbbá a szálakkal párhuzamosan mért vezetőképesség értéke háromszor volt nagyobb, mint a merőleges irányban mérhető. Az eltérést egyrészt a szén nanocsövek irányultsága, másrészt a grafitizáció fokának növekedése eredményezte. Chea és csoportja [142] szintén hasonló rendezettség-növekedést tapasztalt az 1% egyfalú szén nanocső tartalmú szénszálak esetén, továbbá esetükben jelentősen javultak a kompozit szálak nyújtási tulajdonságai is.

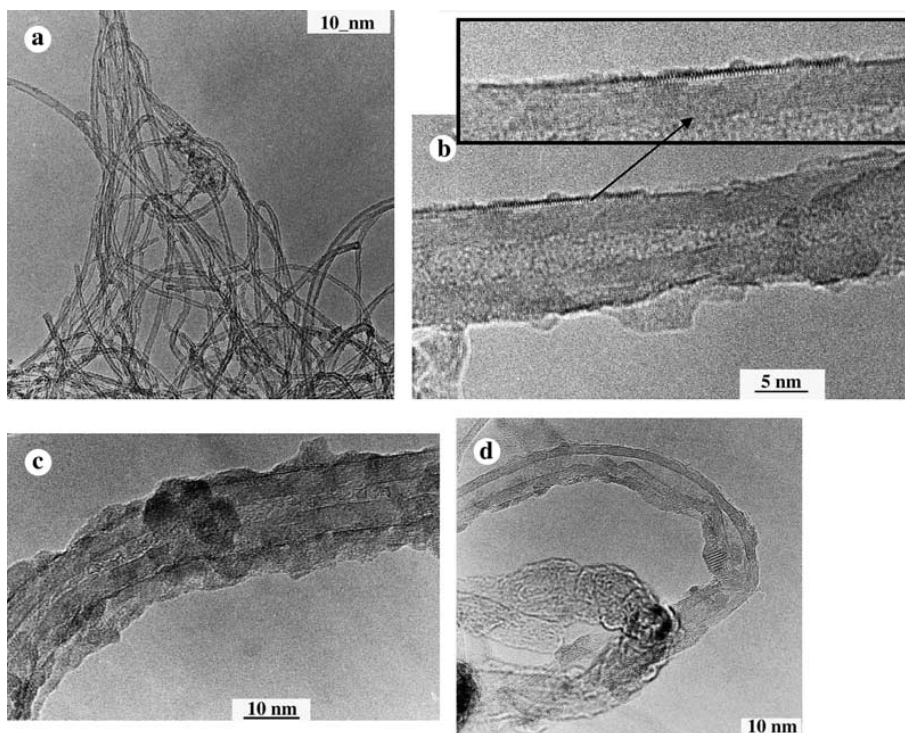
Koganemaru és kollégái [143] MWCNT-tartalmú polimerfilmből állítottak elő szénréteget. A nanorészecskék jelenléte elősegítette a kondenzált aromás szerkezet kialakulását, így nőtt a bevonat rendezettsége. A polimer bomlása során keletkező szénréteg a nanocsövek felszínéhez orientálódott, templátként használva annak felületét [144].

2.9. Széntartalmú titán-dioxid-kompozitok

A szénmódosulatok nagy fajlagos felületük és kedvező elektromos tulajdonságaik miatt jelentősen javíthatják a titán-dioxidok sajátságait. A kompozitok előállíthatók titánvegyületek (kloridok, alkoxidok) szénszerkezetek jelenlétében történő átalakításával vagy hidrotermális hidrolízisével. Az amorfszén-kompozitok fotokatalitikus aktivitása nagyobb, mint a tiszta titán-dioxidé [145–147], a szénszálak hőstabilitása pedig növekszik az adalékolást követően [148]. Az aktivitás változása egyrészt a szennyezők szénfelületen

bekövetkező adszorpciójának, másrészt a szénnek az elektron-lyuk pár rekombinációt gátló hatásának köszönhető.

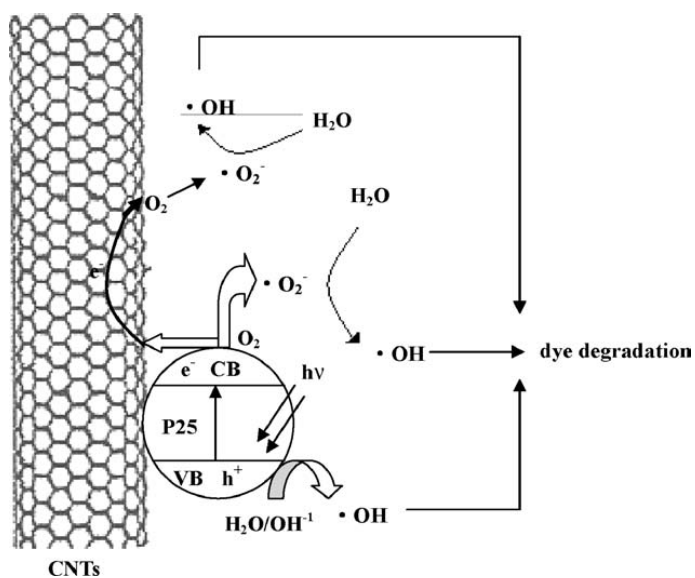
Hasonló eredményeket kaptak abban az esetben is, amikor a titán-dioxidot szén nanocsövek felületére vitték fel, de a fotokatalitikus hatékonyság függött az előállítási módszerektől. Jitianu és munkatársai különböző eljárásokkal hordták fel a fém-oxid-részecskéket többfalú szén nanocsövek felületére [149], és a szol-gél módszerrel előállított katalizátorok esetében tapasztalták a leghomogénebb titán-dioxid-bevonatot (11. ábra).



11. ábra: Szol-gél (a–c) és hidrotermális (d) eljárással bevont szén nanocsövek [149]

Szintén hatással van a keletkező bevonat szerkezetére a szintézis során alkalmazott felületaktív anyag [150]: cetil-trimetil-ammónium-bromid jelenlétében például csökken a nanocsövek felületén kialakult oxidréteg rendezettsége.

Yu és kollegái [151, 152] a szén nanocsövek és a titán-dioxid kölcsönhatását vizsgálták a fotokatalízis során. A részecskék közötti kapcsolat miatt lényegesen megnőtt az adszorpciós kapacitás, míg ugyanez csak kisebb mértékben volt tapasztalható abban az esetben, amikor amorf szénnel helyettesítették a nanocsöveket. Az adszorpció melletti másik fontos hatás az, hogy a keletkező elektronok rekombinációját gátolják a szén nanorészecskék, illetve a felületükön megkötődő oxigénmolekulák (12. ábra).



12. ábra: A szén nanocsövek és a felületükön megkötődő oxigén hatása a fotokatalízisre [151]

3. CÉLKITŰZÉS

Az elmúlt évtizedekben nagyon sokféle anyagból sikerült egydimenziós nanorészecskéket előállítani, így fémekből, nemfémes elemekből és oxidokból is. Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék a korábbi években számos kutatási projektben vizsgálta már a különböző szerkezetű és összetételű egydimenziós nanoszerkezetek, például szén nanocsövek, titanát nanoszálak és titanát nanocsövek kialakulását, képződési mechanizmusát és gyakorlati alkalmazhatóságát. Az én doktori munkám fő célja az volt, hogy kapcsolatokat találjak az egydimenziós nanorészecskék hálózatainak (azaz véletlenszerű orientációjú vékonyrétegeknek) szerkezete és a rétegek tulajdonságai között. A munka során kiderült, hogy a megfelelő minőségű hordozók elkészítése érdekében foglalkoznom kell a poli(akril-nitril) (PAN) elszenesítésével nyerhető amorfszén-rétegek kialakításának optimalizálásával és az 1D nanoszerkezetek felületi depozíciójának módszertanával is. Alkalmazási példaként a tanszéken előállított, hőkezelt titanát nanoszálak fotokatalitikus sajátságainak változását követtük nyomon szén nanocsövek, valamint amorfszén-rétegek jelenlétében. Mindezek eredményképpen munkám végül a következő lépésekből állt össze:

Amorfszén-rétegek kialakítása PAN elszenesítésével különböző fémionok jelenlétében, a PAN karbonizációjához vezető reakciólépések vizsgálata fémionok jelenlétében, valamint a PAN bomlásának vizsgálata szén nanocsövek jelenlétében.

Titanát nanoszálrétegek kialakítása dip coating és spin coating módszerrel, és a kétfajta bevonási módszer összehasonlítása, valamint monoréteg alatti borítottságú vékonyrétegek készítésének paraméterezése és a borítottság szabályozásának leírása matematikai modellel.

Szén nanocső tartalmú TiO_2 -rétegek kialakítása dip coating eljárással, majd ezek alkalmazása a részecskemorfológiának a rétegek szerkezetére gyakorolt hatásának értelmezésére, valamint a részecskemorfológia fotokatalitikus reakciókra gyakorolt hatásának értelmezésére.

Amorfszén-tartalmú TiO_2 -rétegek alkalmazása a fotokatalízis során, és a fotokatalitikus tulajdonságok változásának morfológiai alapú értelmezése.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Felhasznált anyagok

Titanát nanoszálak szintéziséhez használt anyagok:

Titán-dioxid, anatáz, 99,8% (*Aldrich*)
 Nátrium-hidroxid, p.a. (*Molar*)
 Abszolút etanol, 99,99% (*Molar*)
 Sósav, 37% (*Molar*)

Szén nanocső szintéziséhez használt anyagok:

Etilén, 99,9% (*Messer*)
 Nitrogén, 99,95% (*Messer*)
 Kobalt(II)-nitrát, at (*Reanal*)
 Vas(III)-nitrát, at (*Reanal*)
 Salétromsav, 65% (*Molar*)

Szénréteg szintéziséhez használt anyagok:

Poli(akril-nitril) szál, kereskedelmi tisztaság (*Zoltek*)
 N,N-dimetil-formamid p.a. (*Scharlau Chemie S.A.*)
 Kobalt(II)-acetát, at (*Reanal*)
 Nikkel(II)-acetát, at (*Reanal*)

Rétegépítésnél használt anyagok:

Nátrium-dodecil-benzol-szulfonát (SDBS)
 Hexadecil-piridinium-klorid (HDPCI), 98% (*Aldrich*)
 Poli(diallil-dimetil-ammonium-klorid) (PDDA) 20% (*Aldrich*)
 Nátrium-hidroxid, p.a. (*Molar*)

4.2. Szintézisek

4.2.1. Titanát nanoszálak szintézise

A titanát nanoszálakat (TiONW) a tanszékünkön korábban részletesen kidolgozott alkáli hidrotermális módszerrel állítottuk elő [35]. 20 g titán-dioxidhoz (anatáz) 1000 ml 10 M nátrium-hidroxid-oldatot adtunk szobahőmérsékleten. A keveréket teflonbéléses acélautoklávba zártuk, majd 125 °C-on 28 fordulat/perc (rpm) sebességgel forgattuk 48 órán keresztül. A terméket szobahőmérsékletre hűtöttük, szűrtük, desztillált vízzel mostuk pH 8 érték eléréséig és 80 °C-on levegőn szárítottuk. A szintetizált titanát nanoszálak trititanát szerkezetét 16 órás, 600 °C-os izzítással alakítottuk át anatázzá, az így kapott szálakra ANANW rövidítéssel fogunk hivatkozni

4.2.2. Szén nanocsövek szintézise

A többfalú szén nanocsöveket (MWCNT) katalitikus kémiai leválasztással (catalytic chemical vapor deposition, CCVD) állítottuk elő etilén-nitrogén gázelegyből, CaCO_3 -hordozós vas-kobalt katalizátoron, 650 °C-on [153]. A terméket hat órán keresztül tömény sósavban refluxáltatva tisztítottuk, majd desztillált vízzel semlegesre mostuk. Tanszékünk korábbi vizsgálatai szerint az így készített többfalú szén nanocsövek tisztasága 95% fölötti. Ezeket a nanocsöveket használtuk a szén vékonyrétegek építése során. A titán-dioxid-kompozitok előállításához alkalmazott szén nanocsöveket tisztítás után funkcionalizáltuk: 1 g MWCNT-t 100 ml tömény salétromsavban szonikáltunk 70 °C-on 30 percig. A terméket szobahőmérsékletre hűtöttük, szűrtük, és desztillált vízzel pH 7 érték eléréséig mostuk, majd levegőn szárítottuk.

4.2.3. Szénrétegek szintézise

1 g poli(akril-nitril)-t (PAN) 10 ml N,N-dimetil-formamidban (DMF) feloldottunk, és mágneses keverővel 30 percig kevertettük. Az áttetsző, homogén oldatból spin coaterrel (Novocontrol SCV-20), 80 rps sebességgel bevonatot készítettünk kvarchordozóra. Az átlagosan 2-3 μm vastagságú rétegek előállításához 30 csepp oldatot használtunk. A mintákat 70 °C-os szárítószekrénybe helyeztük, és 120 percig szárítottuk.

A fémsót is tartalmazó oldatokat 1 g PAN-ból és 20 ml DMF-ből készítettük, melyekhez kis részletekben különböző mennyiségű (0,015; 0,05; 0,2 g) nikkel- vagy kobalt-acetátot adtunk. A rendszert mágneses keverőn addig kevertettük, míg homogén, áttetsző oldatot nem kaptunk. Ezután a bevonatokat spin coaterrel 60 rps forgatási sebességgel állítottuk elő, majd szárítószekrényben 70 °C-on 120 percig hőkezeltük.

A szén nanocső tartalmú oldatok esetén első lépésben az adott mennyiségű szén nanocsövet DMF-ben szuszpendáltuk, majd ezután a fent leírtak szerint oldottuk benne a polimert és a fémsót. Ezeket a rétegeket is 60 rps sebességű spin coaterrel készítettük, majd 70 °C-on hőkezeltük és szárítottuk.

A polimerrétegek elszenesítését nitrogén áramban, 200–1000 °C közötti hőmérsékleteken végeztük. A felfűtés és lehűtés sebessége minden esetben 5 °C/perc, a hőtartás ideje pedig 2 óra volt.

4.2.4. Titanát nanoszál- és szén nanocsőrétegek építése spin coaterrel és dip coaterrel

A spin coating és a dip coating eljáráshoz használt titanát nanoszál és titán-dioxid-szuszpenziók készítésénél 0,2 g nanoszálát, illetve TiO_2 -ot 100 ml vízben szonikáltunk 1000 W teljesítményű Hielscher szonotróddal 3 percig, 80%-os amplitúdóval. A szuszpenziót 2700 rpm sebességen 9 percig centrifugáltuk, majd a felülúszó folyadékot elválasztottuk, és 25%-os ammónium-hidroxid oldattal pH 8-ra állítottuk.

A funkcionális szén nanocső szuszpenziót 0,1 g MWCNT-ből, 3g SDBS-ből és 100 ml desztillált vízből 30 perces, kis energiájú (20 Watt) ultrahangos kádban végzett kezeléssel állítottuk elő.

A rétegépítéshez használt üveg- és kvarcfelületeket rendre 15 percig etanolban, 15 percig desztillált vízben és 30 percig 0,2 M NaOH-oldatban szonikáltuk az ultrahangos kádban, majd desztillált vízzel mostuk és szárítottuk.

A spin coating eljárás során a réteg tulajdonságait az alkalmazott fordulatszámmal (80, 140, 200 rpm), valamint a felületre felvitt szuszpenzió mennyiségével (30, 60, 90 csepp) szabályoztuk. A bevonatot minden tíz csepp felcseppentése után tíz percig 70 °C-on szárítottuk, majd a lehűlt hordozóra vittük fel a következő tíz csepp mintát.

A bemártásos bevonásokat KSV LMX2 típusú dip coater készüléken végeztük. A hordozót a tisztítás és nátrium-hidroxidos kezelés után 2%-os HDPCl oldatba mártottuk a következő paraméterekkel: bemártás és eltávolítás sebessége: 20, illetve 10 mm/perc; a bemártás, majd a levegőn, szobahőmérsékleten történt szárítás ideje: 3 másodperc, illetve 3 perc; bemártások ismétlése hatszor egymás után. Az így előkészített felületet titanát nanoszál, illetve titán-dioxid-szuszpenziókba mártottuk. A réteg paramétereit a bemártás számával (1, 5, 10), a bemártás idejével (10, 60, 600 s) valamint a bemártások között alkalmazott felületaktív anyagok használatával (SDBS, PDDA) módosítottuk. A bemártás és a kihúzás sebessége 20, illetve 10 mm/perc, a szárítás ideje 3 perc volt.

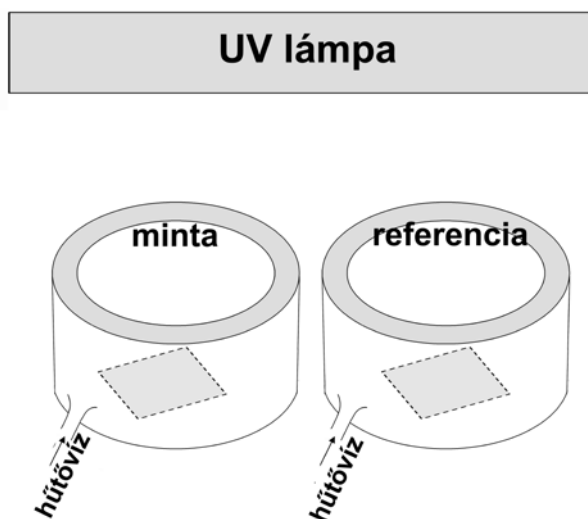
A titanát nanoszál és titán-dioxid-rétegek készítéséhez használt felületaktív segédanyagot 2 órás UV fény (80 Wattos Hg-lámpa) megvilágítással, majd 1 órás 300 °C-os levegőn végzett izzítással bontottuk el. A lehűlt mintákat kétszer 2%-os PDDA-oldatba mártottuk, majd ezt követően vittük fel a szén nanocső bevonatot. A rétegépítési paraméterek a következők voltak: bemártás ideje: 10 perc; bemártás, eltávolítás sebessége: 20, illetve 10 mm/perc.

A szén nanocső bevonattal már rendelkező mintákra a harmadik réteget úgy építettük, hogy a mintát 2%-os PDDA-oldatba mártottuk, majd az elsőhöz hasonló módon vittük fel rá a titanát nanoszál és titán-dioxid-rétegeket. A rétegvastagságot a bemártások számával szabályoztuk.

Az amorfszén-bevonatra felvitt rétegek esetében a hordozó felületét csak 2%-os PDDA-oldattal kezeltük, a rétegépítési paraméterek megegyeztek a kvarc hordozónál alkalmazottakkal.

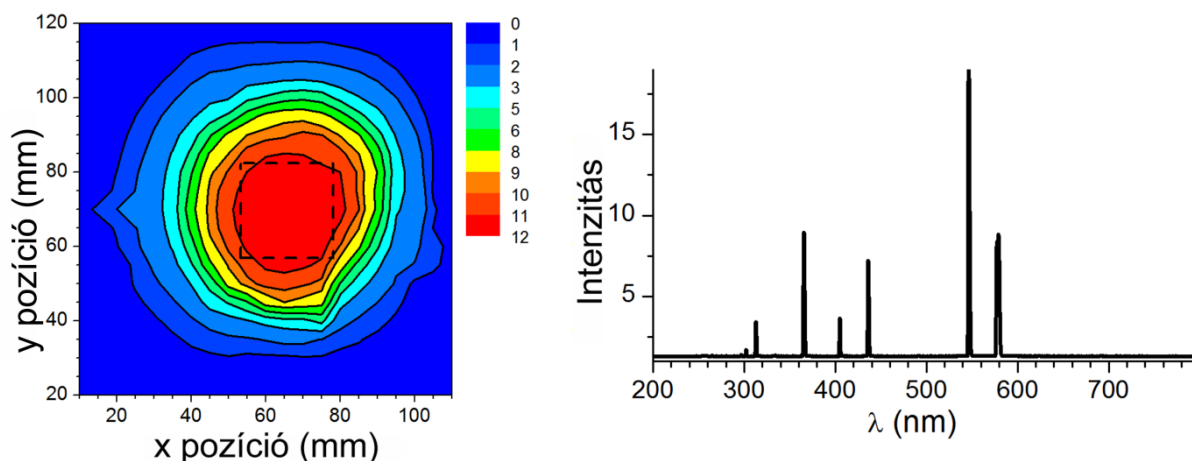
4.3. Fotokatalízis

A TiO_2 nanoszál, a P25 referencia és a kompozit rétegek fotokatalitikus tulajdonságait metilnarancsoldat bontásával jellemeztük. A mérések során párhuzamosan mértük a minta és a referenciaoldat koncentráció-változását (13. ábra).



13. ábra: A fotokatalízis során használt berendezés

A reakcióhoz 80 W-os higanylámpát használtunk fényforrásnak, melynek emissziós spektrumát és emissziós térképét a 14. ábra mutatja. Az emissziós térképet 366 nm hullámhosszon vettük fel úgy, hogy egy Ocean Optics USB4000 spektrométer száloptikájának bemenetét a mintatartó síkjában, a síkra merőlegesen tartva 1 mm lépésközzel mozgattuk, és minden pozícióban mértük a jel intenzitását. A szaggatott vonallal jelölt terület a minta és a referenciatégelyek helyét határozza meg a lámpa alatt.



14. ábra: A higanylámpa emissziós térképe és spektruma

Minden mérés során 10 ml 20 mg/dm^3 koncentrációjú vizes metilnarancsoldatot használtunk, a reakcióelegy hőmérsékletét keringtetett vízhűtéssel termosztáltuk $25,0 \pm 0,2$ °C-ra. A koncentráció-változást megfelelő kalibráció alapján a reakcióelegyből kivett egyenlő térfogatú minták 466 nm-en mért abszorbancia értékekből számoltuk a Lambert–Beer-törvénnyel. A mintákat mérés után a reakcióelegybe azonnal visszajuttattuk.

4.4. Vizsgálati módszerek

4.4.1. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia elektromosan vezető vagy bevonatképzéssel vezetővé tehető anyagok felületi morfológiájának vizsgálatára alkalmas műszeres technika. Lényege, hogy egy megfelelő katódból termikusan vagy téremissziós úton kilépésre bírt elektronokat 0,5–30 kV közötti feszültséggel gyorsítunk, az elektronokat egy apró (ideálisan nanométer alatti átmérőjű) pontba fókuszáljuk, és ezzel a fókuszált elektronsugárral a minta egész vizsgált felületét végigpásztázzuk. A gyorsított elektronok és a minta kölcsönhatásakor többfajta jelenség következhet be egyidejűleg: (i) rugalmas ütközésen alapuló, energiavesztés nélküli elektron-visszaszóródás, (ii) kisebb energiájú elektronok (Auger-illetve másodlagos elektronok) emissziója, (iii) fotonemisszió (folyamatos és karakterisztikus röntgensugárzás, katódlumineszcencia) és (iv) a minta felmelegedése, hibahelyek keletkezése. Alkalmas detektorokkal ezek a folyamatok külön-külön érzékelhetők, majd az aktuális detektorjel és a pásztázó elektronsugár pozíciója számítógépes összevetéséből kép készíthető.

Leggyakrabban a másodlagos elektronokat használjuk képalkotásra, doktori munkám során én is ezt alkalmaztam. A másodlagos elektronkép a minta anyagi minőségére nem érzékeny, kontrasztja kizárólag a minta felületi egyenetlenségeiből adódik.

A titanát nanoszálak, a titán-dioxid-részecskék és a többfalú szén nanocsövek alakját, méretét, valamint a bevonatok szerkezetét Hitachi S-4700 Type II hidegkatódos téremissziós pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM) vizsgáltuk. Az elektromosan nem vezető mintákra néhány nanométeres arany-palládium réteget párologtattunk argonatmoszférában 90 s-ig 18 mA plazmaárammal NanoQuorum SC7620 sputter coater készülékkel. A mintákról készült felvételeket *AnanlysisTM*, *Image Java* és *Adobe Photoshop 7.0* programok segítségével értékeltük ki.

4.4.2. Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgendiffraktometria olyan szerkezetvizsgáló módszer, amely a minta kristályos állapotáról, a benne található kristályos fázisok fajtájáról és mennyiségéről szolgáltat információt. Működése azon a megfigyelésen alapul, hogy a kristályos anyagok rácssíkjainak távolsága a röntgensugárzás hullámhosszával összemérhető, ezért a kristályok a röntgensugarak számára diffrakciós rácsként működnek. XRD-mérés során a mintát monokromatikus röntgenforrással megvilágítjuk, az egyes anyagokra egyedileg jellemző erősítő és gyengítő interferenciák révén kialakuló diffrakciós mintázatot széles szögterományban rögzítjük, majd a kapott diffraktogramot alkotó reflexiók alapján a minta kristályos összetevőit és azok arányát azonosítjuk.

A titanát nanoszálak, a titán-dioxid és szén nanocsövek kristályos szerkezetéről röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nyertünk információt. Így követhettük nyomon, hogy a kiindulási trititanát szerkezetű nanoszálak kristályformája hogyan változik a hőkezelés során, valamint a szén nanocsövek tisztítása sikeres volt-e. A diffraktogramokat a $2\Theta=4-80^\circ$ tartományban Rigaku Miniflex 2 készülékkel vettük fel Cu-K α ($\lambda=0,15418$ nm) gerjesztéssel.

4.4.3. A fajlagos felület meghatározása

A pórusos anyagi rendszerek fajlagos felületét (továbbá pórusméret-eloszlását és felületi fraktáldimenzióját) nitrogén adszorpciós-deszorpciós izotermákból határozhatjuk meg. Az izotermák meghatározása történhet tömegméréssel vagy az általánosabban elterjedt

gyakorlat szerint volumetrikus módszerrel is. A minta felületét először vákuumos hőkezeléssel megtisztítjuk, így az adszorpciós kötőhelyeket fogadóképessé tesszük, majd a mintát a mérés hőmérsékletére termosztáljuk. Ezután a mintára szabályozott apró részletekben szorbeálódni képes, de nem reaktív gázt (leggyakrabban nitrogént, argont, kriptonst stb.) engedünk, megvárjuk a szorpciós egyensúly beálltát, majd a tömegnövekedésből vagy a nyomáscsökkenésből kiszámítjuk, hogy az adott egyensúlyi nyomáson mennyi gázt kötött meg. Az adszorpciós lépéseket egy előre meghatározott egyensúlyi nyomás (leggyakrabban a mérőgáz tenziója) eléréséig ismétljük. Az izotermákból az egy adott egyensúlyi nyomáson megkötött összes gáz mennyisége abszolút módon leolvasható, a szerkezeti paraméterek (fajlagos felület, pórusméret-eloszlás stb.) pedig alkalmas modellek illesztésével számíthatók.

A titanát nanoszálak, a titán-dioxid, valamint a szén nanocsövek fajlagos felületét Quantachrome NOVA 2200 típusú gázadszorpciós analizátorral határoztuk meg a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A mintákat a mérés előtt $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on vákuumban hatvan percig kezeltük elő. A fajlagos felület kiszámítása az adszorpciós izoterma $0,1\text{--}0,3$ relatív nyomástartományát figyelembe véve a BET-módszer szerint történt.

4.4.4. Termogravimetria - tömegspektrometria (TG-MS) és differenciális termikus analízis (DTA)

A termogravimetriás (TG) mérés során ismert tömegű mintát előre meghatározott, általában inert gáz (pl. nitrogén) atmoszférában egy bizonyos hőmérsékletprogram szerint melegítünk, és közben folyamatosan mérjük a tömegét. Az így kapott termogravimetriás profilból általában az anyag vízvesztési és bomlási lépcsőinek, valamint oxigén atmoszféra esetén oxidációjának az adott mintára jellemző hőmérsékletét határozhatjuk meg. A TG mérés informatívabbá tehető, ha az öblítőgázból tömegspektrométerrel (MS) mintát veszünk, és így a bomlástermékek anyagi minőségét és relatív mennyiségét tömeg/töltés (m/z) arányuk (továbbá szükség esetén fragmentációs mintázatuk) alapján meghatározzuk. Ehhez a gázt ionizáljuk, majd az adott tömeg/töltés jelzőszámú ionokat úgy detektáljuk, hogy egy változtatható elektromágneses mezőben olyan körülményeket teremtünk, melyek egy adott időben csak adott m/z arányú részecskék számára biztosítják a továbbhaladást. Ezek a részecskék a detektorba jutva jelet generálnak, az összes többi pedig az elektromágneses analizátor falának csapódik, így nem kerül detektálásra. A TG-mérés másik hasznos kiegészítője a differenciális termikus analízis (DTA) technika, melynek alkalmazásakor a mintával együtt egy jól ismert, inert referencia anyagot (pl. Al_2O_3) is melegítünk, és mindkét

anyag hőmérsékletét folyamatosan mérjük. Bármilyen különbség a minta és a referencia hőmérséklete között arra utal, hogy a mintában fázisátalakulás (pl. olvadás, átkristályosodás) vagy kémiai reakció megy végbe.

A poli(akril-nitril) hőbontását héliumatmoszférában vizsgáltuk 30–1000 °C között, 10 °C/perc fűtési sebesség mellett. A bontást egy Netzsh STA 409 készülékben, a fejlődő gázok elemzését Pfeiffer QMS 200 négypólusú analizátorral végeztük. A felszabaduló hő mennyiségét tiszta bizmut olvadására kalibrált Setaram TG-DTA LABSYS készülékkel határoztuk meg nitrogén atmoszférában, 10 °C/perc fűtési sebességet alkalmazva.

4.4.5. Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia az anyag szimmetria-megfontolások szerint Raman-aktív rezgési átmeneteinek vizsgálatára szolgáló módszer. A mintát erős, monokromatikus fénnel (lézerrel) megvilágítjuk, a visszavert fényből a rugalmas (Rayleigh) szórást kiszűrjük, a maradék, sok nagyságrenddel kisebb intenzitású fényt pedig energia szerint detektáljuk például úgy, hogy optikai rácstra vezetjük, majd CCD-kamerával mérjük a hullámhosszfüggő intenzitását. Az így detektált fény energiája az eredeti gerjesztő lézerétől éppen annyival különbözik, amennyi a jelen lévő Raman-aktív rezgési átmenetek energiája. Rezgési alapállapotú rendszer gerjesztésekor a gerjesztési hullámhossznál nagyobb hullámhosszú fényt (Stokes-tartomány), rezgési szempontból eredetileg is gerjesztett állapotú rendszer relaxációjakor pedig a gerjesztésinél kisebb hullámhosszú fényt (anti-Stokes-tartomány) detektálhatunk. A Raman-spektroszkópia legfontosabb előnyei az infravörös spektroszkópiával szemben: (i) az infravörös spektrumok háttérkivonását sokszor megnehezítő, az atmoszférában mindig jelen lévő víz és szén-dioxid-molekuláknak nincsenek Raman-aktív rezgései, (ii) a gerjesztő és a detektált fény is a spektrum látható tartományában lehet, ezért nincs szükség speciális optikai elemekre, hanem akár közönséges üveglencsékkel is dolgozhatunk, (iii) a szerves anyagok jellemző rezgési átmenetei sokszor a 100–800 cm^{-1} tartományba esnek, ami infravörös spektroszkópiával csak körülményesen mérhető. A Raman-spektroszkópia főbb hátrányai: (i) a látható lézeres gerjesztés sokszor fluoreszcenciát okoz, ami az alapvonal kivonást nagyon megnehezíti, és (ii) kizárólag reflexiós technika, ezért a mért intenzitások abszolút kvantitatívvá tétele (például koncentráció-meghatározás) nem triviális feladat.

A Stokes FT-Raman-spektrumokat Bio-Rad FT-Raman műszerrel vettük fel szobahőmérsékleten, 1064 nm hullámhosszúságú gerjesztő lézerrel. A minták spektrumát 256

db 4 cm^{-1} felbontású spektrum átlagaként kaptuk meg. A csúcsok intenzitását alapvonal-kivonás után Voigt típusú (Gauss + Lorenz) görbék illesztésével a PeakFit program segítségével számoltuk.

4.4.6. Infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia az anyag szimmetria-megfontolások szerint IR aktív rezgési átmeneteinek vizsgálatára szolgáló módszer. A mintát széles, folyamatos spektrumú infravörös fénnel megvilágítjuk, majd az átengedett (transzmisszó) vagy visszavert (reflexió) fény spektrumát megmérjük. A spektrumból pontosan azok a hullámhosszak fognak hiányozni, amilyen energiájú infravörös aktív gerjeszthető rezgési átmenetek a mintában vannak. Szilárd anyagok vizsgálatára rendkívül hasznos módszer a gyengített teljes reflexiós (attenuated total reflectance, ATR) üzemmód. Ennek alkalmazásakor a mintára nagy törésmutatójú egykristályt szorítunk, és az infravörös fényt ennek túloldalába vezetjük be. A kristály optikai tulajdonságai miatt az IR fény a mintával érintkező lapokon teljes reflexiót szenvedve egyáltalán nem lép ki a kristályból, ugyanakkor viszont a minta rezgési átmenetei a reflexiót modulálják, ezért a kristályból kivezetett fény spektruma már a mintára jellemző rezgési átmenetek hatását is mutatja. Az ATR előnye, hogy semmilyen előkészítést nem igénylő felületi módszer, ezért alkalmas a hagyományosabb transzmissziós és reflexiós technikákkal nem mérhető minták (pl. nagy, átlátszatlan darabok, üveghordozós minták, nem megbontható vékonyrétegek stb.) mérésére is.

A poli(akril-nitril) funkciós csoportjainak bomlását Fourier transzformált infravörös spektroszkópiás módszerrel követtük nyomon Bruker Hyperion-2000 FT-IR mikroszkóppal, $20\times$ germánium objektívvel és higany-kadmium-tellurid (MCT) detektorral. A méréseket gyengített teljes reflexiós üzemmódban végeztük a $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ tartományban 4 cm^{-1} felbontással. Egy-egy minta spektrumát 1024 db mért spektrum átlagaként, nedvesség-, széndioxid- és háttérkorrekciót elvégezve kaptuk meg.

4.4.7. UV-Vis spektrofotometria

Az UV-Vis spektroszkópia az anyag UV és látható tartományban gerjeszthető elektronátmeneteinek vizsgálatára szolgáló módszer. A mintát széles spektrumú fényforrással megvilágítjuk, majd mérjük a transzmittált vagy reflektált fény hullámhosszfüggő intenzitását. A különböző anyagok elektronszerkezete is különböző, ezért elektronátmeneteik más-más

energiával gerjeszthetők. Ebből adódik, hogy a detektált spektrumból hiányzó hullámhosszak alapján a minta szerkezetére is következtethetünk. Az UV-Vis spektroszkópia legfontosabb alkalmazásai azonban nem közvetlen szerkezetvizsgáló módszerként támaszkodnak rá, hanem azt használják ki, hogy nagyon pontos kvantitatív analitika építhető rá megfelelő kalibrálással. Egy adott hullámhosszon a minta által elnyelt fény mennyisége sok nagyságrenden át egyértelműen korrelál az adott hullámhosszon elnyelő részeket tartalmazó anyag jelen lévő mennyiségével.

A rétegek fotokatalitikus aktivitását metilnarancs bontási reakcióban határoztuk meg. Az indikátor koncentrációját spektrofotometriás úton számítottuk az oldatok 1 cm-es kvarcküvetében 464 nm hullámhosszon Hitachi U-2001 típusú készülékkel, desztillált víz referenciával szemben mért abszorbanciájából. A kalibrációhoz használt oldatok koncentrációja rendre 0–2,5–5–10–20 mg/L volt.

A titánát nanoszál, a titán-dioxid, valamint a komplex rétegek vastagságát a 280 nm hullámhosszon tiszta kvarclappal szemben mért abszorbanciájukból számoltuk.

4.4.8. Nedvesedési peremszög meghatározása

A nedvesedési peremszög mérése olyan technika, amellyel egy felület és egy rácseppentett folyadék egymáshoz való affinitása kvantitatívan jellemezhető. Nagy affinitás esetén a folyadékcsepp a felületen szétterül (pl. víz alumínium-oxid-felületen) és a peremszög kicsi lesz, nagyon eltérő tulajdonságú párok (pl. víz teflonfelületen) esetén viszont a folyadékcsepp közel gömb alakú marad, és nagy peremszöget mérhetünk. Alkalmas modellel a nedvesedési peremszögből határfelületi feszültség is számítható.

A peremszög meghatározását házilag összeállított berendezésben végeztük. A mérendő minta kvarc hordozólapját vízszintezett mintatartóra tettük, majd a felső réteg felületére vékony üvegapillárisal 11–13 mg tömegű desztilláltvíz-cseppet helyeztünk. A vízszintes mintákról Motic sztereomikroszkóppal felvételt készítettünk, majd a jellemző peremszögeket számítógépes képelemző programmal határoztuk meg.

4.4.9. Atomerő-mikroszkópia (AFM)

Az atomerő-mikroszkópia (Atomic Force Microscopy, AFM) az úgynevezett pásztázó szonda mikroszkópiás (Scanning Probe Microscopy) módszerek közé tartozik. Ezek közös működési elve, hogy egy alkalmasan előkészített szondát a mérendő minta felületéhez nagyon

közel mozgatnak, a szonda és a minta között valamilyen kölcsönhatást detektálnak, majd a kölcsönhatás erősségét a szonda pozíciójának függvényében ábrázolva a mintáról képet adnak. Az AFM esetén a szonda egy nagyon hegyes (néhány nm görbületi sugarú) tű, a mért kölcsönhatás pedig a tű és a minta között fellépő vonzóerő. A legelterjedtebb (és általunk is alkalmazott) AFM-technika szerint a tűt a minta felszíne fölött tartva és néhány száz kHz frekvenciával rezgetve pásztázzuk végig a felszínt úgy, hogy a vonzóerőt előre beállított állandó értéken tartsuk („non-contact AFM”). Ez a módszer alkalmas a minta felületi egyenetlenségeinek leképezésére, mert egy-egy kiemelkedés vagy besüllyedés fölé érve a vonzóerő megnő vagy lecsökken, amit a rendszer a tű pontosan (legalább 0,1 nm pontossággal) mérhető emelésével vagy süllyesztésével tud kompenzálni. Az AFM alapvetően különbözik az optikai és az elektronmikroszkópiától abban, hogy itt a minta síkjára merőleges, z irányú kiterjedéseket mérjük igazán pontosan, míg a minta síkjában lévő (x és y irányú) kiterjedések mérése csak addig pontos, amíg ezek a tű görbületi sugaránál jóval nagyobbak.

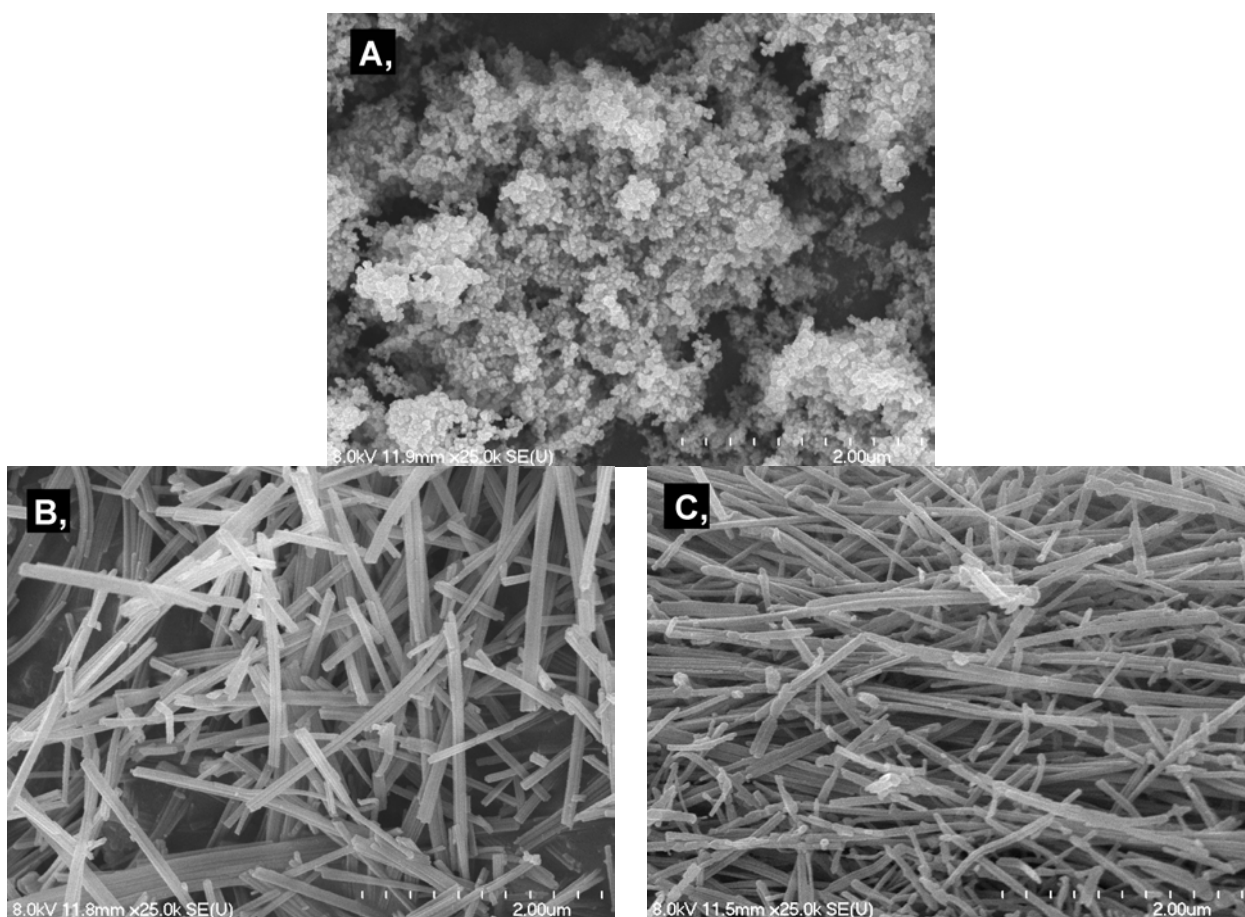
Az atomerő mikroszkópiás felvételeket egy NT-MDT SOLVER készülékkel készítettük non-contact üzemmódban, a tű hossza 35 μm , sajátfrekvenciája 234 kHz, csúcsának névleges átmérője 2 nm volt. A 700*700 pixel felbontású felvételeket a mikroszkóp számítógépes programjával értékeltük ki.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. Titanát nanoszálak és a titán-dioxid jellemzése

5.1.1. SEM

A Degussa P25-részecskék egy jellemző SEM-felvétele a 15.a ábrán látható. A részecskék átlagos átmérője $30,7 \pm 8,7$ nm, méreteloszlásuk normális, alakjuk szerint homomorfoknak tekinthetők.



15. ábra: A kiindulási Degussa P25 (A), TiONW titanát nanoszálak (B) és a 600 °C-on izzított ANANW anatáz nanoszálak (C) jellemző pásztázó elektronmikroszkópos képe

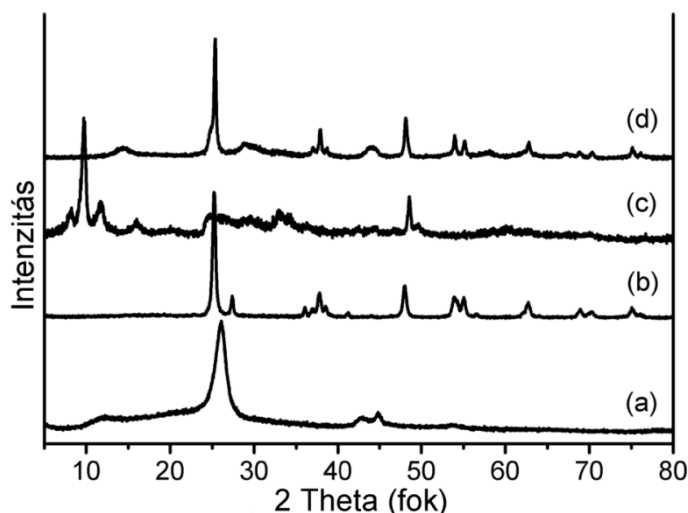
A titanát nanoszálak előállítása során első lépésben az anatázból nanocsövek keletkeznek, ezt követően a csövek kötegekbe rendeződnek, majd szálakká alakulnak (15.b ábra). A SEM-felvételen jól látszik, hogy a hőkezelés során a morfológia nem változott meg

(15.c ábra). A kapott anatáz nanoszálak átlagos vastagsága 63 ± 16 nm, hosszuk 500–2000 μm .

5.1.2. XRD

A 16. ábrán hasonlítható össze a rétegépítéshez használt anyagaink kristályszerkezete. A Degussa P25 röntgendiffraktogramján (16.b ábra) jól azonosíthatóak az anatázra ($2\theta = 25,3^\circ$ (101), $37,8^\circ$ (004), $48,0^\circ$ (200), $53,8^\circ$ (105), $54,9^\circ$ (211) és a $62,5^\circ$ (204)) illetve a rutilra ($2\theta = 27,3^\circ$ (100), $36,1^\circ$ (101) $41,2^\circ$ (111) és $56,6^\circ$ (211)) jellemző reflexiók.

A 16.c diffraktogram alapján megállapítható, hogy a hidrotermális eljárással szintetizált titanát nanoszálak trititanát szerkezettel rendelkeznek, a diffraktogramban megjelennek a szerkezetre jellemző reflexiók: $2\theta = 9,9^\circ$ (001), $26,1^\circ$ (011), $29,6^\circ$ (300), $34,3^\circ$ (203) és $48,6^\circ$ (020). A hőkezelés alatt megváltozott a szálak szerkezete, a trititanát formából anatázzá alakultak. Ennek megfelelően a diffraktogramban eltűntek a trititanát, és megjelentek az anatázra jellemző reflexiók (16.d ábra).



16. ábra: A többfalú szén nanocsövek (a), a Degussa P25 (b), a trititanát TiONW (c) és az izzított titanát ANANW nanoszálak (d) röntgendiffraktogramja

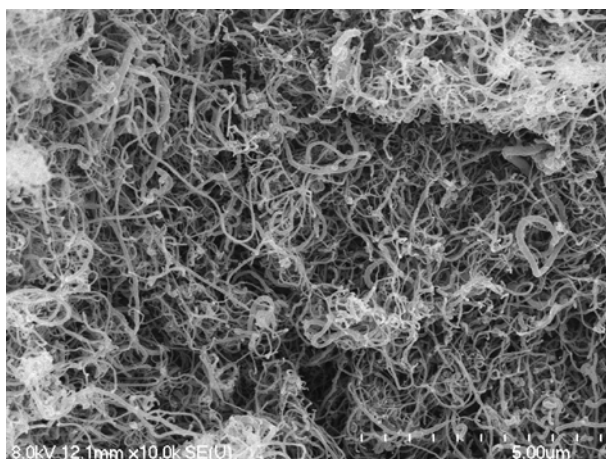
5.1.3. Fajlagos felület mérés

A titanát nanoszálak hidrotermális szintézisét fajlagos felület méréssel is követtük úgy, hogy a 4. ábrán (12. oldal) bemutatott irodalmi adatokat reprodukáltuk. A nanoszálak szintézise során a kiindulási anatázhoz képest először fajlagos felület növekedés volt tapasztalható, majd a fajlagos felület a reakció előrehaladtával folyamatosan csökkent. Az

általunk használt nanoszálak fajlagos felülete $14,7 \text{ m}^2/\text{g}$ volt, tehát elmondható, hogy a szintézis teljesen végbement, és mezopórusos csatornák nélküli, tömör nanoszálakat kaptunk.

5.2. Szén nanocsövek jellemzése

A CCVD-eljárással előállított többfalú szén nanocsövek átmérője $25\text{--}30 \text{ nm}$, hosszuk $2 \text{ }\mu\text{m}$ körüli volt, ami megfelel a tanszékünkön rutinszerűen növesztett MWCNT-minták jellemzőinek. A tisztított nanocsövekben nem volt azonosítható szennyeződés vagy katalizátor maradvány (17. ábra), így azokat felhasználhattuk szuszpenzió készítéséhez, illetve funkcionálizálásához.



17. ábra: Többfalú szén nanocsövek jellemző pásztázó elektronmikroszkópiás felvétele

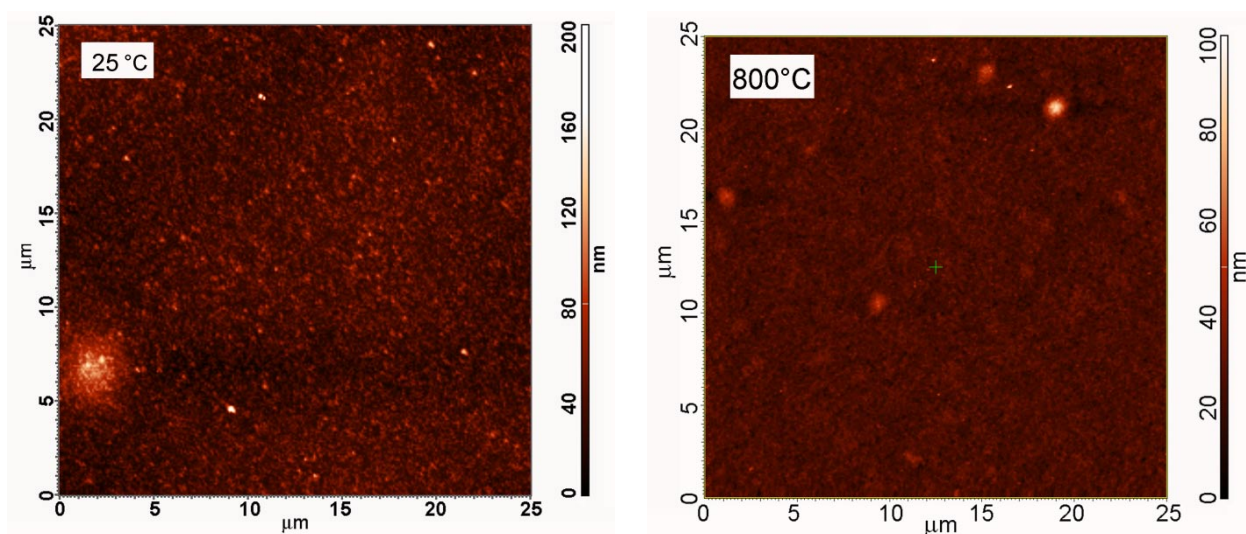
A többfalú szén nanocsövek röntgendiffraktogramjában (16.a ábra) két reflexió látható $2\theta = 26,2^\circ$ (002) és 44° (002) értékeknél, melyek az irodalom szerint a nanocsövekre jellemzőek. A nanorészecskék röntgendiffraktogramjai tehát nem mutatják sem a hordozó, sem a katalizátor fémek (Fe, Co) reflexióit, ami igazolja a tisztítás sikerességét.

A szén nanocsövek fajlagos felülete $186 \text{ m}^2/\text{g}$, ami jelentősen meghaladja a TiO_2 nanoszálak fajlagos felületének értékét, így várható volt, hogy adagolásuk megnövelheti a komplex rétegek adszorpciós kapacitását a titanát- és titán-dioxid-rétegekhez képest.

5.3. Szénrétegek jellemzése

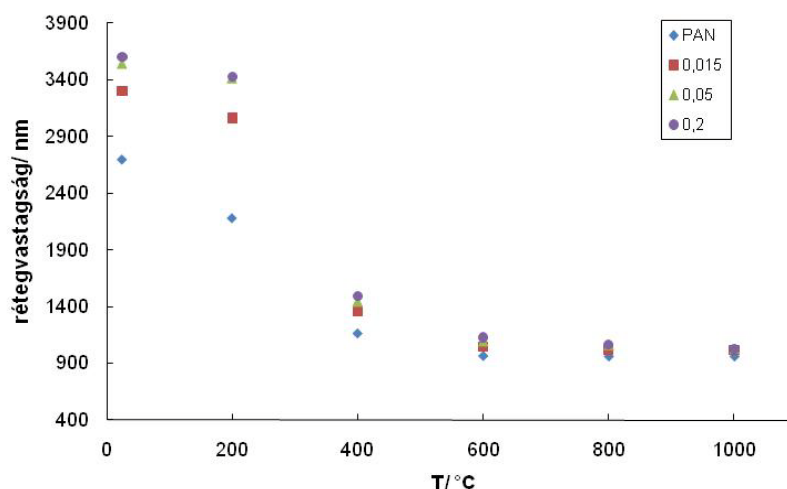
5.3.1. Rétegvastagság

A spin coating módszerrel előállított PAN-rétegek felületéről atomerő mikroszkóppal készítettünk felvételeket (18. ábra). A bevonatok izzítás előtt és után is egyenletesek, nem látszik rajtuk törés, nagyobb kiemelkedés vagy hibahely. A kiindulási polimer réteg átlagos felületi durvasága 4,1 nm, míg az izzított bevonatoké kicsivel magasabb, 12,2 nm.



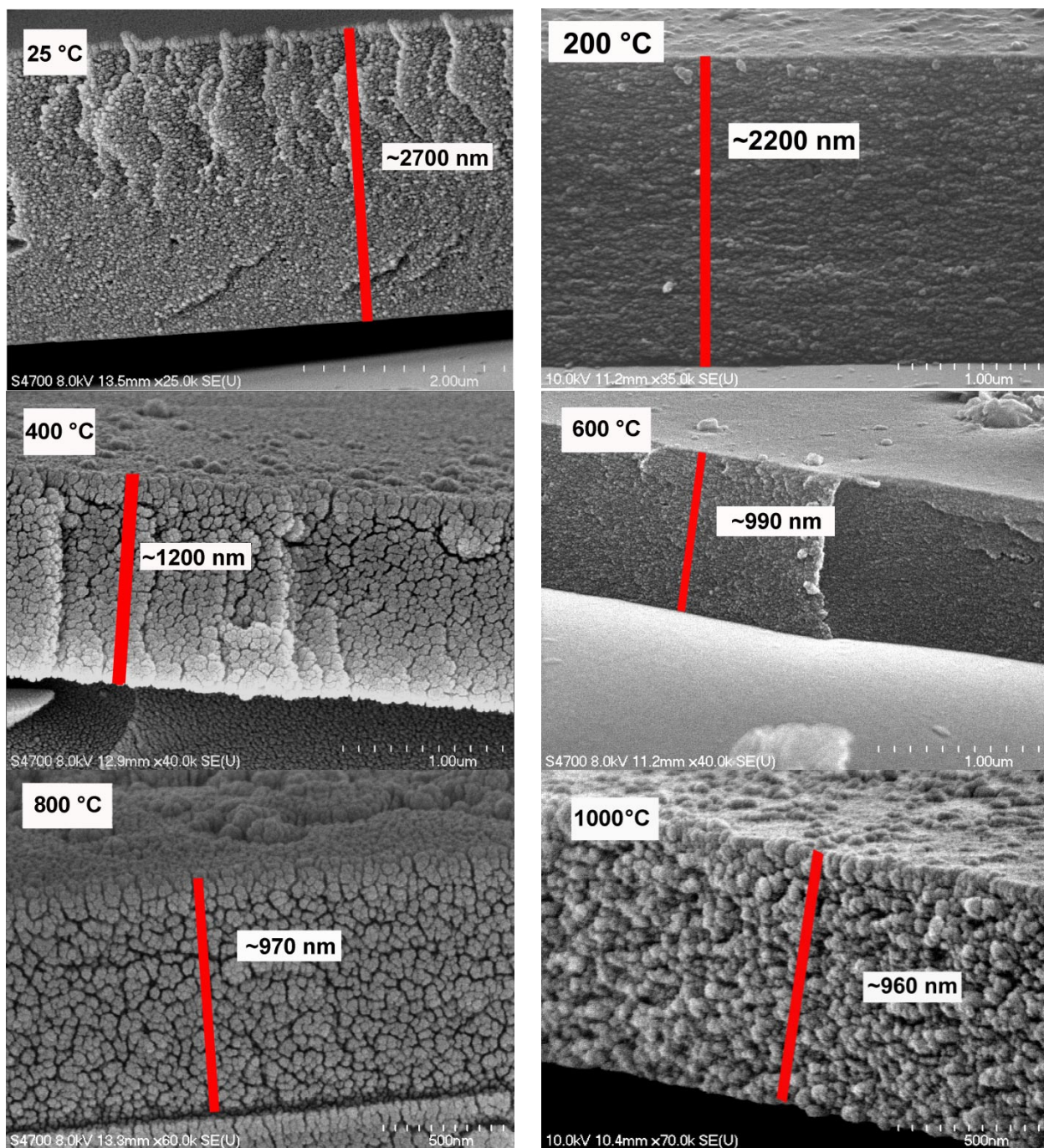
18. ábra: A kiindulási PAN és a 800 °C-on izzított szénréteg atomerő-mikroszkópiás felvételei

A polimer és szénrétegek pásztázó elektronmikroszkóppal meghatározott vastagsága az izzítás előtti bevonatok esetében a fémsó tartalomtól függően 2,7–3,6 μm között változott (19. ábra).



19. ábra: A rétegvastagság változása az izzítási hőmérséklet és a katalizátor mennyiségének függvényében. A jelmagyarázatban szereplő értékek g fémsó/1 g PAN dimenziójúak.

A fémionok mennyiségének növelésével jelentősen változott a kiindulási polimer oldat viszkozitása és az épített réteg vastagsága is. Ez a jelenség a polimer molekulák kigombolyodásával magyarázható. A fémionok kölcsönhatásba lépnek a polimer lánc nitrogén atomjaival, így elősegítik a lánc kigombolyodását, és lecsökken a gombolyagsűrűség, ami a viszkozitás növekedését eredményezi.



20. ábra: A különböző hőmérsékleten izzított rétegek pásztázó elektronmikroszkópiás felvételei.

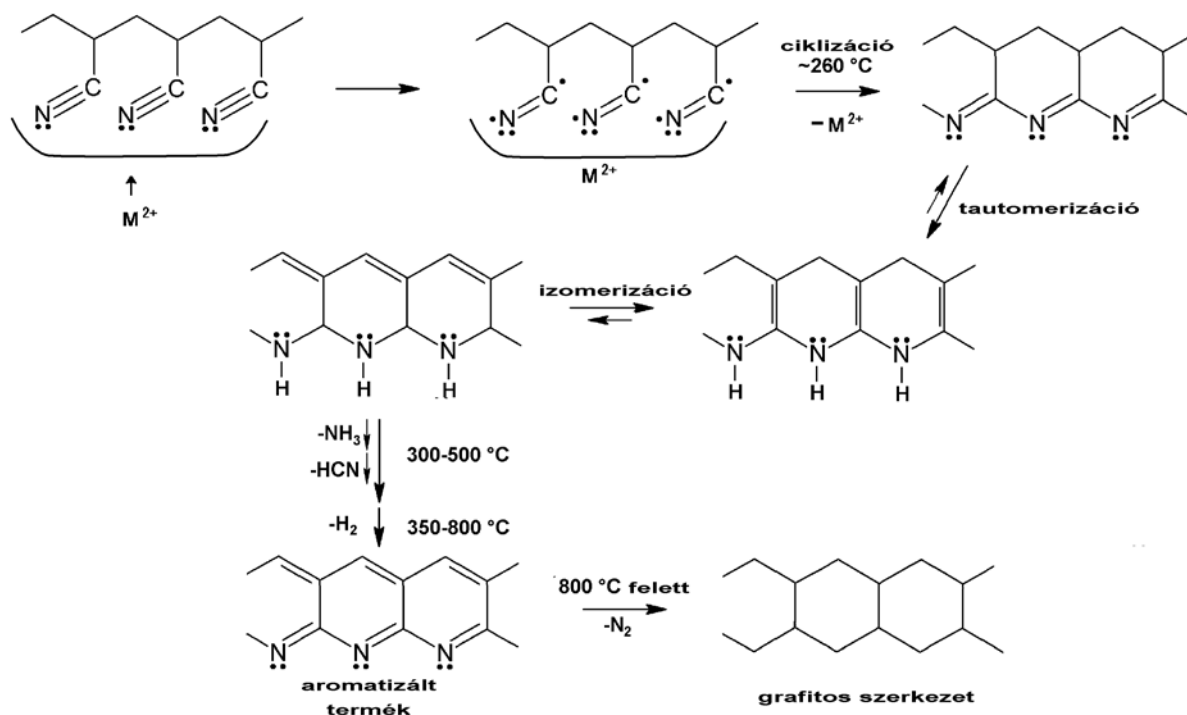
A piros vonalak a rétegvastagság leolvasását jelölik. A vastagság számításakor a mérési geometriát (mintatartó dőlésszöge) figyelembe vettük.

Mivel a hőbontást követően közel azonos rétegvastagság-értékeket kaptunk, feltételeztük, hogy az összesen felvitt szén mennyisége eredeti szándékunknak megfelelően megegyezett a különböző összetételű oldatok esetében, azaz az izzítás előtti rétegvastagságok különbsége a polimer láncok viselkedéséből adódott.

A hőkezelés során 200 és 600 °C között tapasztalható a legnagyobb vastagságcsökkenés (20. ábra), amit a PAN szerkezeti változása és bomlása okoz. 600 °C felett a rétegvastagság gyakorlatilag állandó fémmentes és a fémsó tartalmú bevonatok esetében is, mert ekkorra az átalakulást már a grafitizációs lépések határozzák meg.

5.3.2. A PAN bomlása

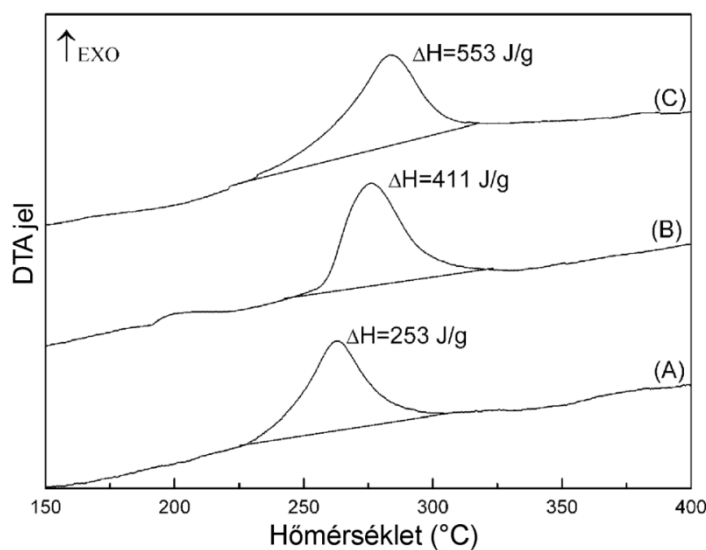
A PAN a szénláncokról leágazó $-C \equiv N$ csoportoknak köszönhetően kis szénvesztéssel, könnyen átalakítható, eredményként pedig nagy rendezettségű szén struktúra alakul ki.



21. ábra: A poli(akril-nitril) elszenesítése során bekövetkező átalakulások javasolt lépései

Első lépésben $\sim 280^\circ C$ körül gyűrűvé záródik a lánc (21. ábra). Megfelelő katalizátorok, mint például az átmeneti fémek jelenlétében ez a folyamat már alacsonyabb

hőmérsékleten is lejátszódik, nikkelt esetben 275 °C, kobalt esetében pedig 262 °C hőmérsékleten. A fémionok koordinációjának köszönhetően csökken a $C \equiv N$ kötés erőssége, így könnyebben kialakul az új szén–nitrogén kötés. A ciklizációs lépés hőmérsékletével együtt csökken a reakció során felszabaduló energia is (PAN: 559 J/g; PAN-Ni: 411 J/g; PAN-Co: 253 J/g) (22. ábra). Fémionok jelenlétében a koordináció miatt kisebb a ciklizáció előtti és utáni részecskék energiájának különbsége, továbbá a kölcsönhatás erőssége kobalt esetén nagyobb, amit az alacsonyabb ciklizációs hőmérséklet és a kisebb felszabaduló energia is mutat.

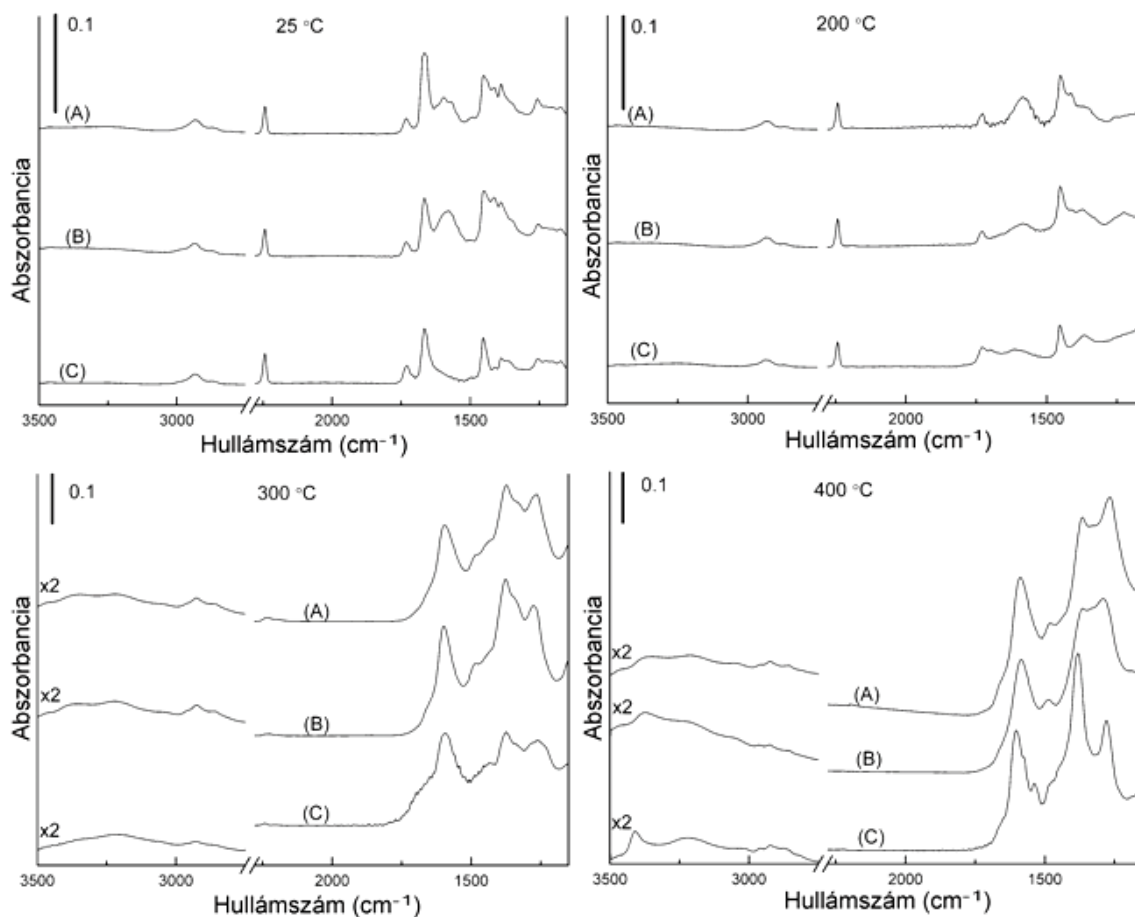


22. ábra: A ciklizáció során felszabaduló hő 0,2 g fémsó/g PAN kobalt- (A), a nikkelt- (B) tartalmú valamint a tiszta PAN (C) minták esetén

A ciklizáció során bekövetkező változások infravörös spektroszkópiával is nyomon követhetőek (23. ábra). A kiindulási polimer főbb csúcsai 2246 cm^{-1} , $2800\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ és 1450 cm^{-1} hullámszámnál találhatók, ezek a $C \equiv N$ és a $C\text{--}H$ vegyértékrezgésekre jellemzők. Emellett megjelenik a $C=O$ kötésre utaló csúcs 1680 cm^{-1} -nél, amely a rétegépítés során használt DMF oldószer maradványaira enged következtetni a polimer bevonatban. Ezt támasztja alá, hogy a csúcs 200 °C -on már nem detektálható (a DMF forráspontja ennél alacsonyabb, 153 °C). A fém-acetátokhoz rendelhető (1590 cm^{-1}) csúcs szintén megfigyelhető a spektrumban, majd $200\text{--}300 \text{ °C}$ között eltűnik a fémsók bomlása miatt. A ciklizáció miatt 300 °C -tól a 2246 cm^{-1} hullámszámú csúcs már nem látszik, és ezzel párhuzamosan három új csúcs jelenik meg (1270 cm^{-1} , 1373 cm^{-1} és 1598 cm^{-1}), melyek a $C\text{--}N$, $C=N$ és a $C=C$ kötésekhez rendelhetők. A $C=C$ kötések a ciklizált termék tautomerizációjával párhuzamosan alakulnak ki. A különböző szén–nitrogén kötések arányát jelentősen befolyásolja a

katalizátorok jelenléte (lásd 23. ábra, 400 °C panel). A C–N és a C=N kötések relatív intenzitása megfordul 400 °C-on fémionok jelenlétében, ugyanis ez esetben a tautomerizáció könnyebben végbemegy. Ezt támasztják alá a TG-MS-eredmények is. A mérések azt igazolták, hogy katalizátorok jelenlétében már 400 °C alatt jelentős az ammóniafejlődés, ami a tautomerizáció után játszódik le.

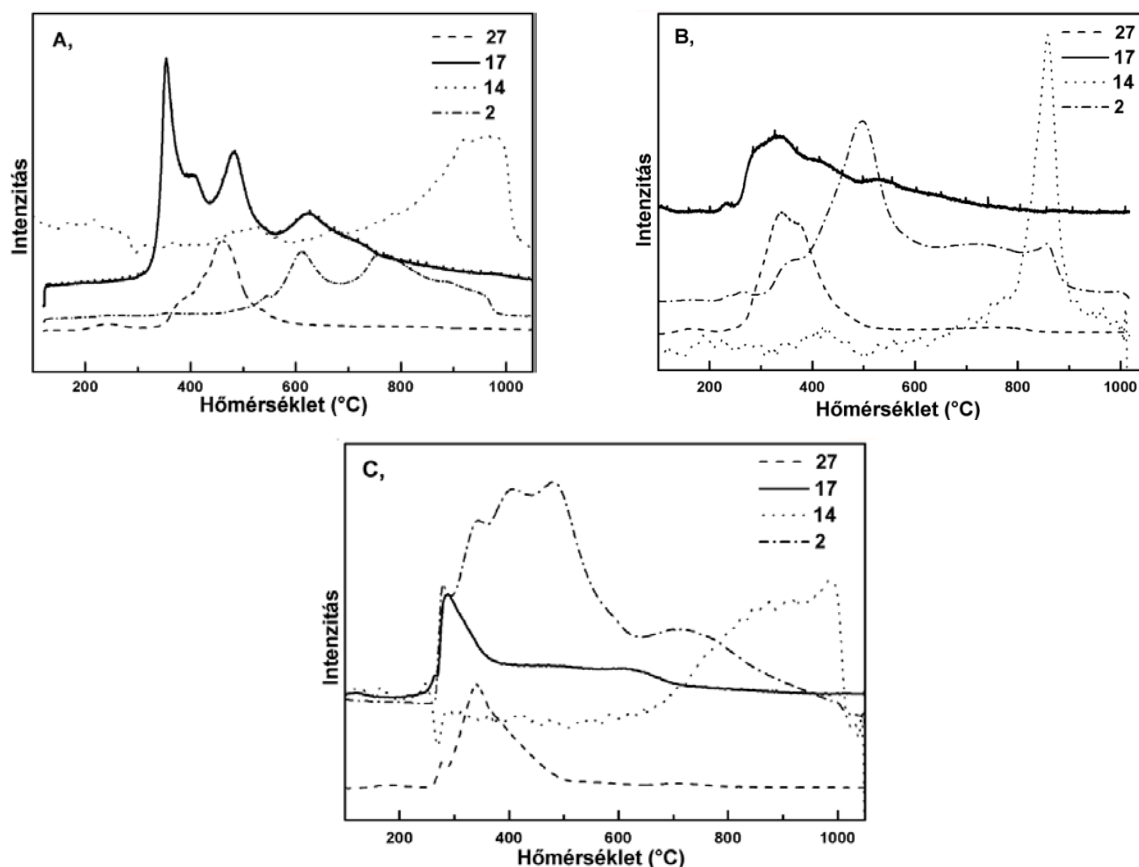
További változás látható a magasabb hullámszámtartományban 300 °C felett. Széles, a N–H kötés vegyértékrezgéshez rendelhető csúcsok figyelhetők meg 3000 cm⁻¹ fölött. A kiszélesedés a különböző kémiai környezettel, továbbá a részben aromatizálódott gyűrű és a kötésben levő hidrogén kölcsönhatásával magyarázható. A 400 °C-on megfigyelhető, 3500 cm⁻¹ alatt megjelenő élesebb csúcsok ezzel szemben inkább már a bomlás során keletkezett ammónia és hidrogén-cianid jelenlétére utalnak. Ez az azonosítás is összhangban van a TG-MS-eredményekkel.



23. ábra: A különböző hőmérsékleten izzított PAN-rétegek infravörös spektruma 0,2 g fém-só/g PAN nikkel (A), kobalt (B) jelenlétében és tiszta PAN (C) esetén

A gyűrűzáródást követően tautomerizáció és izomerizáció játszódik le, majd a hőmérséklet további emelésével elkezdődik a polimer bomlása. Különböző molekulák lépnek

ki a gyűrűs szerkezetből, miközben jelentősen nő a réteg fajlagos széntartalma, és lecsökken benne a hidrogén és a nitrogén mennyisége. A kisebb méretű molekulák közül ammónia, hidrogén, hidrogén-cianid és nitrogén, míg a nagyobb tömegszámúak közül piridinszármazékok és pirrol detektálhatóak a bomlás során keletkező gázelegyben [110]. Az általunk mért TG-MS-profilokban (24. ábra) csak a kis molekulatömegű bomlástermékek adtak intenzív csúcsokat, nagyobb molekulák csak igen kis mennyiségben keletkeztek.



24. ábra: A tiszta PAN (A) és a 0,2 g fém/só/g PAN koncentrációjú kobalt- (B) és nikkel- (C) tartalmú polimerek TG-MS profiljai. A különböző vonalfajták a hidrogén (2), nitrogén (14), ammónia (17) és a HCN (27) kilépő gázelegyben mért relatív koncentrációjának hőmérsékletfüggését mutatják.

A katalizátor minőségétől függően különböző módon változott a keletkező gázok mennyisége és megjelenésének hőmérséklete az izzítás során. A gyűrűzáródást követően először ammónia ($m/z=17$) és hidrogén-cianid ($m/z=27$) keletkezett. A katalizátortmentes polimer esetén a $m/z=17$ profilban három éles csúcs jelenik meg 294, 445 és 610 °C-nál. Az izomerizációt követően a lánc végén található $-NH_2$ -csoportok hidrogént vesznek fel, és NH_3 formájában távoznak a rétegből [103]. A folyamat több hőmérséklet-tartományban is lejátszódhat a gyűrűs szerkezet sérülése miatt. Ennek következtében újabb láncvégi $-NH_2$ -

csoportok keletkeznek, melyek hidrogén felvételével és a C-N kötés szakadásával ammóniává alakulnak, és további csúcsok jelennek meg a spektrumban. PAN-Ni esetén éles csúcs látható 286 °C-nál, a további csúcsok elmosódnak. A PAN-Co minta bontásakor szintén alacsonyabb hőmérsékleten, 280 °C körül jelenik meg az ammónia egy széles csúccsal. Az eltérés azzal magyarázható, hogy a katalizátor jelenlétében a gyűrűzáródás már alacsonyabb hőmérsékleten végbemegy, és a fémionhoz kapcsolódó láncvégi -NH₂-csoportok a fémkoordináció miatt már alacsonyabb hőmérsékleten, könnyebben ki tudnak lépni, a C-N kötés könnyebben felbontható. Mindkét fém jelenlétében megfigyelhető, hogy a bomlástermékeket tartalmazó gázelegyben a hidrogén mennyiségéhez képest csökken a keletkező ammónia mennyisége. Ennek oka, hogy magasabb hőmérsékleten a fém-hidrogén kölcsönhatás, és ennek következtében a hidrogénvesztés és az aromatizáció előtérbe kerülnek. Ezért a már meglevő és a lánc felnyílása miatt keletkező láncvégi nitrogéntartalmú csoportok már nem tudnak hidrogént felvenni, és így ammónia formájában távozni.

A hidrogén-cianid-molekulák képződése lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten kezdődik a katalizátorok jelenlétében. Fémionok nélkül a HCN 360 °C felett jelenik meg, és jelének intenzitása 480 °C-on éri el a maximumot. A nikkel- vagy kobalttartalmú rétegek esetében ugyanakkor már 270 °C-tól detektálható, és 340 °C-on legintenzívebb a képződése.

A poli(akril-nitril) rétegek karbonizációjának egyik legfontosabb része az aromatizáció, a hidrogénvesztés. Ebben a folyamatban szintén nagy jelentősége van az alkalmazott katalizátoroknak, melyek kölcsönhatása a hidrogénnel jelentős szerepet játszik a polimer átalakulásában. A hidrogénvesztés katalizátor nélkül is végbemegy. Méréseink során a tiszta polimer esetében 610 és 760 °C között keletkezett jelentős mennyiségű hidrogén. Katalizátorokat alkalmazva már lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten elkezdődik a dehidrogéneződés. Nikkel használata során már 278 °C-tól, kobalt jelenlétében pedig 310 °C-tól fejlődik hidrogén, és ezzel együtt megindul az aromatizáció is. 600 °C felett mindkét katalizátor esetében már csak minimális mennyiségben keletkezik hidrogén.

A réteg bomlása során utolsó lépésként elemi nitrogén lép ki. Ebből a szempontból is jelentős különbségek tapasztalhatóak a katalizátortartalmú és a tiszta polimer rétegek között, és a két fém viselkedése egymástól is nagyban eltér. Katalizátor nélkül 800 °C körül indul meg a nitrogénfejlődés. A TG-MS-profilban széles elnyúló csúcs ($m/z=14$) jelzi a folyamat lejátszódását, melynek maximuma 900 °C-nál található. Nikkel jelenlétében hasonló módon játszódik le a nitrogénvesztés, de a jel már 750 °C-tól detektálható. Az előző két esettől eltérően a kobalttartalmú polimer esetén éles csúcs látható a profilban, maximuma 860 °C körül található. 900 °C felett már alig van nitrogénfejlődés, míg a másik két esetben itt

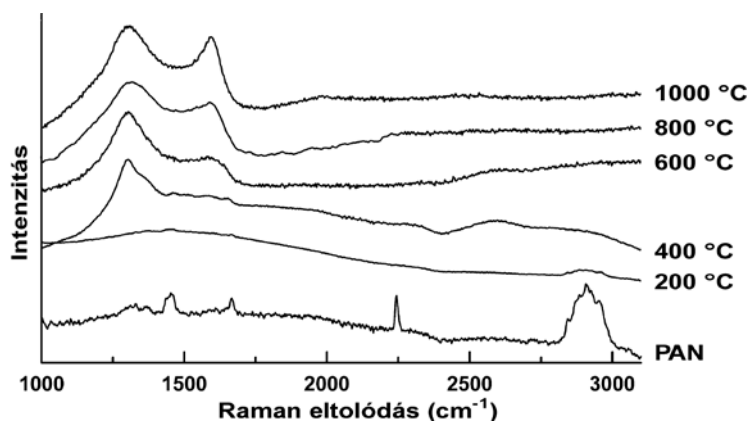
tapasztható a legjelentősebb mértékű gázképződés. A különbséget a kobalt-nitrogén kölcsönhatás okozza, illetve az, hogy ez a kölcsönhatás vélhetően erősebb, mint a nikkel-nitrogén. A fém-nitrogén kapcsolat következtében csökken a szén-nitrogén kötés erőssége és a heteroatomok könnyebben kilépnek a szerkezetből.

A nitrogén kilépését követően már nem változik a bevonat kémiai összetétele, csak a szerkezete. A szerkezeti változásokat szintén elősegíthetik az átmenetifém-katalizátorok, de jelen dolgozatban erre nem térünk ki, mivel a folyamatok az általunk vizsgált hőmérséklet-tartományon túl is zajlanak.

Természetesen a réteg karbonizációja során, a hőmérséklet emelésével változik a fém-acetátok összetétele is. Mindkét só esetében már 110-120 °C körül elkezdődik az átalakulás. Első lépésben kristályvízvesztés játszódik le, majd a vegyületek fém-karbonátokká alakulnak át. Ezt követően szén-dioxid-vesztéssel nikkel-, illetve kobalt-oxid keletkezik, előbbi 330 °C, utóbbi 370 °C körül. A polimer bomlása során keletkező hidrogén ezután redukálhatja az oxidokat, így a katalizátorok részben elemi fémmé alakulhatnak.

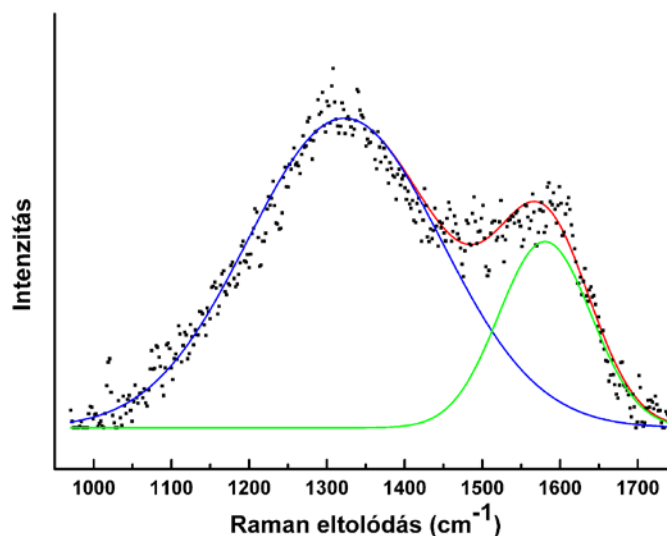
5.3.3. A szénrétegek szerkezete

A Raman-spektroszkópia igen elterjedten használt módszer a szénszerkezetek jellemzésére. A grafītszerű, kondenzált gyűrűs aromás rendszerek (pl. grafit, bizonyos amorfszenek, szén nanocsövek) Raman-spektrumában két jellemző sáv azonosítható. Az egyik az sp^2 hibridállapotú, a szabályos hatszöges szerkezetet kialakító szénatomoknak a síkban történő rezgéséhez, a másik pedig a fononoknak a rács sp^3 hibahelyein bekövetkező szóródásához rendelhető. Előbbi sávot „G sáv”-nak hívják, és maximuma a grafitban 1582 cm^{-1} -nél van, utóbbi pedig az ún. „D sáv”, melynek maximuma 1370 cm^{-1} körül található. Mindkét sáv pontos pozíciója és relatív intenzitása is függ a vizsgált szénforma szerkezetétől. A 25. ábra tiszta PAN-rétegek jellemző Raman-spektrumsorozatát mutatja különböző elszenesítési hőmérsékleteken, ahol látható, hogy a G és D sávok 600 °C-tól azonosíthatók egyértelműen.



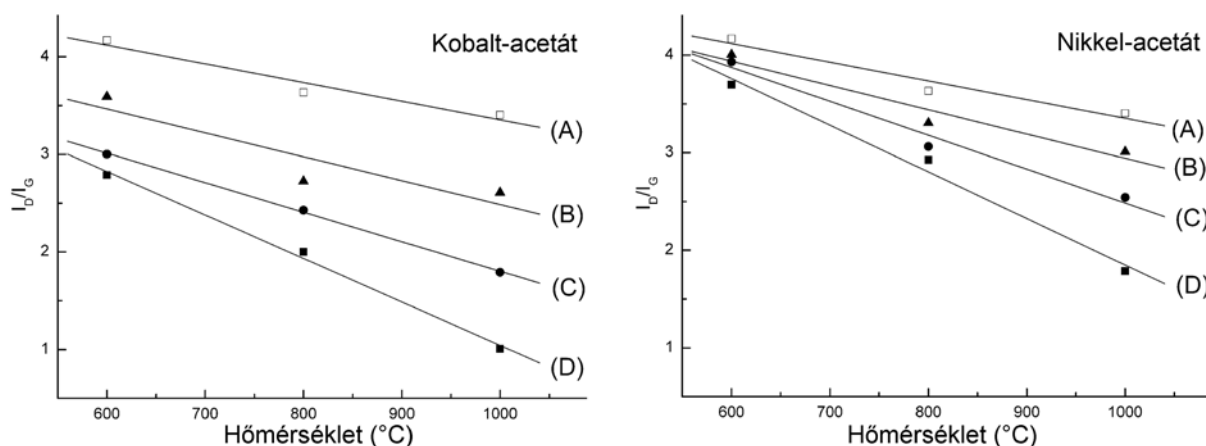
25. ábra: A katalizátortmentes PAN-rétegek Raman-spektruma különböző hőmérsékletű elszenesítések után

A szakirodalomban általánosan elfogadott módszer a grafitos szén rendezettségének kvantitatív jellemzésére a D és a G sáv intenzitásának hányadosa (I_D/I_G). Minél kisebb ez a szám, annál jobban grafitizált, kevesebb hibahelyet tartalmazó a minta [154]. Mivel a két sáv mintáinkban erősen átlapol, ezért intenzitásarányukat a 26. ábrán bemutatotthoz hasonló illesztésekkel határoztuk meg.



26. ábra: Egy jellemző példa elszenesített PAN-réteg Raman G (zöld) és D (kék) sávjának illesztésére

A különböző mennyiségű fémsót tartalmazó bevonatok intenzitásértékeinek arányát a 27. ábra szemlélteti. Látható, hogy mindkét fém esetében a só mennyiségének növelésével csökken az I_D/I_G érték, tehát nő a réteg rendezettsége. A kétfajta fém közül a kobalt bizonyult hatékonyabbnak, ugyanis ebben az esetben még nagyobb változás figyelhető meg az intenzitásarány értékében. Ez az eredmény is összhangban van a TG-MS-tapasztalatokkal.



27. ábra: Elszenesített PAN-rétegek Raman I_D/I_G értékek változása a fémtartalom függvényében: 0 g (A), 0,015 g (B), 0,05 g (C), 0,2 g (D) (fémsó/g PAN)

Ez a kvalitatív kép tovább pontosítható a Tuinstra–Koenig-egyenlet (12. egyenlet) alkalmazásával, ami kvantitatív kapcsolatot teremt a szénrétegben az L_a síkbéli fonon korrelációs úthossz (ami a gyakorlatban a grafitkrisztallitok méretét jelenti) és az I_G/I_D hányados közt [107] akkor, ha $L_a > 2$ nm.

$$L_a \approx C \times (I_G/I_D) \quad (12.)$$

ahol C a lézerre jellemző konstans.

Esetünkben a 12. egyenlet alkalmazását nehezítette, hogy bár a C konstans értéke a gerjesztési hullámhossztól függ, az irodalomban csakis $\lambda_{\text{exc}} = 515$ nm-re érvényes adat található ($C_{515 \text{ nm}} = 4,4$ nm). Az általunk használt 1064 nm-es gerjesztésre érvényes adat hiányában ezzel a C értékkel kalkulálva a mi mintáinkra számítható legnagyobb L_a érték 4,2 nm lenne, ami jó egyezést mutat Park és munkatársai munkájával, akik hasonló körülmények között, de 1000 °C-on vas jelenlétében karbonizált PAN-szálakra $4,1 \text{ nm} < L_a < 4,7 \text{ nm}$ becslést tettek. A 27. ábra és a 12. egyenlet összevetéséből tehát az következik, hogy kobalt vagy nikkal jelenlétében nagyobb mértékű rendezettség tud kialakulni a rétegekben (nagyobb méretű krisztallitok keletkeznek), mint a katalizátort nem tartalmazó bevonatok esetében, és ez a hatás kobalt jelenlétében erőteljesebb, mint a nikkelsók alkalmazásakor.

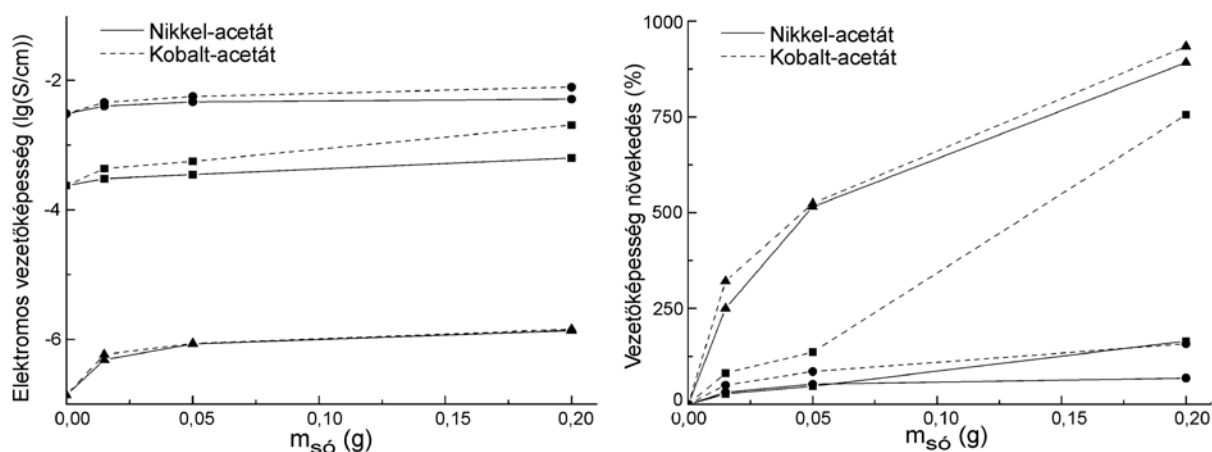
A grafitkrisztallitok méretét befolyásolhatja a gyűrűzáródást követő szerkezet felnyílása, melyet ammónia kilépése kísér. Mint korábban láttuk, fémek jelenlétében kevesebb ammónia keletkezik, tehát kevesebb a lánc felnyílása során kilépő molekula. Ezek szerint a fémek krisztallitnövelő hatásának lényege az, hogy jelenlétükben kevésbé sérül a már

kialakult ciklizált struktúra a további hőkezelés alatt, így könnyebben keletkezhetnek nagyobb méretű krisztallitok is.

A szerkezeti átalakulás során megváltozik a rétegek több fizikai tulajdonsága, így például az elektromos ellenállása is. Minél rendezettebb a réteg, annál kevesebb benne a hibahely, és annál kisebb az ellenállása. A különböző hőmérsékleteken elszenesített bevonatok elektromos vezetését, illetve annak változását fém jelenlétében a katalizátortmentes bevonatokhoz viszonyítva a 28. ábra mutatja. A katalizátorok szerkezeti rendezettségre gyakorolt hatása jól tükröződik az eredményekben. A rétegek elektromos vezetését mindkét fém jelenléte növelte.

Legnagyobb mértékű változás 600 °C-nál tapasztalható, ott, ahol a Raman-spektrumokban is először észlelhető a jellegzetes D és G sáv. A vezetőképesség növekedése a katalizátortartalmú rétegek korai dehidrogéneződése és aromatizációja miatt következik be. Az aromatizáció során kialakuló szerkezet delokalizált elektronrendszere miatt sokkal jobban vezet, mint prekursora, a ciklizálódott polimer.

800 °C-on jelentős vezetőképesség-javulás csak a kobalt esetében tapasztalható, ami jelzi, hogy ekkorra ott már nagyobb mennyiségű nitrogén távozott a rendszerből, és a helyén kialakul a stabil grafitos szerkezet. Nikkel esetében nagyobb, míg kobalt esetében kisebb az azonos mennyiségű katalizátort tartalmazó rétegek vezetésének különbsége 800 és 1000 °C között, mert ebben a hőmérséklet-tartományban már csak kevesebb nitrogén távozik a kobalttartalmú bevonatból.



28. ábra: A fémtartalom és a hőmérséklet hatása az elszenesített PAN-rétegek elektromos vezetésére: 600 °C (▲), 800 °C (■), 1000 °C (●). A vízszintes tengelyeken az 1 g PAN-hoz adagolt fémsó mennyiségét tüntettük fel.

Összefoglalva megállapítható [S1], hogy a kobalt és a nikkelt is elősegíti a poli(akril-nitril) bomlását és karbonizációját. A megfelelő acetát sók katalizátor prekursorokként alkalmazva nagyobb rendezettségű szénrétegek kialakítására alkalmasak. Mindkét fém képes koordinálódni a $C \equiv N$ csoport nitrogénatomjához, ezáltal elősegítve a ciklizációt. Fémek jelenlétében már viszonylag alacsony hőmérsékleten megkezdődik az aromatiszáció, és ezzel párhuzamosan háttérbe szorul az ammóniaképződés és a ciklizált termék ismételt felnyílása.

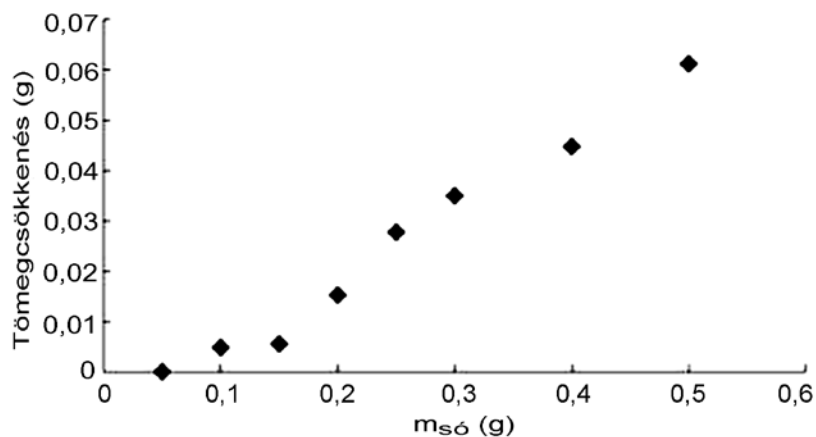
Míg a fém-hidrogén kölcsönhatás nikkelt esetében erősebb, és ezért már alacsonyabb hőmérsékleten megindul a hidrogén kilépése, addig a fém-nitrogén koordináció hatása kobalt esetében érvényesül jobban. A rendszer összetételétől függetlenül annál rendezettebb szerkezetű, nagyobb grafitkristallitokat tartalmazó bevonatot kapunk, minél magasabb hőmérsékleten végezzük az elszenesítést. Az általunk vizsgált minták közül összességében az 1000 °C-on karbonizált, 0,2 g Co-acetát/g PAN rendszerből volt a legrendezettebb szerkezetű bevonat készíthető.

5.3.4. Szén nanocső tartalmú amorfszén-rétegek

Az előző fejezetben leírtak alapján látható, hogy a rendezettség mértéke nő a PAN-oldathoz adott fémsó mennyiségével. Sajnos ezzel párhuzamosan nő a spin coating eljárásához használható polimer oldat viszkozitása is, ami viszont a bevonási eljárás szempontjából kedvezőtlen: túl nagy viszkozitású oldatot nem lehet cseppenteni, a mégis feljutó folyadék pedig nem tud szétterülni a hordozón. Ebből következik, hogy ha tovább szeretnénk növelni spin coatinggal készített, majd elszenesített szénrétegünk szerkezeti rendezettségét, akkor új, a viszkozitást kevésbé befolyásoló adalékot kell keresnünk. A szén nanocsövekről köztudott, hogy általában kedvezően befolyásolják a karbonizáció során a grafitkristallitok képződését. Ezért a továbbiakban többfalú szén nanocsövek adagolásával változtattuk a rétegek szerkezetét.

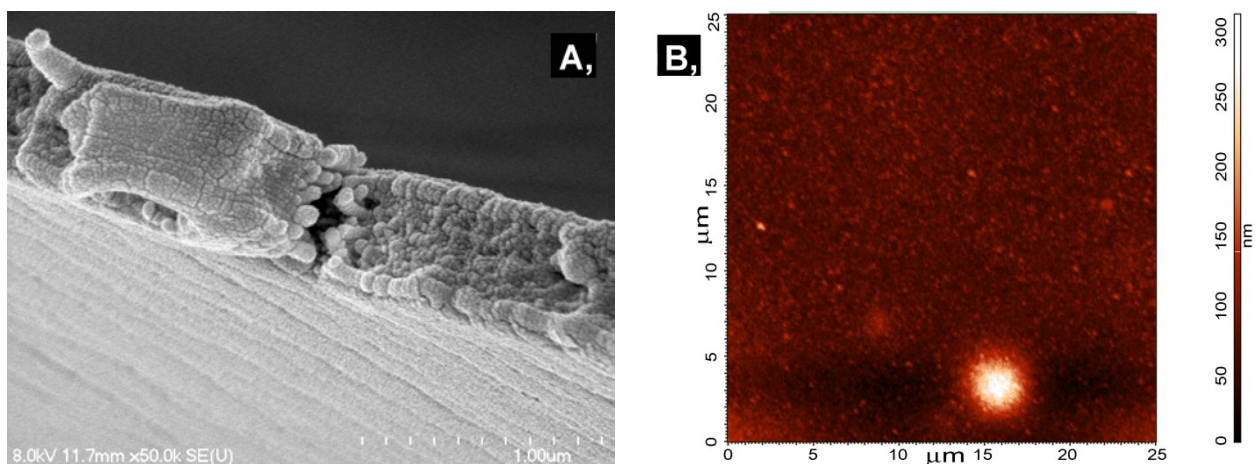
A szén nanocsövek és a kobalt-acetát együttes alkalmazása során problémák adódtak a nanocső-szuszpenzió stabilitásával: a bevonáshoz használt polimer oldat készítésének első lépésében adagolt szén nanocsövek nagyon érzékenyek bizonyultak az átmenetifém-koncentrációra. A szuszpendált MWCNT-k fémionok jelenlétében aggregátumokat képeztek és kiüledtek. Ezzel párhuzamosan a beadagolt só mennyiségével egyenes arányban növekvő tömegű fémsó is távozott az oldószerből, amint ezt kobalt-acetátra a 29. ábra is szemlélteti. Ennél a mérésnél az oldószer térfogata 50 ml, a szén nanocsövek mennyisége pedig minden esetben 50 mg volt. A sózás után 0,45 μm -es poli(tetrafluor-etilén) membránszűrőn szűrtük a

nanocső-szuszpenziót, majd az oldatban maradt fémionok mennyiségét spektrofotometriás úton határoztuk meg. A fémvesztést végül úgy sikerült elhárítanunk, hogy a szén nanocső szuszpenzióba először a polimert oldottuk be, és csak ezt követően adtuk hozzá a fém-sót. Ekkor a szén nanocsővek nem képeztek aggregátumot, aminek egyik valószínűsíthető oka a polimerláncok nanocső-stabilizáló hatása, másik pedig a fémionok koordinációja a polimer nitrogénjeihez, ami meggátolta az aggregációért felelős kobalt-szén nanocső kölcsönhatás kialakulását. Az így készített oldatokból a fent ismertetett módszerrel nem tudtunk fémionvesztést kimutatni, ezért a továbbiakban a rétegépítési kísérletekben mindig ezeket használtuk. A kobalt-acetát/PAN tömegarány a korábbiakban legjobbnak talált 0,2 g fém-só/1 g PAN volt.



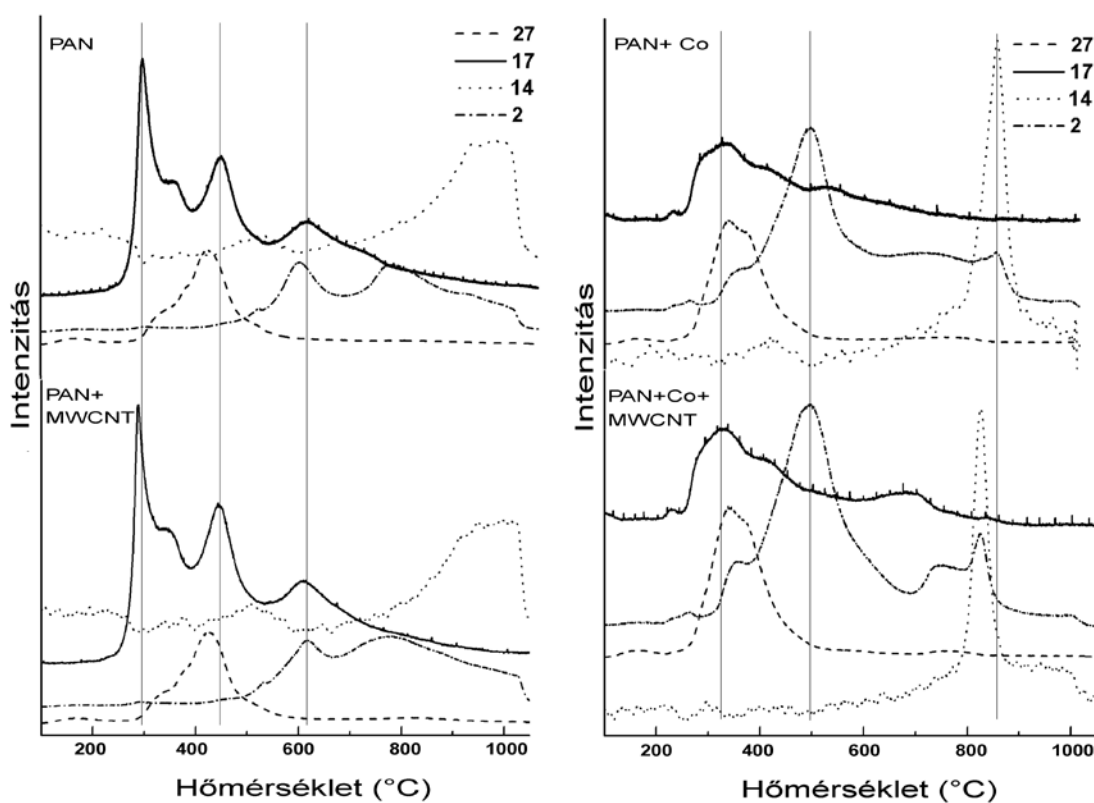
29. ábra: A hibás sorrendben összeért MWCNT + kobalt-acetát + PAN rendszer kobaltvesztése a névleges fém-sótartalom függvényében, állandó MWCNT- és PAN-mennyiség mellett

A spin coating eljárással készült rétegeket 1000 °C-on nitrogénatmoszférában izzítottuk. A bevonatok vastagságát nem befolyásolta a szén nanocsővek jelenléte sem a kiindulási, sem az izzított rétegek esetén, az a 19. ábrán bemutatott módon alakult. Az elszenesített felület egyenletes, az atomerő-mikroszkópiás felvételen (30. ábra) nem látható síkból kiálló szén nanocső. A keresztmetszeti pásztázó elektronmikroszkópiás képen megfigyelhető néhány vastagabb szál, melynek átmérője jóval meghaladja a többfalú szén nanocsőekét. Ezek a szálak vélhetően karbonizált polimerrel bevont nanocsővek, melyek jól beágyazódtak a rétegbe, és csak az izzítás előtti hibahelyek környékén figyelhetők meg. Összességében elmondható, hogy a szén nanocsővek homogén eloszlásban, jól beágyazódva helyezkednek el a spin coatinggal előállított szénrétegben.



30. ábra: Kobalt-acetátot és szén nanocsöveket is tartalmazó PAN-réteg elszenesítésével kapható bevonat pásztázó elektronmikroszkópiás (A) és atomerő-mikroszkópiás (B) felvételei

A TG-MS-vizsgálatok (31. ábra) csak kobalt jelenlétében igazolták a szén nanocsövek karbonizációra gyakorolt kedvező hatását.



31. ábra: Többfalú szén nanocsövek hatása a PAN elszenesítésére: TG-MS-profilok

Továbbá – a fémekkel ellentétben – a nanocsövek hatása csak az elszenesítési folyamat végén, a végső grafítos szerkezet kialakulásánál mérhető. A tiszta és a

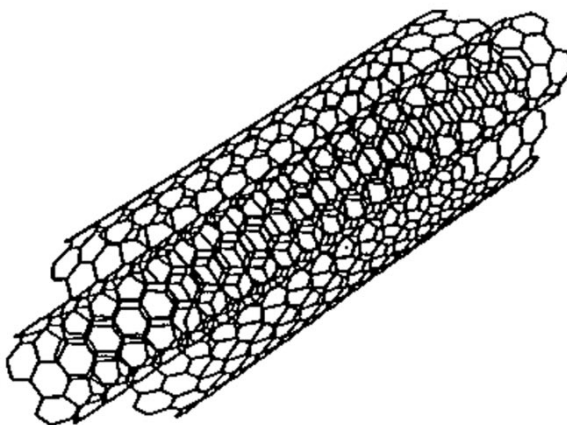
nanocsőtartalmú polimer bomlása egészen 600 °C-ig közel egyformán játszódik le, kis eltérés csak a hidrogén kilépésénél tapasztalható. Ez a folyamat a tiszta PAN esetében 25 °C-kal korábban megindul, de mindkét esetben azonos hőmérsékletfüggéssel zajlik. A különböző tömegszámhoz tartozó TG-MS-profilok lefutása egyforma, és nincs eltérés a keletkező gázok mennyiségének arányaiban sem. Figyelemre méltó azonban, hogy ha a kiindulási minták kobaltot is tartalmaznak, akkor már nagyobb eltérés tapasztalható a szén nanocső jelenlétében. Ez elsősorban a nitrogén kilépésében jelentkezik, amit a nitrogén TG-MS profilja bizonyít: a szén nanocsőveket is tartalmazó mintákban a profil 34 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten – 859 °C helyett már 825 °C-on – eléri a maximumot (ld. 31. ábra alsó két panel).

További különbség volt tapasztalható a rétegek elektromos ellenállásában is. Az 1000 °C-on izzított tiszta polimer bevonat esetén $492 \text{ } \Omega/\text{cm}$, míg a kobalt és MWCNT együttes jelenlétében csak $47 \text{ } \Omega/\text{cm}$ ellenállást mértünk. Amennyiben csak fém, vagy csak szén nanocső volt a bevonatban, nem tapasztaltunk ekkora eltérést: az ellenállás 470, illetve $86 \text{ } \Omega/\text{cm}$ volt. Megállapítható tehát, hogy bár a jó elektromos vezetőképességért alapvetően a korábban már diszkutált fém katalitikus hatás a felelős, szén nanocsővek adagolásával az elszenesített PAN-rétegek elektromos vezetőképessége még megduplázható anélkül, hogy az szuszpenzió spin coatingos felhordhatósága romlana.

A szén nanocsővek kedvező hatásának magyarázatára több feltételezéssel is élhetünk. Mivel a többfalú szén nanocsővek jó elektromos vezetők, esetleg vezető csatornákat képezhetnek a rétegen belül, ezzel csökkentve le annak ellenállását. Ez azért nem valószínű, mert az irodalomból ismert, hogy az általunk használtakhoz hasonló MWCNT-k perkolációs határa polimer kompozitokban az általunk alkalmazott mennyiségnél nagyobb, azaz a mi rendszerünkben nincs elég nanocső a folyamatos vezetőhálózat kiépítéséhez. Megtörténhetne az is, hogy az egyenletesen eloszlott szén nanocsővek termikus bomlása során keletkező szabályos, grafitos szerkezetű falmaradványok javítják az elszenesített réteg vezetőképességét. Ez a hipotézis annak az irodalmi ténynek az alapján zárható ki, hogy 1000 °C-on inert atmoszférában a szén nanocsővek igen stabilak. Ezen a hőmérsékleten még egyáltalán nem bomlanak el, sőt szerkezetük ilyenkor csak tökéletesedik a falak sp^3 hibahelyeinek grafitizálódásával [155].

Véleményünk szerint [S2] a MWCNT + Co szinergikus szerkezetjavító hatás alapja az, hogy a többfalú szén nanocsővek hatszöges gyűrűs falai (32. ábra) templátként szolgálhatnak a grafitkrisztallitok kialakulásához. Kobalt jelenlétében a fémmel kölcsönhatásba kerülő PAN-nitrogének könnyebben lépnek ki a polimerből (ld. fent), ami ebben a reaktív állapotában engedelmeskedik a jelen levő MWCNT-falak, mint templátok

irányító hatásának, és így nagyobb arányban alakulnak ki az elektromosan jól vezető grafitos domének az elszenesített szerkezetben.



32. ábra: Többfalú szén nanocső falának részlete, melyen a hatszöges gyűrűs szerkezet megfigyelhető

5.4. Nanostrukturált rétegek kialakítása

5.4.1. Spin coating eljárás

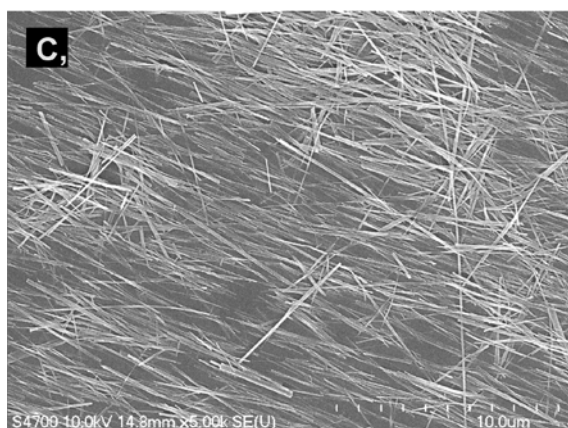
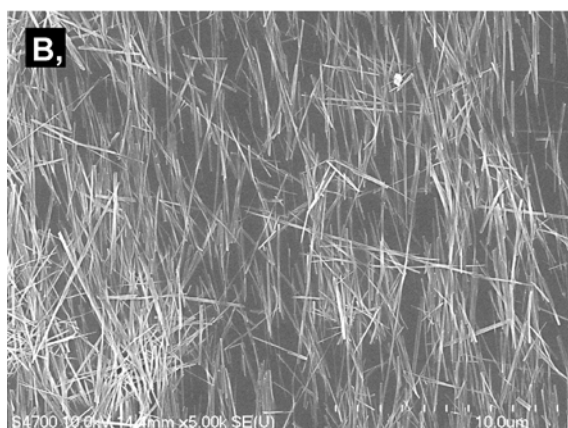
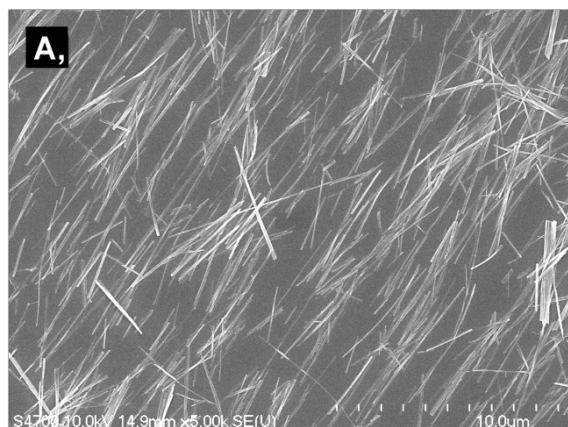
A spin coating gyors és egyszerű eljárás vékonyrétegek készítésére. A réteg paraméterei elvileg jól szabályozhatók a kísérleti paraméterekkel, mint például a fordulatszámmal vagy a felvitt anyag mennyiségével. Az irodalomban a spin coatingot általában oldott anyagok vagy izotróp részecskékből álló szolok felhordására használják, olyan erősen anizotróp anyagokra, mint az általunk vizsgált titanátalapú nanoszálak vagy a szén nanocsövek, nem. Doktori munkám kezdetekor a titanát nanoszálak spin coating felhordhatóságáról semmilyen irodalmi forrás nem volt még elérhető, ezért nekünk kellett megvizsgálnunk, hogy mennyire kompatibilis ez a rétegépítési módszer az egydimenziós nanorészecskékkal, illetve hogy mennyire alkalmas 1D nanorészecskékből álló többrétegű kompozit bevonatok kialakítására.

A 36. oldalon (4.2.4. fejezet) részletezett módon elvégzett spin coating kísérleteink igazolták, hogy mind a cseppszám (33. ábra), mind pedig a fordulatszám (34. ábra) jelentős hatással van a keletkező réteg tulajdonságaira. A felhordott TiONW-szuszpenzió mennyiségének növelésével nőtt a hordozó borítottsága (azaz az egységnyi felületre jutó nanorészecskék mennyisége), és a centrifugális erőnek köszönhetően nagyfokú sugárirányú rendezettség volt tapasztalható a rétegen belül.

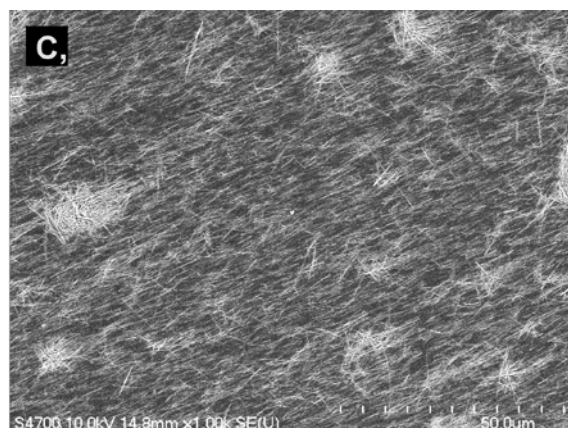
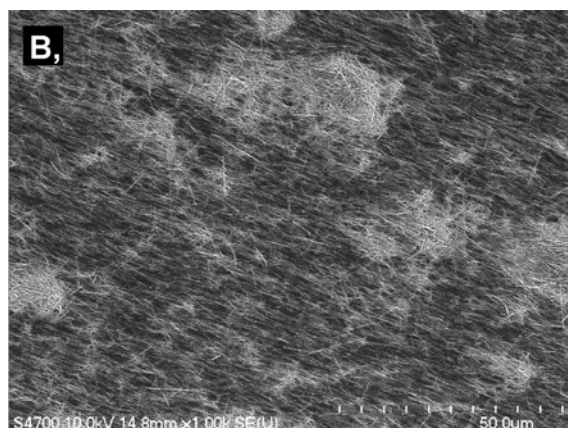
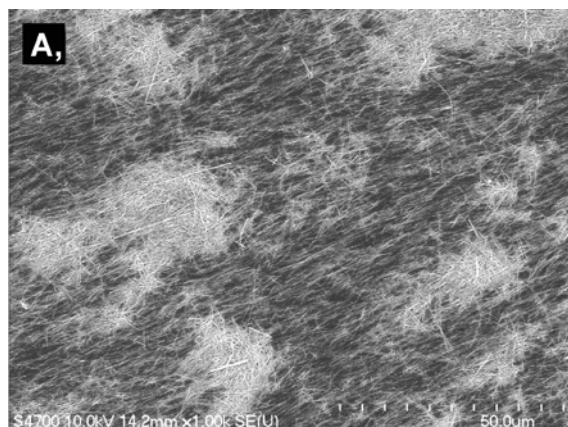
Eltérés csak néhány góc esetén figyelhető meg, melyek a sugáriránnyal merőlegesen elhelyezkedő szálak környezetében alakulnak ki, és kevésbé egyenletessé, foltossá teszik a keletkező réteget. A göcök kialakulásának pontos oka a jelen doktori értekezés keretein túlmutató numerikus szimulációkkal lenne egzaktul felderíthető. Feltételezhetjük, hogy a gócképződésben a hordozó felületi egyenetlenségeinek, a terülő nanoszálak méreteloszlásának és a nanoszál szol töménységének és homogenitásának is szerepe van. Kísérleteinkkel annyit megállapítottunk, hogy a fordulatszám emelésével a göcök mennyisége és mérete egyaránt csökken. Ez egyrészt azzal magyarázható, hogy a magas fordulatszámokon a göcokra ható erő nagyobb, ezért kisebb valószínűséggel tudnak a szubsztráton tartósan megtapadni. Másrészt a centrifugális erő megnövekedése miatt összességében is csak kevesebb részecske tud a felületen maradni, így a magasabb fordulatszámon készített rétegek lényegesen kisebb borítottságúak (35. ábra).

Megállapítottuk tehát, hogy a spin coating eljárással készített titanát nanoszálrétegek jellemzően sugárirányban orientált nanoszálakból állnak. A felhordási fordulatszám csak egy

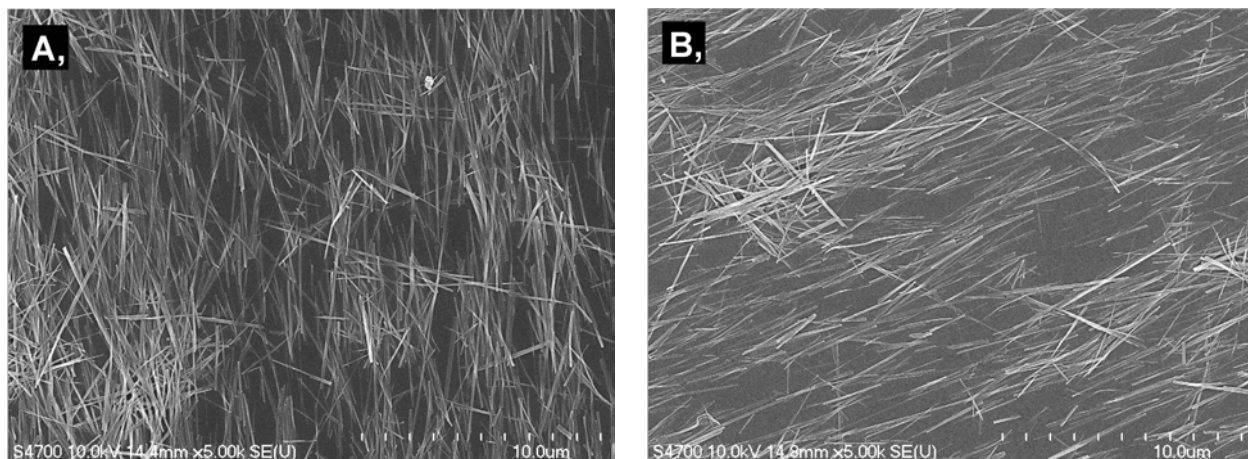
bizonyos határig növelhető a borítottság csökkenése nélkül. Ezek alapján a továbbiakban 140 rps sebességet használtunk a titánátbevonatok felhordására.



33. ábra: Spin coating eljárással felhordott titánát nanoszálrétegek morfológiájának SEM-vizsgálata: a réteg szerkezetének változása a csepszám növelésével 30 (A), 60 (B) és 90 (C) csepp esetén



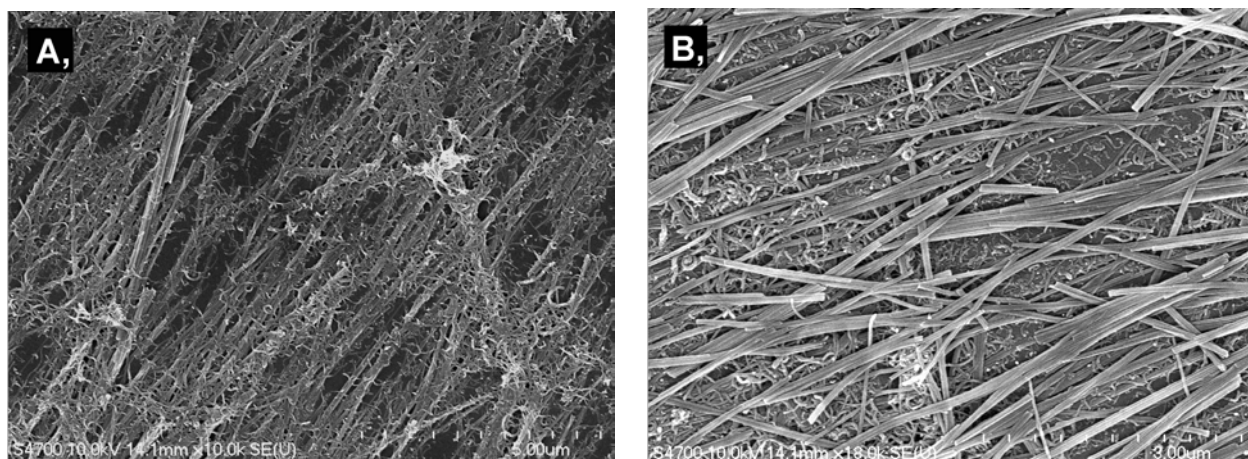
34. ábra: Spin coating eljárással felhordott titánát nanoszálrétegek morfológiájának SEM-vizsgálata: a réteg szerkezetének változása a fordulatszám növelésével 80 (A), 140 (B) és 200 (C) rps esetén



35. ábra: Spin coating eljárással felhordott titanát nanoszálrétegek morfológiájának SEM-vizsgálata: a borítottság alakulása 140 (A) és 200 (B) rps felhordási sebesség esetén

További rendeződés figyelhető meg, amennyiben a titanát réteget szén nanocsövekkel borítjuk be. A nanocsövek elrendeződését befolyásolják a göcök és a radiálistól különbözően orientált titanát nanoszálak jelenléte is. A 36. ábra szemlélteti, hogy a második lépésben felvitt MWCNT-k felhalmozódnak a keresztben elhelyezkedő szálak mentén, míg a sugáriránnyal párhuzamos titanát nanoszálakon csak kevés szén nanocső marad a spin coating után. A folyamat során összességében tovább nő a felület érdessége és egyenetlensége. A titanát nanoszálakkal ellentétben a szén nanocsövek saját sugárirányú, párhuzamos rendeződése nem tapasztalható a csövek kisebb mérete és nagyobb rugalmassága miatt.

A második titanát nanoszálréteg az elsőhöz hasonlóan viselkedik (36. ábra). A szálak jelentős része egymással párhuzamos, és a centrifugális erő miatt sugárirányba rendezett. Néhány ettől eltérő elhelyezkedésű szál szintén látható, melyek közelében kisebb szálfelhalmozódás (újabb göcképződés) is előfordul. A középső, MWCNT-réteg a felső titanát nanoszálréteg elhelyezkedését a részecskék méretkülönbsége miatt csak kevésbé befolyásolja.



36. ábra: A TiONW–MWCNT (A) és a TiONW–MWCNT–TiONW (B) kompozit rétegek jellemző SEM-felvételei

Összességében megállapítható, hogy a spin coating eljárás nem optimális a titánát nanoszálak, illetve más hasonló 1D morfológiájú nanorészecskék szuszpenziójából kiindulva bevonatok előállítására, mivel a rosszul kontrollálható gócképződési folyamat nehezíti a homogén rétegek készítését. Ugyanakkor a spin coating technika fontos előnye, hogy az anizotróp nanorészecskékből képes anizotróp (sugárirányba rendezett) vékonyréteget előállítani gyors, olcsó és robusztus módszerrel. Más kísérleti technikák ezt vagy a részecskék előállítási lépésében (pl. anódosan oxidált titán nanoszálak), vagy a spin-coatingnél sokkal érzékenyebb posztszintetikus módszerekkel (pl. elektrosztatikus vagy mágneses rendezés, Langmuir–Blodgett-filmtechnika stb.) képesek csak biztosítani, ami az orientált réteg előállítási költségeit megnövelheti. Jelen munkában az inhomogén anizotrop rétegek helyett inkább homogén, random orientációjú komplex bevonatokat kívántunk készíteni, ezért a továbbiakban nem a spin coating módszert használtuk.

5.4.2. Dip coating eljárás

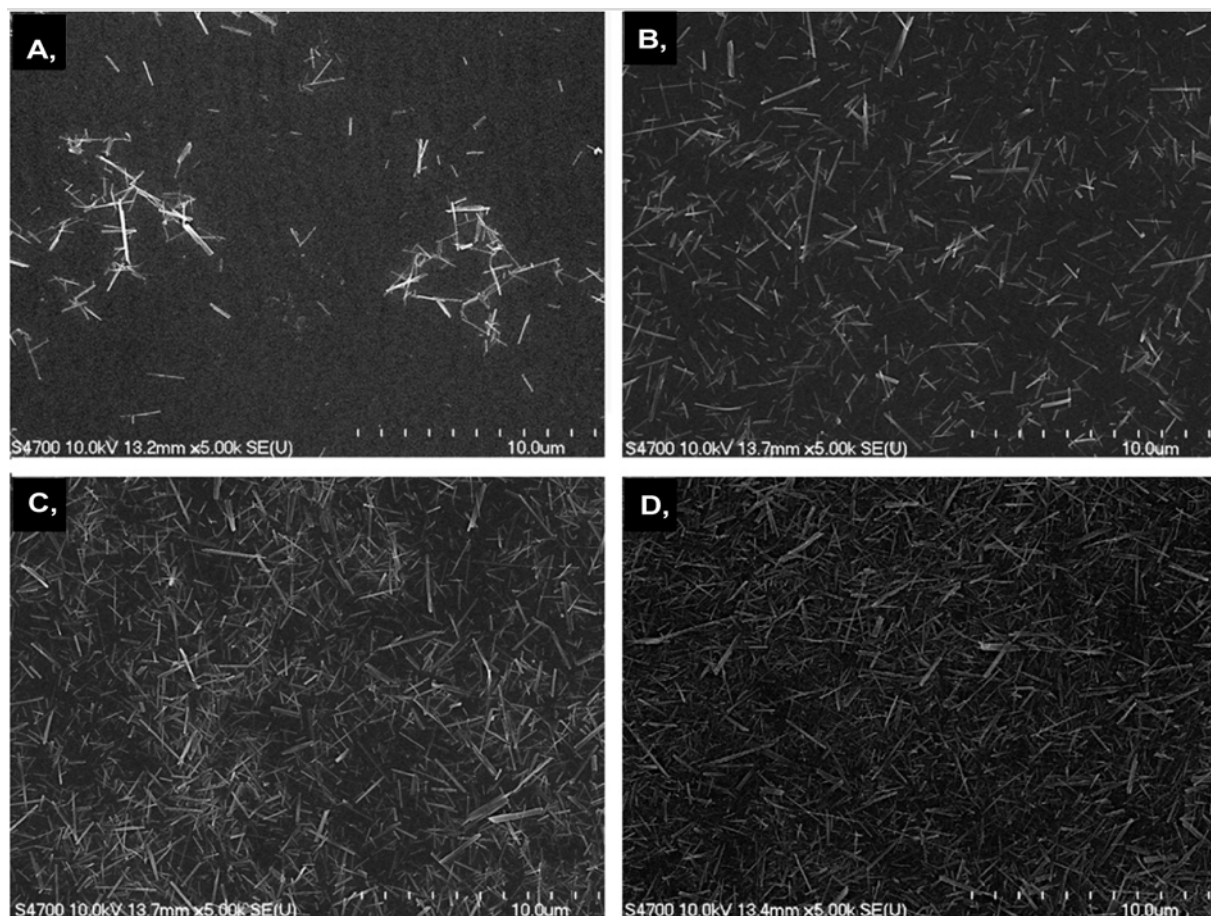
5.4.2.1. Titanát nanoszálrétegek

A dip coating eljárást igen széles körben alkalmazzák rétegépítésre. Nyersanyagként használhatunk különböző összetételű oldatokat és szuszpenziókat, melyek nedvesítik a célfelületet. A végső bevonat tulajdonságait a szubsztrát és a felvitt részecskék saját tulajdonságai alapvetően meghatározzák, de a kész réteg jellemzői a bemártások számával, időtartamával és egyéb segédanyagok alkalmazásával még finomhangolhatók. A bemártás idejének növelésével például több idő jut a szubsztrát – nanoszál-szuszenzió rendszerben az

adszorpciós egyensúly beállítására, ezáltal a további bemártások során már csak kisebb mértékben változik meg a korábban felvitt réteg szerkezete. A bemártások számának növelésével újabb és újabb rétegek vihetők fel a korábbiakra, így szabályozható a borítottság és a rétegvastagság. A szubsztrát és a nanorészecskék között kialakuló kölcsönhatás erőssége a felület módosításával változtatható meg: minél erősebb kölcsönhatás alakul ki, annál nagyobb lesz a borítottság (ha a többi paraméter változatlan).

Munkánk során titanát nanoszálrétegek kialakulását vizsgáltuk, különös tekintettel a nagyon alacsony, de mégis előre tervezhető borítottságú bevonatok készítéséhez szükséges műveleti paraméterek megkeresésére. Változtattuk a bemártások számát és időtartamát, továbbá két felületaktív anyagot, a negatív töltésű SDBS-t és pozitív töltésű PDDA-t is használtunk. A rétegépítés során állandó értéken tartottuk a bemártási és a kihúzási sebességet, és mindig ugyanúgy tisztítottuk és módosítottuk a hordozó felületét. A teljes paraméterter feltérképezését háromszintű, három paraméteres teljes faktoriális kísérleti tervvel végeztük, melynek részletei az 1. táblázatban láthatók.

A kész rétegek borítottságát SEM-felvételek alapján értékeltük ki kvantitatívan. Minden mintát arany-palládium réteggel vontunk be a jobb vizsgálhatóság érdekében. A képeket azonos nagyításon (5000 x), azonos gyorsító feszültséggel (10 kV) készítettük. A 37. ábra négy jellegzetesen különböző borítottságú réteg SEM-képét mutatja.



37. ábra: Titanát nanoszálbevonatok SEM-vizsgálata. A morfológia alakulása alacsony (A), közepesen alacsony (B), közepesen nagy (C) és nagy (D) borítottság esetén.

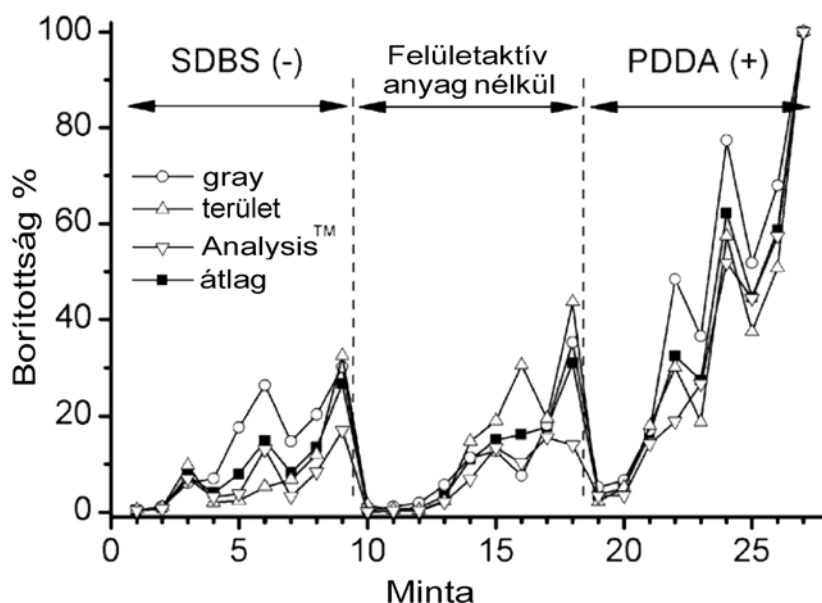
A SEM-felvételek értékelését nehezítette, hogy a random orientációjú 1D részecskékből valójában már nagyon kevés is elég egy viszonylag nagy felületrész hálós betakarásához, így a borítottság fogalmát nehéz pontosan definiálni és számolni. Végül a felvételeket három különböző képelemző módszerrel értékeltük. Az első esetben („gray”) egy hagyományos képszerkesztő program segítségével határoztuk meg a fekete és a fehér pixelek összegének arányát grayscale módban, előre beállított kontraszt és élesség mellett. A „terület” jelzésű értékelés esetében a nanoszálak által hálósan beborított területnek a teljes területhez viszonyított arányát az Image Java program segítségével számoltunk. Hasonló becslést végeztünk a harmadik esetben is a kereskedelmi forgalmú, mikroszkópos felvételek elemzésére tervezett AnalysisTM program alkalmazásával. A 27-es számú minta borítottságát önkényesen 100%-nak tekintettük, majd a többi eredményt az erre kapott értékekkel vetettük össze. Minden réteg esetén három különböző ponton készült felvételt analizáltunk, és a kapott eredmények átlagával dolgoztunk tovább, melyeket az 1. táblázat ismertet. A 38. ábra szemlélteti az eltérő kísérleti paraméterek mellett kapott százalékos borítottságadatokat. Mivel

mindhárom módszerrel számolt értékek lefutása közel azonos, ezért a továbbiakban csak átlagukkal, mint saját magunk által definiált jelzőszámmal számoltunk.

A huszonhét kísérlet három részre volt osztható a felhasznált felületaktív anyag alapján. Negatív töltésű SDBS mellett, valamint a felületaktív anyagot nem tartalmazó minták esetén a borítottság alacsony, míg a pozitív töltéssel rendelkező PDDA jelenlétében lényegesen nagyobb. Az azonos kísérleti paraméterekkel készült bevonatok átlagos borítottsági értékeit átlagolva megfigyelhető, hogy a nanoszálborítottság értéke lineárisan változik a bemártások számával és a bemártás idejével. A bemártási idő vs. bemártás szám görbék eltérő meredekségéből azonban arra következtethetünk, hogy a két paraméter nem teljesen független egymástól. Minél hosszabb a bemártás ideje, annál nagyobb borítottságnövekedés érhető el a bemártások számának növelésével.

Minta	t _{bemártás} (s)	N _{bemártás} (db)	Felületaktív anyag	Gray	Terület	Analysis TM	Átlag
1	10	1	SDBS	0,34	0,55	0,30	0,39
2	60	1	SDBS	1,15	1,03	0,6	0,94
3	600	1	SDBS	6,06	9,73	7,00	7,597
4	10	5	SDBS	7,01	1,99	3,18	4,060
5	60	5	SDBS	17,64	2,35	3,85	7,947
6	600	5	SDBS	26,29	5,27	13,04	14,867
7	10	10	SDBS	14,73	6,76	3,29	8,260
8	60	10	SDBS	20,31	11,98	8,34	13,543
9	600	10	SDBS	30,20	32,52	16,97	26,563
10	10	1	-	0,38	1,48	0,11	0,657
11	60	1	-	1,14	1,45	0,22	0,603
12	600	1	-	1,97	0,42	0,24	0,877
13	10	5	-	5,73	2,26	2,08	3,357
14	60	5	-	11,37	14,71	6,87	10,983
15	600	5	-	12,62	19,05	13,44	15,037
16	10	10	-	7,56	30,55	10,26	16,123
17	60	10	-	18,16	19,50	15,55	17,737
18	600	10	-	35,27	43,61	13,97	30,951
19	10	1	PDDA	5,23	2,23	3,37	3,610
20	60	1	PDDA	6,68	5,17	3,44	5,097
21	600	1	PDDA	17,11	18,00	14,16	16,423
22	10	5	PDDA	48,34	30,04	18,87	32,417
23	60	5	PDDA	36,57	18,79	26,63	27,330
24	600	5	PDDA	77,39	57,34	51,72	62,150
25	10	10	PDDA	51,77	37,45	44,37	44,530
26	60	10	PDDA	67,92	50,74	57,38	58,680
27	600	10	PDDA	100,00	100,00	100,00	100,000

1. táblázat: Dip coating eljárással, különböző üzemi paraméterekkel készült bevonatok becsült borítottságértékei



38. ábra Titanát nanoszálborítottság változása a kísérleti paraméterek függvényében üveghordozón

Az eddig tapasztaltak összegzéséhez kerestünk egy egyszerű kétváltozós lineáris modellt, mellyel kielégítően leírható a különböző paraméterek (a bemártások száma: $N_{\text{bemártás}}$ (db) és a bemártás ideje: $t_{\text{bemártás}}$ (s)) hatása a titanát nanoszálak Θ borítottságára.

$$\Theta = a + b \times N_{\text{bemártás}} + c \times t_{\text{bemártás}} \quad (13.)$$

A három adatsorra külön-külön illesztett paramétereket a 2. táblázat tartalmazza a megfelelő lineáris regressziós együtthatókkal együtt.

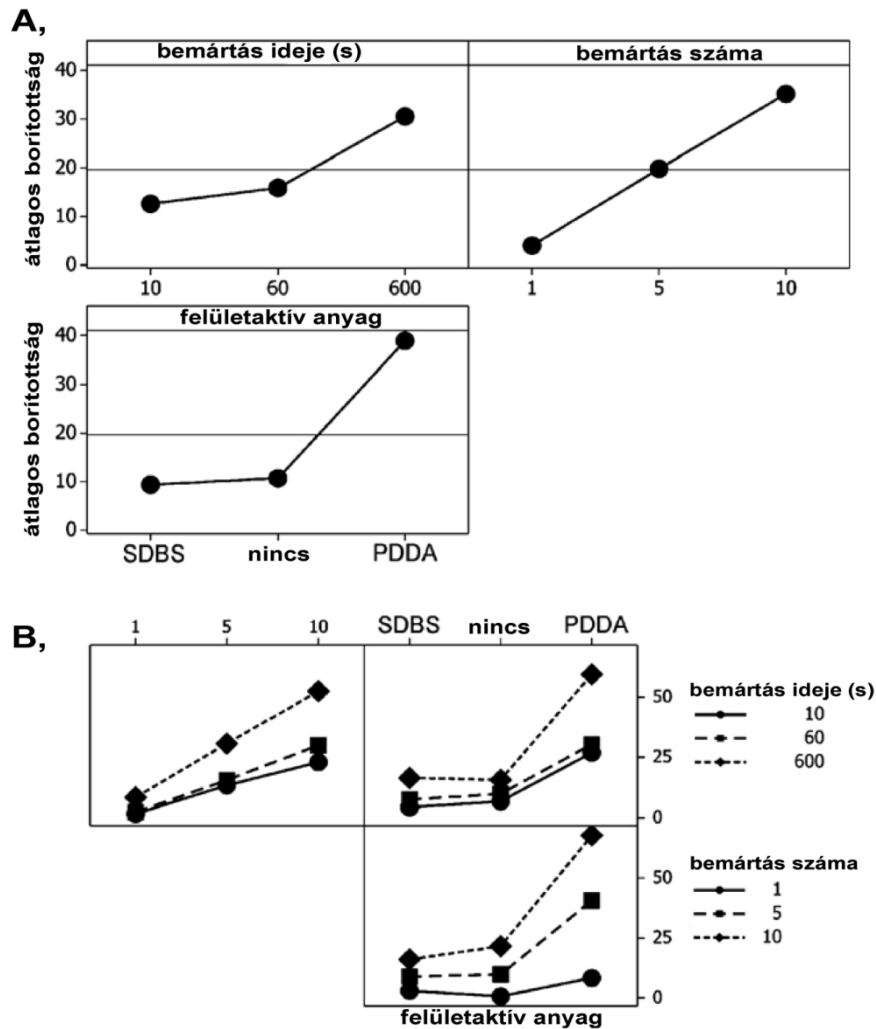
felületaktív anyag	SDBS	nincs	PDDA
a	-2,630	-4,670	-8,240
b	0,019	0,0133	0,055
c	1,460	2,320	6,550
r^2	0,921	0,897	0,922

2. táblázat: A számított átlagos borítottságadatokra illesztett görbék paraméterei a 13. egyenlet szerint

Mindhárom adatsor megfelelően leírható a lineáris regressziós modellel, így jól jellemezhető a három különböző felületkezelés teljesítőképessége. A három módszer kombinálásával megoldhatóvá vált a teljes, 0–100% borítottságtartományban a TiONW-k szabályozott depozíciója.

Úgy véljük, hogy a felületaktív anyagok hatásának magyarázata a nanoszálak trititanát szerkezetében keresendő. Ebben a formában a nanorészecskéket $(\text{Ti}_3\text{O}_7)_n^{2-}$ -egységek építik fel, melyekhez H^+ és alkálifém ionok kapcsolódhatnak. A negatív töltésű trititanát váz nagy affinitást mutat a PDDA-val kezelt, ezért pozitív töltésű üvegfelület irányába, míg a kölcsönhatás sokkal kisebb mértékben jelentkezik a semleges és a negatív töltésű felületeken. Hasonló eredményt adtak a titanát nanocső-PDDA és a más titanát nanorészecske-PDDA rendszerek is, ahol a negatív töltésű részecskék réteggépző tulajdonsága jelentősen megnőtt, amikor a hordozó a részecskékkel ellentétes töltésű volt [84–85].

Az egyes változók hatásának értelmezéséhez elkészítettük a főhatás- és keresztthatás-elemzéseket, ezeket a 39. ábrán rendre felül és alul mutatjuk be.



39. ábra Főhatás- (A) és kereszthatás- (B) ábrák a dip coating eljárással készített titánát nanoszálrétegek borítottságának elemzéséhez

A bemártási idő és a bemártások számának hatása hasonlóan magyarázható, hatásuk felületaktív anyagtól függetlenül érzékelhető. Mindkét paraméter növelésével nő a szubsztrát összes tartózkodási ideje a szuszpenzióban, ezzel párhuzamosan nő a statisztikai valószínűsége annak, hogy a részecskék eljussanak a felületre és ott önrendeződéssel kialakítsák a rendezett bevonatot. A két paraméter egymást kölcsönösen erősítő hatásának oka feltételezhetően az, hogy minden bemártás a szuszpenzióban konvektív mozgásokat (áramlás, hullámozás) indít meg, melyek a hosszabb bemártási idő alatt inkább csillapodnak. Csillapodás után már kevesebb energiát igényel a részecskék felületre jutása, könnyebben kapcsolódnak a hordozóhoz, és a felületi rendeződést kevésbé zavarják a folyadékban belüli áramlások.

Összefoglalásként elmondható, hogy kísérleti tervünk végrehajtásával sikerült homogén, random orientációjú titanát nanoszálakból álló, kontrollálhatóan alacsony borítottságú bevonatokat készítenünk dip coating módszerrel [S3]. A változók hatásait külön-külön megvizsgáltuk, és a rendszer kémiai sajátosságai alapján értelmezni is tudtuk. Fontos eredménynek tartom, hogy értelmezni tudtuk az egydimenziós nanorészecskék filmjeire a borítottság fogalmát, és módszert adtunk a borítottság monoréteg alatti tartományban történő kvantitatív tervezésére.

A munkánk során a továbbiakban a várhatóan fotokatalitikus aktivitással is rendelkező anatáz nanoszálakból (ANANW) hasonló módon építettünk rétegeket kvarc hordozóra, melyek vastagságát spektrofotometriás úton határoztuk meg az alábbi összefüggés segítségével [156]:

$$2h = 2,303 \frac{A_{280}}{\alpha} \quad (14.)$$

ahol:

h : a rétegvastagság a bemeztett lap egyik oldalán (cm)

A_{280} : a mért abszorbanzia

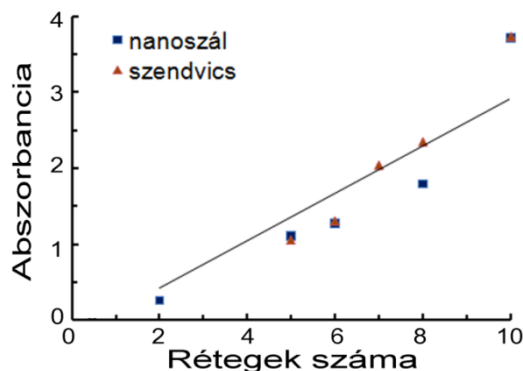
α : e^{I2} abszorpciós koefficiens (cm^{-1})

Az így számolt $2h$ értékeket az 3. táblázat tartalmazza.

Bevonat: ANANW	A_{280}	Rétegvastagság (2h/nm)	ANANW szuszpenzió	izzítás	PDDA oldat	mosás	ANANW szuszpenzió
	0,262	37	2	igen	-	-	-
	1,107	157	5	igen	-	-	-
	1,277	181	5	igen	1	2	1
	1,796	254	5	igen	1	2	3
	3,717	526	5	igen	1	2	5

3. táblázat: Titanát eredetű anatáz nanoszálrétegek építése dip coating módszerrel. A 3. és az 5–7. oszlopok az egyes rétegeépítőkbe történt bemártások számát adják meg.

A rétegvastagság, illetve a réteg abszorbanciája közel lineárisan változott a bemártások számával (40. ábra), amennyiben az ötödik réteg felvitele után izzítással stabilizáltuk a bevonatot az üveg felületén. Ellenkező esetben csökkent a növekedés üteme, mivel a nanoszál-üveg kölcsönhatás már nem volt elegendő az egyre vastagabb bevonat felületen tartására, így a réteg részben levált a hordozóról. Az izzítás után alkalmazott, pozitív töltésű felületaktív anyag szintén elősegítette a réteg épülését.

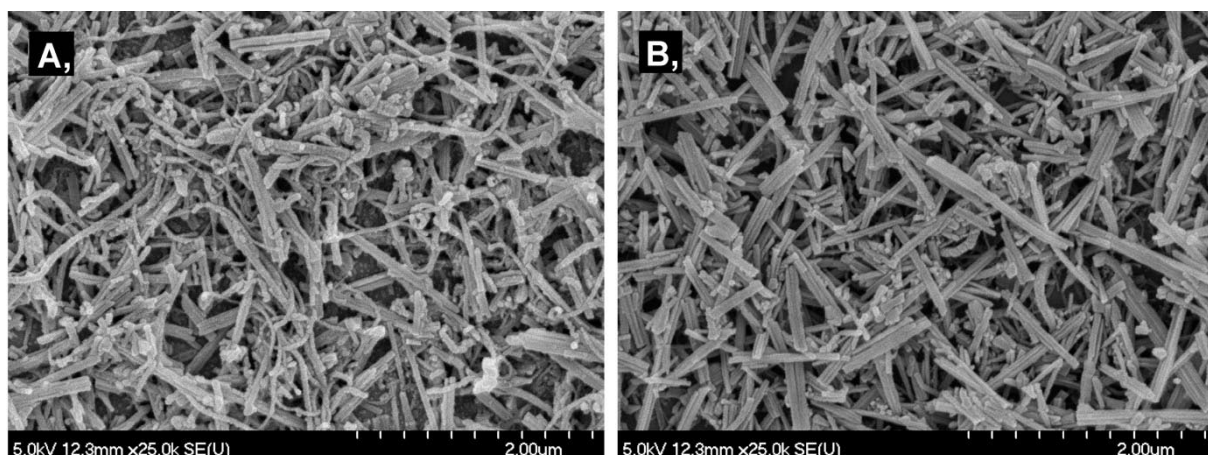


40. ábra: Az anatóz nanoszálrétegek vastagságának változása a bemártások számával

5.4.2.2. *Anatóz nanoszál – szén nanocső kompozitok*

A továbbiakban megvizsgáltuk a dip coating módszer alkalmazhatóságát többrétegű („szendvics”) bevonatok kialakítására, illetve más típusú hordozók bevonására. Az anatóz nanoszálbevonatot hatvan percig 400 °C-on izzítottuk levegőn, ezzel stabilizáltuk a réteget a hordozó felületén, majd 2%-os PDDA-oldatba mártottuk. Az így előkészített felületre vittük fel a szén nanocsöveket.

A 41. ábra ANANW–MWCNT és ANANW–MWCNT–ANANW rétegek jellemző SEM-képét mutatja. Látható, hogy csak kis mennyiségű szén nanocső tapadt meg a szálakon, nem borította be azokat teljesen, viszont a szén az egymástól távolabb található szálak között is kapcsolatot biztosít. Ez különösen kedvező lehet a fotokatalízis során, mivel így a mélyebben fekvő anatóz szálak is hozzáférhetők maradnak a reaktánsok számára, ugyanakkor az anatóz–MWCNT kölcsönhatás is folyamatos.



41. ábra: A szén nanocső tartalmú anatóz nanoszálrétegek: ANANW–MWCNT (A), ANANW–MWCNT–ANANW (B)

A különböző összetételű szendvicsrétegeket más-más bemártási szekvenciákkal állítottuk elő, a rétegek vastagságát a bemártások számával szabályoztuk. A bevonatok tulajdonságait a 4. táblázat tartalmazza.

Bevonat:		Réteg-	ANA							ANA
ANANW-	A_{280}	vastagság	NW	Izzítás	PDDA	Mosás	MWCNT	PDDA	Mosás	NW
MWCN-		(2h/nm)	NW		oldat		sz.	oldat		NW
ANANW			sz.							sz.
	1,061	150	4	igen	1	2	2	1	2	1
	1,310	185	5	igen	1	2	2	1	2	1
	2,040	289	5	igen	1	2	2	1	2	2
	2,347	332	5	igen	1	2	2	1	2	3
	3,728	528	5	igen	1	2	2	1	2	5

4. táblázat: Egydimenziós nanorészecskékből álló szendvicsbevonatok felépítése

(sz: szuszpenzió). A 3. és az 5–10. oszlopok az egyes rétegepítőkre történt bemártások számát adják meg.

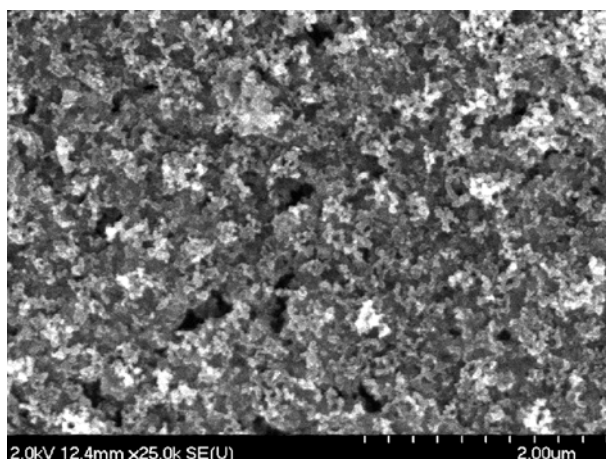
A rétegek vastagságát itt is UV-Vis spektroszkópiával határoztuk meg 280 nm hullámhosszon. A vastagságbecslések során nem számoltunk külön a szén nanocsövek jelenlétével; feltételeztük, hogy a kevés MWCNT jelenléte nem változtatja meg az anatóz réteg abszorpciós együtthatóját, illetve, hogy a szén nanocsövek anatóz nanoszálaknál sokkal kisebb mérete miatt a teljes szendvicsréteg vastagságát a nanocsövek jelenléte nem befolyásolja jelentősen (ld. 36. ábra). Az elkészült bevonatokat 300 °C-on hatvan percig

izzítottuk, így megnőtt a réteg és az üveg közötti, valamint a rétegen belüli szén nanocső-anatóz nanoszál [157] kölcsönhatás erőssége is.

5.4.2.3. Anatóz nanoszál – amorfszén kompozitok

A fotokatalitikus reakciók során vizsgáltuk a rétegben található szén nanocsövek hatását. Ezzel párhuzamosan anatóz nanoszálakkal bevont amorfszén-rétegeket is készítettünk, és különbségeket, illetve hasonlóságokat kerestünk a két kompozit réteg viselkedésében.

Az anatóz nanoszálbevonatokat 0,2 g kobalt-acetát/g PAN polimer film 1000 °C-os elszenesítésével nyerhető rétegre vittük fel, ugyanis Degussa P25-tel végzett előkísérleteink kimutatták, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten karbonizált polimer a kompozit réteg 400 °C-os izzítása során a titán-dioxid jelenléte miatt oxidálódik. Az oxidáció hatása az amorfszén-rétegek SEM-képein egyértelműen látható volt, erre egy jellemző példát a 42. ábra mutat.



42. ábra: Degussa P25-réteg alatti karbonizált PAN-réteg helyi oxidációs sérülésének jellemző SEM-bizonyítéka

Az 1000 °C-os elszenesítéssel képezhető szénbevonat már kellően stabil ahhoz, hogy ne változzon a szerkezete és az összetétele TiO_2 jelenlétében történő izzítás során sem, így az ebből készült bevonat már jól használható fotokatalitikus kísérletekben is.

Az 5. táblázat tartalmazza a referenciaként használt amorfszén-anatóz nanoszál rétegek jellemzőit. A rétegvastagságokat pásztázó elektronmikroszkópiás módszerekkel határoztuk meg, mivel a szénréteg jelenléte miatt az UV-Vis spektrofotometriás módszer nem volt használható.

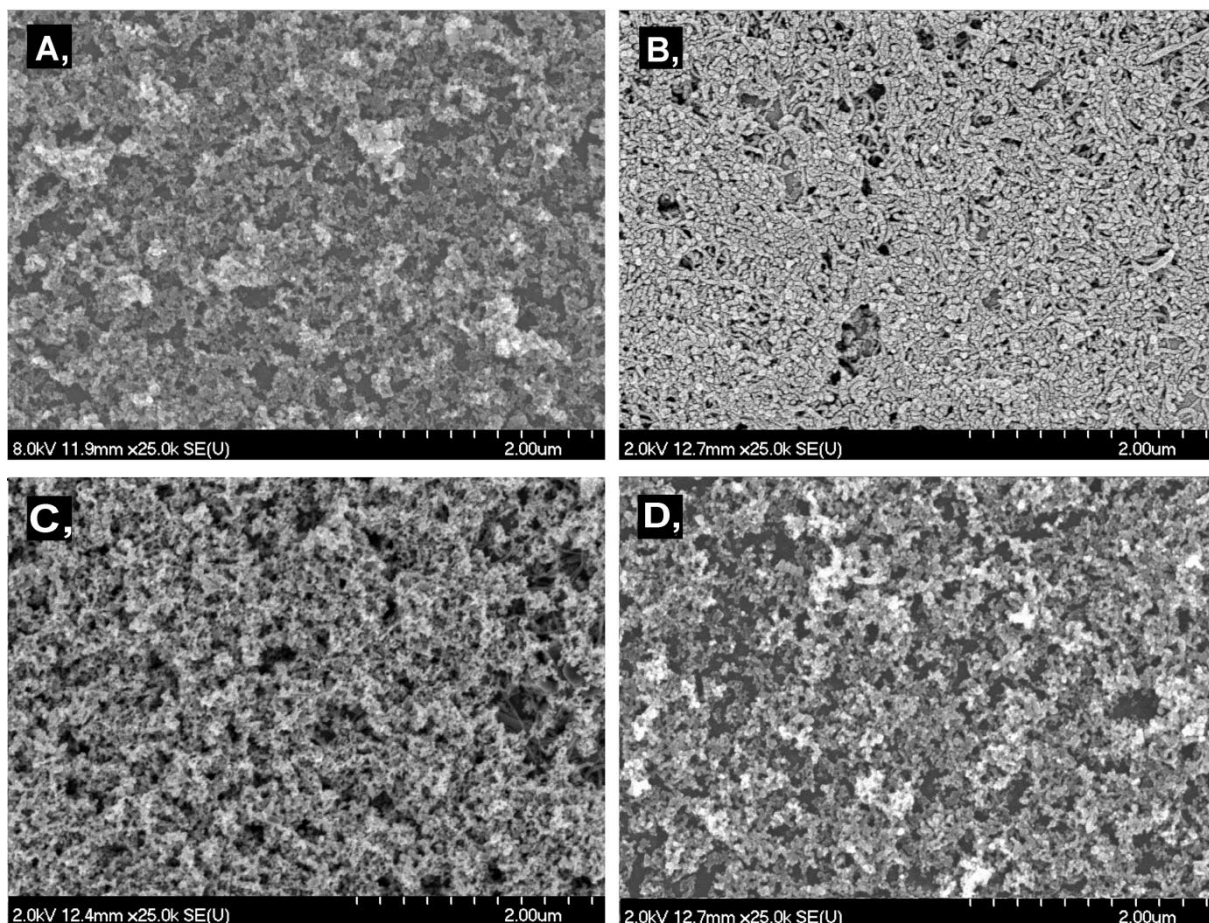
Bevonat: ANANW- amorf szén	Rétegvastagság (nm)	ANANW szuszpenzió	izzítás	PDDA oldat	mosás	ANANW szuszpenzió
	37	1	igen	-	-	-
	157	3	igen	-	-	-
	181	5	igen	-	-	-
	526	5	igen	1	2	5

5. táblázat: Az anatóz rétegek előállításának folyamata. A 2. és a 4–6. oszlopok az egyes rétegépítőkbe történt bemártások számát adják meg.

A SEM-mérések tanúsága szerint a kvarc hordozóra, illetve a szénhordozóra felvitt anatóz nanoszálrétegek szerkezete hasonló. A nanoszálak egyenletesen, gócok képződése nélkül helyezkednek el a felületen, a rétegvastagság jól szabályozható volt a bemártások számával. A borítottság az izzítást követően már nem változott vizes mosás hatására sem, de a mechanikai hatásokra könnyebben sérült a bevonat, mint kvarchordozó esetén. Ennek lehetséges magyarázata az, hogy az anatóz kémiaiilag jobban hasonlít a kvarchoz, mint az amorf szénhez. Így kialakulhat a felület és a nanoszálak között egy másodlagos kötőerőköny alapuló, például Si-O...H...O-Ti jellegű kapcsolat, ami a bevonatot a hordozón stabilizálja.

5.4.2.4. Degussa P25-alapú összetett rétegek

Az anatóz nanoszálak fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata során referenciaként Degussa P25-rétegeket használtunk. A kvarc, illetve amorfszén-hordozóra felvitt bevonatok pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit a 43. ábra mutatja.



43. ábra: Kvarc hordozóra épített P25- (A), P25–MWCNT- (B), P25–MWCNT–P25- (C) és a szénszubsztrátra felvitt P25- (D) rétegek jellemző SEM-felvételei

A gömbölyű P25-részecskék homogén rétegben vonják be a felületet, mind a pórusok mérete, mind az eloszlása egyenletes. A pórusok jellemző átmérője az anatóz nanoszálrétegek pórusainál kisebb, ami a P25-szemcsék kisebb mérete és gömbszerű alakja miatt kialakul a zártabb rétegszerkezetnek köszönhető. A P25-réteget szén nanocsövekkel bevonva a pórusok mérete tovább csökken. Ennek oka az, hogy a többfalú szén nanocsövek és a P25-részecskék átmérője közel azonos, továbbá, hogy a MWCNT-k véletlenszerű hálózatát a P25-szemcsék nagyon jó hatásfokkal tudják kitölteni. Érdekes, hogy ugyanez a jelenség figyelhető meg a nagyobb mérettartományban a közönséges papír cellulózrostjai és töltőanyagszemcséi viszonylatában is. Ha ezt a kétkomponensű filmet egy harmadik, kellően vastag P25-réteggel vonjuk be, akkor a tiszta P25-filmhez hasonló felületet kapunk vissza, azaz ismét nő a felületi pórusok látszólagos mérete a szén nanocsövek rendező hatásának hiányában.

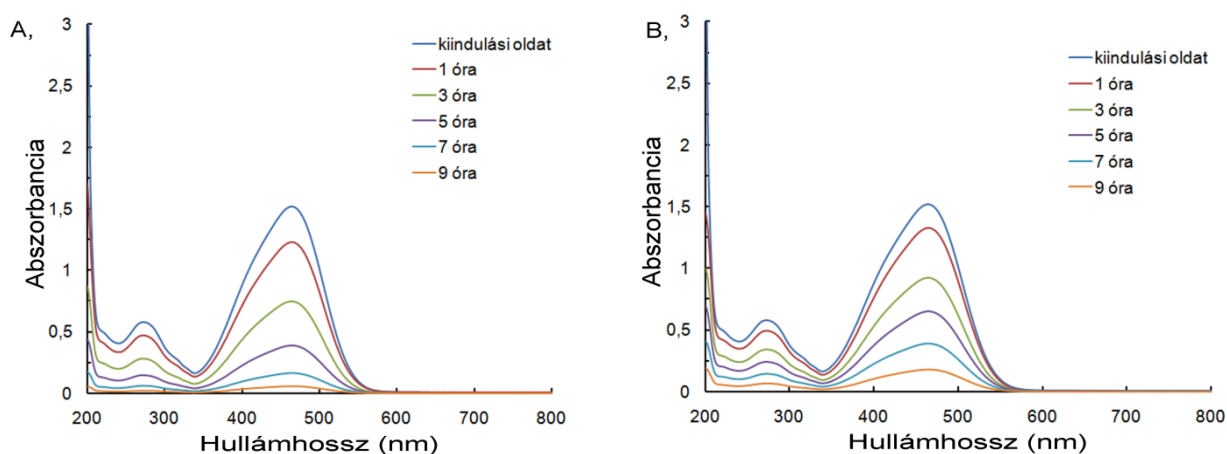
A különböző bemártási szekvenciákkal készült Degussa P25- és szendvicsrétegek jellemzőit a 6. táblázat tartalmazza. A rétegvastagságok a nanoszálaknál tapasztaltakhoz hasonlóan jól szabályozhatóak a bemártás számának változtatásával.

Bevonat	A ₂₈₀	Réteg- vastagság (2h/nm)	TiO ₂ sz.	izzítás	PDDA oldat	mosás	MWCNT sz.	PDDA oldat	mosás	TiO ₂ sz.
P25										
	0,227	32	2	igen	-	-	-	-	-	-
	0,494	70	3	igen	-	-	-	-	-	-
	0,619	88	5	igen	-	-	-	-	-	-
	0,728	103	5	igen	1	2	-	-	-	1
	2,550	361	5	igen	1	2	-	-	-	2
	3,722	527	5	igen	1	2	-	-	-	5
P25–MWCNT–P25										
	0,494	70	3	igen	1	2	2	1	2	1
	1,958	277	5	igen	1	2	2	1	2	2
	3,722	527	5	igen	1	2	2	1	2	5

6. táblázat: A P25- és a P25-szendvicsrétegek felépítése (sz: szuszpenzió). A 3. és az 5–10. oszlopok az egyes rétegépítőkbe történt bemártások számát adják meg.

5.5. Fotokatalízis

A különböző összetételű rétegek fotokatalitikus aktivitását metilnarancsoldat bontásával teszteltük [S4]. A festék koncentrációját UV-Vis spektrofotometriával határoztuk meg a 466 nm hullámhosszon mért abszorbanciaértékekből a Lambert–Beer-törvény figyelembevételével. A 44. ábra két különböző anyagú (Degussa P25 és anatáz nanoszál), de azonos bemártási szekvenciával készült réteg működése során felvett jellegzetes spektrumsorozatot mutat. Mindkét bevonat jelenlétében az idő előrehaladtával jelentősen csökken a csúcsok intenzitása, tehát a metilnarancs koncentrációja is.



44. ábra: Metilnarancs fotokatalitikus bontásának jellegzetes spektrumsorozata P25 (A) és anatáz nanoszál (B) katalizátorrétegen

A számítás során feltételeztük, hogy a reakció pszeudo elsőrendű, azaz a metilnarancs koncentrációjának időfüggése az alábbi egyenlettel leírható:

$$C_t = C_0 e^{-k_{app} t} \quad (15.)$$

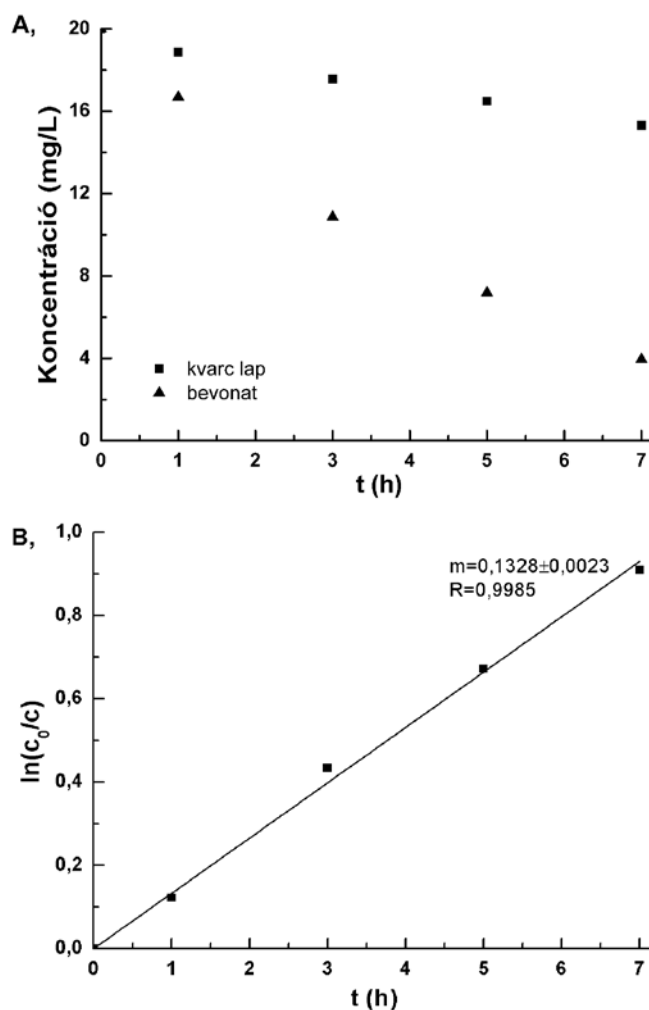
ahol:

k_{app} a reakció látszólagos sebességi állandója,

C_t és C_0 pedig az aktuális „t” időhöz tartozó, illetve a kiindulási metilnarancs-koncentrációk.

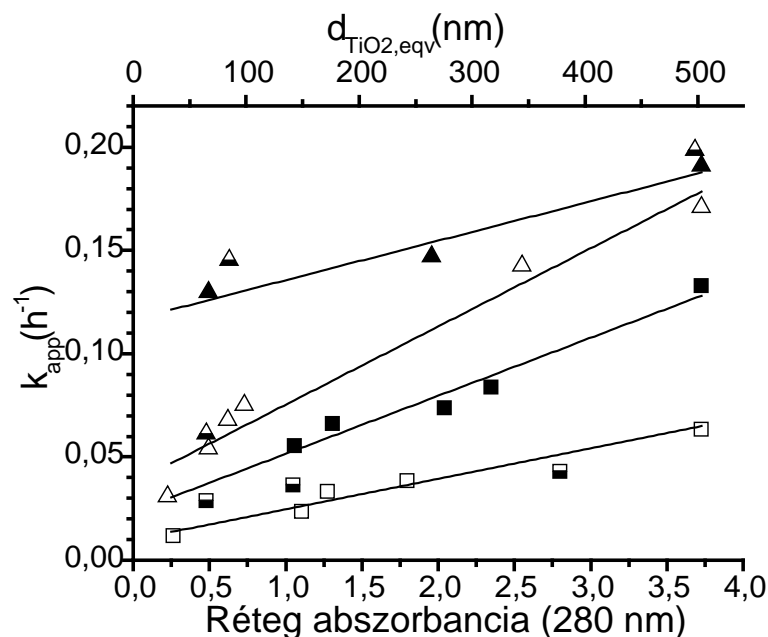
A „ k_{app} ” látszólagos sebességi állandót az $\ln(C_0/C)$ idő szerinti függvényére illesztett egyenes meredekségéből határoztuk meg.

Az 45. ábra szemlélteti egy tipikus reakció során bekövetkező koncentrációváltozásokat. A referencia kvarclapon tapasztalható koncentrációcsökkenés valószínű oka a metilnarancs spontán bomlása az UV megvilágítás hatására. Ezt a hatást a referencia mérések alapján katalizátoraink jellemzésekor minden esetben figyelembe vettük, és vele a tesztelt rendszerben mért koncentrációkat korrigáltuk. Így számoltuk az $\ln(C_0/C)$ értékeket, és ábrázoltuk a reakcióidő függvényében (45. ábra).



45. ábra: Jellemző koncentrációváltozások a fotokatalízis során egy tipikus bevonat jelenlétében (P25–MWCNT–P25, $A_{280\text{ nm}} = 0,494$) és a bevonat nélkül (A), valamint a k_{app} meghatározásához használt illesztés (B)

Az adatsorokra illesztett egyenesek meredekségét, a látszólagos sebességi állandókat a rétegek abszorbanciája, illetve vastagsága függvényében a 46. ábra foglalja össze. A grafikonon látható, hogy lineáris kapcsolat van a k_{app} és az abszorbanciaértékek (következésképpen a rétegvastagságok) között.



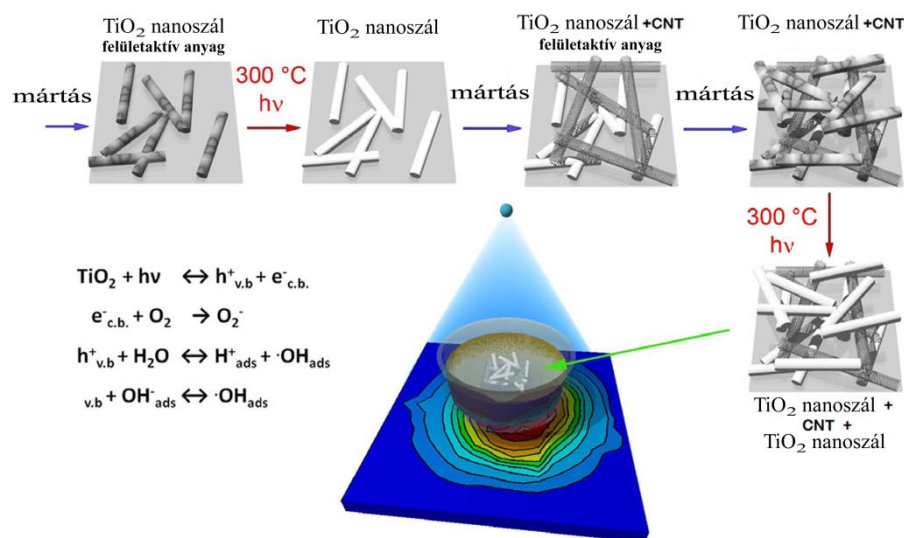
46. ábra: A k_{app} értékének változása a rétegvastagság függvényében: ANANW (\square), ANANW–MWCNT–ANANW (\blacksquare), amorf szén–ANANW (\blacksquare), P25 (\triangle), P25–MWCNT–P25 (\blacktriangle) és amorf szén–P25 (\blacktriangle) réteg esetén. A felső vízszintes tengely a rétegeknek a 14. egyenlet alapján becsülhető vastagságát mutatja. Az amorf szén-alapú rétegek vastagságát nem az $A_{280\text{ nm}}$ értékből, hanem SEM-méréssel határoztuk meg, ld. korábban.

A különböző összetételű rétegek adataira illesztett egyenesek paramétereit az 7. táblázat tartalmazza.

Réteg	Tengelymetszet	Meredekség	r^2
P25	$0,037 \pm 0,007$	$0,038 \pm 0,004$	0,957
P25–MWCNT–P25	$0,116 \pm 0,009$	$0,019 \pm 0,004$	0,929
ANANW	$0,010 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,001$	0,966
ANANW–MWCNT–ANANW	$0,023 \pm 0,007$	$0,028 \pm 0,003$	0,949

7. táblázat: A fontosabb k_{app} -abszorbancia adatsorokra illesztett egyenesek adatai

A szendvicsbevonatok felépítésének megértését vizuálisan a 47. ábra segíti.



Fotokatalitikus oxidáció

47. ábra: Az ANANW–MWCNT–ANANW -szendvicsrétegek felépítésének vázlata

Érdemes még megemlíteni, hogy a TiO_2 -bevonatok felvitelével lényegesen meg tudtuk növelni a felület hidrofilitását, amit víz peremszög mérésével igazoltunk. Minél polárosabb a felület, annál kisebb a peremszög értéke és annál hidrofílebb a felület. Az anatóz nanoszál és a Degussa P25-bevonat jelenlétében is lényegesen lecsökkent a nedvesedési peremszög a kiindulási kvarclapon mérthez képest (21° -ról mindkét esetben 5° alá, ami a használt peremszögmérési módszer alsó méréshatára volt). Ezt a hatást egyrészt a hidrofíl, anatóz szerkezetű nanorészecskék felvitele, másrészt pedig a felület érdességének növekedése okozza, mivel egy felület érdességének növekedése esetén a hidrofíl felület még hidrofílabb, a hidrofób felület pedig még hidrofóbabb lesz [26].

A szén nanocsövekkel módosított Degussa P25- és anatóz nanoszálrétegeken mért felületi nedvesedési peremszögek értéke nagyon hasonlóan alakult. A P25–MWCNT mintán 12° , az ANANW–MWCNT mintán 11° víz peremszöget mértünk. A peremszög kismértékű növekedése a tiszta TiO_2 bevonatokhoz képest a szén nanocsövek hidrofobicitásával magyarázható. A felső TiO_2 rétegek felvitele után már nem a MWCNT-k határozták meg a felület tulajdonságait, ezért a nedvesedési peremszögek újra lecsökkentek a következőképpen: P25–MWCNT–P25 esetén 5° , ANANW–MWCNT–ANANW esetén 5° alá. Mivel a kétféle TiO_2 morfológiája eltérő, de kristályszerkezete hasonló (anatóz), ezért megállapítható, hogy a hidrofilitást ezekben a rendszerekben döntően az anyagi minőség határozza meg. Ez számunkra azért fontos, mert ezek szerint a vizes metilnarancsoldatokban mért fotokatalitikus aktivitások közvetlenül összehasonlíthatók, nem kell korrekcióba vennünk a katalizátorrétegek esetlegesen eltérő nedvesedése miatti különbségeket.

A 7. táblázatot elemezve feltűnő, hogy elvileg valamennyi tengelymetszetnek nullának kellene lennie, hiszen aktív réteg hiányában nem lehetne fotokatalitikus effektus sem. Mivel nem ez a helyzet, valószínű, hogy a közölt paraméterekkel bíró függvények nem a rendszer abszolút viselkedését írják le, hanem csak az általunk vizsgált tartományban alkalmasak a látszólagos sebességi állandó rétegvastagság-függésének megadására.

A 46. ábra adatsoraiból azonnal látható, hogy a P25-rétegek fotokatalitikus aktivitása nagyobb, mint az azonos vastagságú nanoszálrétegeké, illetve hogy a rétegvastagság növelésével a bevonatok metilnarancsbontási aktivitása növekszik. Utóbbi megfigyelés látszólag ellentmond a fizikai-kémiai ismereteknek, hiszen k_{app} egy kinetikai paraméter, márpedig a metilnarancs bomlásának kinetikája (azaz elemi reakciólépéseinek mechanizmusa, aktiválási energiája, sebessége stb.) aligha függhet a fotokatalitikus réteg vastagságától. Részletesebben belegondolva már belátható, hogy k_{app} a reakció látszólagos, bruttó sebességi állandója, amit az elemi reakciólépéseken túl még más, például morfológiai jellemzők is meghatároznak. Közülük a két legnyilvánvalóbb az, hogy más-más porozitású bevonatokon a metilnarancs-molekulák időegység alatt több vagy éppen kevesebb aktív helyhez férhetnek hozzá, valamint hogy a mélyebb rétegekben elhelyezkedő aktív helyek tényleges hozzájárulását a reakcióhoz az UV fény behatolási mélysége és a metilnarancs-molekuláknak a szendvicsréteg pórusaiban történő diffúziója is befolyásolhatja.

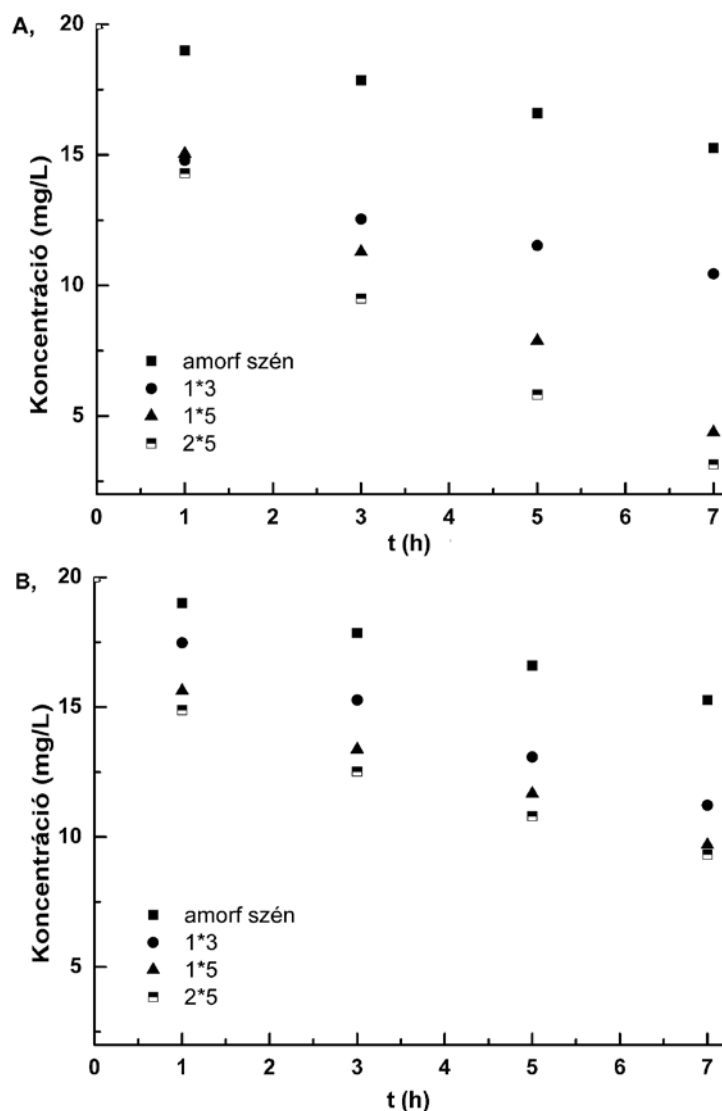
A P25 nagy aktivitása egyezik az általános irodalmi tapasztalatokkal. A titanátból előállított anatáz aktivitása elmarad a P25-étől például a fotokatalitikus hidrogéntermelésben [158] és a metilénkék indikátor bontásában [159] is. Szerepet játszhat a különbségben az is, hogy az anionos metilnarancs adszorpciója könnyebben lejátsszódik a P25-részecskék felületén [160]. Érdekes viszont, hogy a nátrium-trititanátból előállított kolloidális anatáz már aktívabbnak bizonyult a P25-nél [161], valamint a titanát nanocsövek is két és félszer nagyobb aktivitást mutattak a metánszintézis során [162].

Jól látszik a 46. ábrán, hogy a szén nanocsövek jelenlétében mindig nő a fotokatalitikus aktivitás a megfelelő nanocsőmentes réteghez képest. A szén nanocsövek kísérleteink során tapasztalt pozitív hatása egyezik Yu [152], illetve Bouzza [163] és kollégái eredményeivel. Az irodalomban a szén nanocsövek hatását kedvező reaktáns adszorpciós tulajdonságaiknak és elektron-lyuk pár rekombináció-gátló hatásuknak is szokás tulajdonítani. Nekünk magának az effektusnak a létezését kellett bizonyítanunk saját rendszerünkben – a pontos mechanizmusról csak sokkal részletesebb vizsgálat sorozat alapján lehetne állást foglalnunk.

Morfológiai alapokon magyarázható azonban az a különleges tény, hogy a szén nanocsövek aktivitásnövelő hatása a vastagabb ANANW-, de a vékonyabb P25-rétegekben erősebb. Maga a jelenség nem ismeretlen a TiO_2 -alapú fotokatalízis-irodalomban [164]. Az ANANW-bázisú kompozit nagy permeabilitású, 50–200 nm pórusátmérővel rendelkező bevonat még nagyobb bevonatvastagság estében is (47. ábra), ezért benne a metilnarancs diffúziója a mélyebb rétegek felé is gyors, nem sebességhatározó lépés. Ennek megfelelően a nanoszálak aktív helyeinek, illetve a szén nanocsöveknek az egymást erősítő hatása zavartalan a vastagabb filmekben is, a fotokatalitikus aktivitás pedig annál nagyobb, minél több az aktív hely, azaz minél vastagabb az ANANW–MWCNT–ANANW-bevonat. Ezzel szemben a P25-rétegek sokkal kompaktabbak, kevesebb és szűkebb pórust tartalmaznak, ez pedig a metilnarancs diffúzióját és a fény behatolását is gátolja a belső rétegekbe. Emiatt a bomlás döntő része a szendvicsbevonat legfelső részében történik, a MWCNT-k szinergikus hatása pedig annál kevésbé jelentkezik, minél vastagabb a bevonat. Ezzel magyarázható, hogy a vastagabb P25-kompozitrétegek viselkedése közel azonos a szén nanocsövet nem tartalmazó bevonatokéval.

A PAN elszenesítésével kapott amorf szénre épített fotokatalitikus bevonatokat az 5. táblázatban részletezett szekvenciákkal állítottuk elő úgy anatóz nanoszálakból, mint P25-ből. A kvarchoz hasonlóan a katalizátormentes szénréteg esetén is tapasztalható volt kismértékű elszíntelenedés, mellyel a számolás során korrigálni kellett. A nyers adatokat bemutató 48. ábrán látható, hogy az amorfszén-hordozóra felvitt rétegek esetében is a Degussa P25-bevonatok bizonyultak hatékonyabbnak. Az adatsorokat szintén pszeudo elsőrendű reakcióként kezelve illesztettük, az így meghatározott látszólagos sebességi állandókat a 46. ábrán tüntettük fel. Fontos, hogy mivel ezeknél a szénalapú bevonatoknál a rétegvastagságot nem abszorbanciaméréssel, hanem SEM-képek alapján határoztuk meg, ezért az ábrán az amorf szenes rendszerekhez tartozó pontok a felső abszcisszához tartoznak.

Megállapítható, hogy a PAN elszenesítésével nyerhető amorfszén-rétegre épített P25-bevonat fotokatalitikus aktivitása nagyobb a kvarclapra felvitt rétegekénél, és gyakorlatilag a P25–MWCNT–P25 szendvics kompozitokéval egyezik meg. Morfológiai alapon ezt úgy értelmezhetjük, hogy a tömör P25 felületi réteg végzi a metilnarancsbontás döntő részét, alatta pedig a grafitos szénréteg lehet akár szén nanocső, akár amorf szén jellegű is, hiszen az apró P25-szemcsék mindkettővel ki tudnak alakítani olyan szoros kölcsönhatást, ami az elektron-lyuk rekombináció akadályozásához szükséges.



48. ábra: Az amorfszén-rétegre felvitt P25- (A) és a ANANW- (B) rétegek katalitikus hatása. Az adatsorok alapján számított k_{app} értékek a 46. ábrán szerepelnek.

Ezzel szemben az amorfszénre felvitt anatóz nanoszálaknál nem tapasztalható érdemi aktivitásnövekedés, hanem a látszólagos sebességi állandók a megfelelő vastagságú, kvarclapra felvitt ANANW-rétegekével egyeznek meg. A réteges szerkezet ismeretében ezt úgy magyarázhatjuk, hogy az elszenesített PAN-réteg sima, homogén felületével (ld. 18. ábra) csak kevés tud érintkezni a merev anatóz nanoszálak közül, így csak kevesen érzékelik a szénforma rekombináció-gátló hatását. Ráadásul ezek mind olyan nanoszálak, amik az ANANW-réteg legalján, a metilnarancs-diffúzió és a fény behatolóképesége szempontjából is legelőnytelenebb helyen találhatók. Vékony kompozitok esetén természetesen még jelentkezik az alsó szénréteg előnyös hatása, de a vastagabb bevonatok esetén a szén már nem tudja érdemben megnövelni a katalitikus aktivitást, így logikusan a szénmentes ANANW-réteg aktivitását tapasztalhatjuk meg. Megjegyzendő, hogy ugyanez az effektus azért nem lép

fel az ANANW–MWCNT–ANANW rendszerben, mert az amorfszén-filmmel szemben a többfalú szén nanocsövek hajlékonyak, és képesek akár a bevonatban a rétegek síkjára merőlegesen is több száz nanométeres távolságokat áthidalni, így az ANANW-réteg teljes vastagságában kifejtetik aktivitásnövelő hatásukat.

Összefoglalásként megállapítható, hogy többfalú szén nanocsövek a TiO_2 -rétegek fotokatalitikus aktivitását mindenképpen javítják, a PAN elszenesítésével kapható amorfszén-filmeknek viszont az anatóz nanoszálakra nincs érdemi hatásuk, csak a P25-bevonatok aktivitását tudják megnövelni. Legfontosabb eredményünknek ebben a kísérletsorozatban azt tartom, hogy több érdekes fotokatalitikus tapasztalatot sikerült a rétegek morfológiája alapján megmagyaráznunk.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A hidrotermális módszerrel előállított titanát nanoszálak, a nanocsövekhez hasonlóan, számos kedvező tulajdonsággal rendelkeznek. Miközben számos tudományos munka igyekszik magyarázatot találni képződésükre, felhasználási lehetőségeit is egyre szélesebb körben kutatják. Több esetben sikeresen alkalmazták őket fotoanódként, szenzorok alkotójaként, katalizátorhordozóként, valamint fotokatalizátorként is. Szerkezetük termikus módosításával, továbbá különböző szénmódosulatok és fémek adalékolásával kompozitjaik tulajdonságainak további javulása érhető el. Gazdaságos felhasználásuk azonban csak a költségek további csökkentésével és a katalitikus aktivitás növelésével érhető el. Doktori munkám során azt vizsgáltam, hogy miként lehet a morfológia és az összetétel szabályozásával javítani a nanoszálalapú struktúrák teljesítőképességét.

Kísérleteimben első lépésként amorfszén-hordozót építettünk spin coating eljárással. A bevonatokat poli(akril-nitril) oldatból készítettük, és inert atmoszférában hőkezeltük. Katalizátorként kobalt- és nikkel-acetátot használtunk. Megállapítottuk, hogy míg az alkalmazott só mennyisége a kezeletlen filmek vastagságát befolyásolja, a rétegek vastagsága az izzítást követően már független a fémtartalomtól. Ez a jelenség a polimerláncok fémionok jelenlétében bekövetkező kitekeredésével, majd a magas hőmérséklet során bekövetkező szerkezet-összeomlással magyarázható.

A katalizátorok hatással voltak a bomlás során keletkező anyagok mennyiségére, valamint a karbonizációs lépések lejátszódására, csökkentve az egyes folyamatokhoz, mint például a ciklizációhoz, a tautomerizációhoz, az izomerizációhoz tartozó reakció-hőmérsékleteket. A 400 °C-on izzított minták infravörös spektrumaiban a fémionok hatására megváltozik a C–N és a C=N kötésekhez rendelhető sávok relatív intenzitása, ami a tautomerizáció előrehaladottságának volt köszönhető.

A fémvegyületek a pirolízis folyamán gátolták az esetleges melléktermékek képződését, a ciklizált termék felnyílását és bomlását, ennek következtében lecsökkent a keletkező kis molekulatömegű gázok, mint például az ammónia mennyisége. Ez a csökkenés azzal magyarázható, hogy a katalizátorok jelenlétében előtérbe kerül az aromatizáció, ezért a gyűrűs termék nehezebben tud ismét felnyílni, és a láncvégi nitrogén ammónia formájában távozni a rendszerből. Ezzel párhuzamosan megnő a hidrogén aránya a bomlás során felszabaduló gázfázisban.

Megmutattuk továbbá, hogy míg nikkel-acetát esetében a hidrogén-fém, addig kobaltsó adagolásakor a nitrogén-fém kölcsönhatás lesz a domináns az elszenesítési folyamat során. Ezt alátámasztják a TG-MS-mérések, ahol nikkel jelenlétében már 278 °C-on detektálható a hidrogén a bomlástermékben, katalizátor nélkül viszont csak 610 °C körül indul meg a dehidrogéneződés. Hasonlóan látványos különbség figyelhető meg a nitrogénképződésben kobalt jelenlétében. A tiszta polimer bomlása során a nitrogén széles, elnyúló csúcsának a maximuma 900 °C felett található, a katalizátor hatására azonban már 860 °C-nál eléri a maximumot, és a kis csúcsszélesség tanúsága szerint a nitrogénvesztés viszonylag gyorsan le is játszódik. A nitrogénvesztésből adódó különbségek jól láthatóak az elektromos ellenállás értékeiben is.

A polimerből katalizátor jelenlétében nyert szénrétegek rendezettségét többfalú szén nanocsövek adagolásával tovább sikerült javítanunk. A felhasznált nanocsövek szuszpenzióját poli(akril-nitril)-lél stabilizáltuk, majd ezt követően adtuk hozzá a fémvegyületeket, ezzel elkerülve a részecskék aggregálódását és a nanocső-, valamint a kobaltvesztéseket. Elektromos ellenállásmérésekkel igazoltuk, hogy a többfalú nanocsövek jelenlétében elszenesített PAN-rétegek nagyobb mértékben grafitizálódtak, azaz rendezettebb szerkezettel bírnak, mint nanocsőmentes körülmények között előállított megfelelőik. A jelenség magyarázatára az a megfigyelés vezetett, hogy a TG-MS-görbéken a nitrogénfejlődés közel 30 °C-kal alacsonyabb hőmérsékleten indul meg nanocsövek jelenlétében. Úgy gondoljuk, hogy a nanocső falak templátként viselkedve könnyítik a grafitos domének keletkezését a PAN karbonizálása során.

Az egydimenziós részecskékből felépített rétegek kialakítására kétféle módszert – spin- és dip coating – használtunk. Megállapítottuk, hogy a nanoszálakból és nanocsövekből felépülő bevonatok kialakítására a forgatásos technika kevésbé alkalmazható. A rétegépítés során fellépő erők és a hordozó esetleges hibái miatt egyenetlen, foltos réteget kaptunk, melynek nincs jól definiálható vastagsága és szerkezete.

Bemártásos (dip coating) eljárással homogén, random póruseloszlású, minimális hibahellyel rendelkező, jól kontrollálható vastagságú bevonatokat tudtunk előállítani. A bemártások számának és idejének, valamint a használt felületaktív anyagok minőségének változtatásával befolyásoltuk a réteg paramétereit. Az egyes tényezők borítottságra gyakorolt hatásának ismeretében kerestünk és kialakítottunk egy kétváltozós lineáris modellt, mellyel a nanoszálréteg borítottsága előre tervezhetővé vált.

Miután külön-külön kidolgoztuk a szénalapú és a titanát nanoszálból készülő bevonatok jó minőségű előállításának módját, doktori munkám zárásaként komplex szendvicsszerkezeteket állítottam elő TiO_2 - (P25- vagy nanoszál-) és szén- (amorf szén vagy többfalú szén nanocső) rétegekből, és vizsgáltam ezek aktivitását a metilnarancs fotokatalitikus lebontásában, mint modellreakcióban.

Megmutattuk, hogy a nanoszál szerkezetű rétegek esetében a nagyobb, míg a P25-bevonatok esetében a kisebb rétegvastagságok mellett érezhető jobban a nanocsövek pozitív hatása. Mivel a nanoszál bázisú kompozit réteg még nagyobb bevonatvastagság esetében is nagy permeabilitású, a szálak aktív helyeinek és a szén nanocsöveknek az egymást erősítő hatása még a vastagabb rétegekben is zavartalan. Ezzel szemben a P25-rétegek lényegesen kevesebb és szűkebb pórust tartalmaznak, és a szén nanocsövek jelenlétében még zártabb a szerkezet, ami gátolja a fény útját és a metilnarancs diffúzióját. Ezért a bomlás jelentős része a legfelső P25-felületen történik. Ezzel magyarázható, hogy a vastagabb P25-kompozitrétegek aktivitása közel azonos a nanocsövet nem tartalmazó bevonatokéval. Az amorfszén–P25 bevonatok fotokatalitikus aktivitása gyakorlatilag megegyezett a MWCNT–P25 bevonatokéval. Ugyanakkor az amorfszén–anatáz nanoszál kompozitok csak vékony rétegben mutattak a szénmentes nanoszálaknál jobb fotokatalitikus tulajdonságokat. Mindezeket a megfigyeléseket a rétegek morfológiája alapján értelmeztük.

Összefoglalva, doktori munkámmal igyekeztem hozzájárulni a szén nanoszálak gyártásának egyik fontos alapanyaga, a poli(akril-nitril) termikus bomlásának megértéséhez, ami segíthet a katalitikus karbonizálás hatékonyságának és a végtermék minőségének javításában. Tanulmányoztam továbbá az egydimenziós szén nanocsövek és TiO_2 -nanoszálak vékony bevonatainak képződését meghatározó változókat. A kapott eredmények alapján komplex multiréteg szerkezeteket készítettem, és ezek teljesítményét egy modell fotokatalitikus reakcióban más, hagyományosabb fotokatalizátorokkal (amorfszén- és Degussa P25-tartalmú anyagokkal) hasonlítottam össze. Az általam kidolgozott szálak kompozitbevonatok fő előnye az, hogy porozitásuk és fotokatalitikus aktivitásuk szélesebb tartományban független a rétegvastagságtól. Ez a tulajdonság utat nyithat az önhordó és fotokatalitikusan öntisztuló nanostrukturált szűrőmembránok alkalmazáscentrikus fejlesztése felé.

7. SUMMARY

Hydrothermally synthesized titanate nanowires and nanotubes exhibit several beneficial properties. Therefore, even though their exact formation mechanism is still an open issue in the scientific literature, practical applications based on titanate nanowires are intensely researched today. Successful uses as photoanodes, sensor elements, catalyst supports and photocatalysts have been reported so far. It is established that their efficiency can be increased further by thermal structural modification as well as by doping with metals or carbonaceous species. Even so, commercially feasible titanate nanowire applications require further cost cuts and photocatalytic activity improvements. In my doctoral research I investigated the possibilities of improving the performance of nanowire based structures by simultaneously controlling the morphology and the chemical composition of the product.

Amorphous carbonaceous supports were built by spin coating substrate disks with a solution of polyacrylonitrile (PAN) containing a cobalt or nickel acetate catalyst and heat treating the film in inert atmosphere. While metal contents had a significant effect on the thickness of freshly cast films, after the thermal treatment all coatings were of the same thickness. This phenomenon could be explained by the unwrapping of polymeric chains in the presence of metal ions and the collapse of the structure upon high temperature carbonization.

Metal catalysts effected the type and amount of compounds formed during the thermal degradation of PAN as well as the mechanism of the carbonization steps by lowering the reaction temperature required for cyclization, tautomerization and isomerization steps. This was demonstrated for example by the relative intensity changes experienced by the bands assigned to C–N and C=N bonds in the infrared spectra of samples annealed at 400 °C due to the progress of the tautomerization reaction.

Metal catalysts inhibited the formation of pyrolytic side products related to the ring opening and decomposition of cyclized products by favoring the aromatization pathway and thus preventing the detachment of groups from the ends of the polymeric chains. Consequently, the amount of evolved low molecular weight gases (e.g. ammonia) decreased while the amount of hydrogen increased when the reaction was run in the presence of metal catalysts.

Furthermore, we demonstrated that the hydrogen-metal and the nitrogen-metal interaction dominates carbonization in the presence of nickel and cobalt, respectively. This finding was supported by TG-MS measurements, where in the presence of nickel, hydrogen

was detectable in the PAN degradation product gas at 278 °C in contrast to the metal-free hydrogen evolution onset temperature of 610 °C. Similarly, the nitrogen peak in the TG-MS profile of pure PAN is a broad feature with a maximum above 900 °C, whereas in the presence of cobalt catalyst it becomes a well-defined peak centered at 860 °C and the structural changes related to nitrogen loss are mirrored in the corresponding electric resistance values as well.

Further structural improvements in PAN-derived carbonaceous layers could be achieved by the incorporation of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs). In order to avoid nanotube and metal catalyst loss due to aggregation, the MWCNT suspension was stabilized by polyacrylonitrile and the metal salts were added later. We have demonstrated by electrical resistance measurements that PAN-derived films carbonized in the presence of MWCNTs possess a more ordered, graphitized structure than their nanotube-free counterparts. This phenomenon was explained by observing that the TG-MS onset temperature for nitrogen formation is 30 °C lower in the MWCNT-containing films, therefore, the nanotube walls must exhibit a beneficial templating effect on the formation of graphitic domains in carbonized PAN.

We tested both spin and dip coating for suitability for building layers consisting of one dimensional nanostructures. Spin coating was found to be the inferior technique because both nanotubes and nanowires formed ill-defined, inhomogeneous spotted surfaces as the nanostructures moved outward by the centrifugal force gathered into random aggregates at defect sites of the support.

Dip coating, on the other hand, resulted in homogeneous coatings of controlled thickness and random pore distribution. The morphological properties of the layer could be tuned by changing the number and duration of dipping cycles and the type of surfactants used. For a given nanostructure-surfactant pair (titanate nanowires and PDDA/SDBS/none) surface coverage below one monolayer could be quantitatively described using a multivariate linear relationship.

Having established the methods for creating both carbonaceous and titanate nanowire coatings of good quality, I concluded the doctoral research by building complex „sandwich” structures of varied thickness consisting of TiO₂ (P25 or nanowire) and carbonaceous (amorphous or MWCNT) layers and studying their photocatalytic activity in the model reaction of methyl orange decomposition.

Multi-wall carbon nanotubes improved the photocatalytic activity of the complex structures regardless of the TiO₂ component. However, the beneficial effect of MWCNTs was more pronounced in thick coatings when the titanium oxide layer was made of anatase nanowires and in thin coatings when it was made of P25. This interesting result could be explained on morphological grounds. Sandwiches made of MWCNTs and anatase nanowires remain highly permeable when thick, therefore, the performance improvement caused by the carbon nanotubes is in effect even deep within the structure. On the other hand, the small spherical P25 particles form a compact layer possessing very few and narrow pores. This results in reduced light penetration and methyl orange diffusion, therefore, the photocatalytic reaction takes place mostly in the top layer and the performance of the whole composite sandwich coating becomes similar to that of a nanotube-free P25 layer. The photocatalytic performance of amorphous carbon–P25 coatings is similar to that of MWCNT–P25 composites. On the other hand, amorphous carbon–anatase nanowire composites exhibit improvement in the photocatalytic properties only when prepared as thin coatings. These findings could also be explained from a morphological point of view.

Summarizing, this Ph.D. thesis contributed to understanding the thermal decomposition of polyacrylonitrile (a major feedstock of carbon fiber production) that may help in improving the efficiency of catalytic carbonization and the quality of its end products. Moreover, the factors governing the formation of thin coatings consisting of one dimensional carbon nanotubes and anatase nanowires were investigated in detail and the obtained results were utilized in the preparation of complex nanostructured multilayers. These were tested in a model photocatalytic reaction against more conventional composite photocatalysts consisting of amorphous carbon and Degussa P25. The main advantage of our fibrous composite coatings appears to be the thickness independent upkeeping of porosity and photocatalytic activity. This may open the road towards the application-oriented development of self-supporting and photocatalytically self-cleaning nanostructured filtration membranes.

8. IRODALOMJEGYZÉK

1. V. P. S. Judin, *Chem. in Brit.*, 1993. **29** 503.
2. J. R. Villalobos-Hernández, C. C. Müller-Goymann, *I. J. Pharmaceut.*, 2006. **322** 161.
3. B. Karunakaran, P. Uthirakumar, S. J. Chung, S. Velumani, E. K. Suh, *Mater. Charact.*, 2007. **58** 680.
4. Y.-K. Jun, H.-S. Kim, J.-H. Lee, S.-H. Hong, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2006. **120** 69.
5. M. L. Frank, M. D. Fulkerson, B. R. Patton, P. K. Dutta, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2002. **87** 471.
6. O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2003. **93** 338.
7. J. Trimboli, P. K. Dutta, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2004. **102** 132.
8. N. O. Savage, S. A. Akbar, P. K. Dutta, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2001. **72** 239.
9. P. K. Dutta, A. Ginwalla, B. Hogg, B. R. Patton, B. Chwierothe, Z. Liang, P. Gouma, M. Mills, S. Akbar, *J. Phys. Chem. B*, 1999. **103** 4412.
10. Z. M. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, *Thin Solid Films*, 2010. **519** 434.
11. H. Kobayashi, K. Kishimoto, Y. Nakato, *Surf. Sci.*, 1994. **306** 393.
12. A. M. Ruiz, G. Sakai, A. Cornet, K. Shimanoe, J. R. Morante, N. Yamazoe, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2003. **93** 509.
13. Y. J. Choi, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose, S. A. Akbar, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2007. **124** 111.
14. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama, M. J. Genet, B. Delmon, *J. Catal.*, 1993. **144** 175.
15. Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Today*, 1997. **36** 115.
16. J. Tan, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, *Thin Solid Films*, 2007. **515** 8738.
17. S. Matshusita, T. Miwa, A. Fujishima, *Chem. Lett.*, 1997. **26**. 925.
18. Y. Kikuchi, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry*, 1997. **106** 51.
19. S. Amemiya, *Three Bond Technical News*, 2004. **62** 1.
20. M. A. Fox, M. T. Dulay, *Chem. Rev.*, 1993. **93** 341.
21. H. P. Boehm, *Disc. Faraday Soc.*, 1971. **52** 264.
22. S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2005. **58** 193.
23. T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.*, 2001. **203** 82.
24. R. I. Bickley, T. Gonzales-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. D. Tilley, *J. Solid State Chem.*, 1991. **92** 178.
25. A. K. Datye, G. Riegel, J. R. Bolton, M. Huang, M. R. Prairie, *J. Solid State Chem.*, 1995. **115** 236.
26. M. Miyauchi, H. Tokudome, *Thin Solid Films*, 2006. **515** 2091.
27. S. Anderson, A. D. Wadsley, *Acta. Crystallogr.*, 1961. **14** 1245.
28. O. Junichi, T. Shigeo, M. Tsukasa, *JP*, 7300400.
29. P. Afanasiev, *J. Mater. Sci.*, 2006. **41** 1187.
30. Y. Zhu, H. Li, Y. Koltypin, Y. R. Hacohen, A. Gedanken, *Chem. Commun.*, 2001. **24** 2616.
31. Z. Y. Yuan, J. F. Colomer, B. L. Su, *Chem. Phys. Letters*, 2002. **363** 362.
32. Z. Y. Yuan, B. L. Su, *Colloid Surface A*, 2004. **241** 173.
33. G. H. Du, Q. Chen, P. D. Han, Y. Yu, L. M. Peng, *Phys. Rev. B*, 2003. **67** 035323.

34. X. Sun, X. Chen, Y. Li, *Inorg. Chem.*, 2002. **41** 4996.
35. E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Mater.*, 2007. **19** 927.
36. B. O' Regan, M. Grätzel, *Nature*, 1991. **353** 737.
37. J. E. Boercker, E. Enache-Pommer, E. S. Aydil, *Nanotechnology*, 2008. **19** 095604.
38. K. Asagoe, S. Ngamsinlapasathian, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Cent. Eur. J. Chem.*, 2007. **2** 605.
39. K. Asagoe, Y. Suzuki, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *J. Phys: Conf. Ser.*, 2007. **61** 1112.
40. B. Zhu, K. Li, Y. Feng, S. Zhang, S. Wu, W. Huang, *Catal. Lett.* 2007. **118** 55.
41. Y. Zhang, W. Fu, H. Yang, M. Li, Y. Li, W. Zhao, P. Sun, M. Yuan, D. Ma, B. Liu, G. Zou, *Sensor Actuat. B- Chem.*, 2008. **135** 317.
42. Y. Wang, G. Du, H. Liu, D. Liu, S. Qin, N. Wang, C. Hu, X. Tao, J. Jiao, J. Wang, Z. L. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, 2008. **18** 1.
43. C. W. Lee, H. S. Kang, Y. H. Chang, Y. M. Hahm, *Korean. J. Chem. Eng.*, 2000. **17** 266.
44. L. Ohman, N. Ingri, R. Tegman, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1982. **61** 567.
45. J. P. Shim, H. K. Lee, S. G. Park, J. S. Lee, *Synthetic Met.*, 1995. **71** 2261.
46. K. T. Jung, Y. G. Shul, *J. Sol - Gel Sci. Techn.*, 1996. **6** 227.
47. E. Conforto, D. Caillard, L. Müller, F. A. Müller, *Acta Biomater.*, 2008. **4** 1934.
48. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972. **37** 238.
49. P. Borker, A. V. Salker, *Mater. Sci. Eng. B-Adv.*, 2006. **133** 55.
50. H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 1991.
51. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2004. **49** 1.
52. A. G. S. Prado, L. B. Bolzon, C. P. Pedroso, A. O. Moura, L. L. Costa, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2008. **82** 219.
53. O. J. Hao, H. Kim, P. C. Chiang, *Environ. Sci. Technol.*, 2000. **30** 449.
54. Y. M. Slokar, A. M. L. Marechal, *Dyes Pigments*, 1998. **37** 335.
55. M. Sleiman, D. Vildozo, C. Ferronato, J-M. Chovelon, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2007. **77** 1.
56. W. G. Kuo, *Water Res.*, 1992. **26** 881.
57. N. H. Ince, D. T. Gonenc, *Environ. Technol.*, 1997. **18** 179.
58. I. Arslan, A. I. Balcioglu, *J. Chem. Technol. Biot.*, 2001. **76** 53.
59. S. Chakrabarti, B. K. Dutta, *J. Hazard. Mater.*, 2004. **B112** 269.
60. M. P. Reddy, A. Venugopal, M. Subrahmanyam, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2007. **69** 164.
61. O. I. Micic, Y. Zhang, K. R. Cromac, A. D. Trifunac, M. C. Thunauer, *J. Phys. Chem. B*, 1993. **97** 7277.
62. S. Lakshmi, R. Renganathan, S. Fujita, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry*, 1995. **88** 163.
63. M. M. Mohamed, M. M. Al-Esaimi, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2006. **255** 53.
64. Z. Yu, S. S. C. Chuang, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2008. **83** 277.
65. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2002. **39** 75.
66. G. Sivalingan, K. Nagaveni, M. S. Hegde, G. Madras, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2003. **45** 23.
67. L. Andronic, A. Duta, *Mater. Chem. Phys.*, 2008. **112** 1078.
68. W. Nam, J. Kim, G. Han, *Chemosphere*, 2002. **47** 1019.
69. C-H. Chiou, C.-Y. Wu, R-S. Juang, *Sep. Purif. Technol.*, 2008. **62** 559.
70. C. S. Turchi, D. F. Ollis, *J. Catal.*, 1990. **122** 178.
71. S. B. Kim, S. C. Hong, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2002. **35** 305.

72. S. Hager, R. Bauer, *Chemosphere*, 1999. **38** 1549.
73. N. Guettai, H. A. Amar, *Desalination*, 2005. **185** 439.
74. N. Guettai, H. A. Amar, *Desalination*, 2005. **185** 427.
75. C. Minerano, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 1995. **38** 421.
76. C. Minerano, E. Pelizetti, S. Malato, J. Blanco, *Sol. Energy*, 1996. **56** 421.
77. R. Terzian, N. Serpone, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry*, 1995. **89** 841.
78. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2004. **43** 2286.
79. R. Yoshida, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Solid State Chem.*, 2005. **178** 2179.
80. J. Jitputti, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *Catal. Commun.*, 2008. **9** 1265.
81. X. Zhang, A. J. Du, P. Lee, D. D. Sun, J. O. Leckie, *J. Membrane Sci.*, 2008. **313** 44.
82. X. Zhang, J. H. Pan, A. J. Du, W. Fu, D. D. Sun, J. O. Leckie, *Water Res.*, 2009. **43** 1179.
83. J. G. Yu, H. G. Yu, B. Cheng, X. J. Zhao, J. C. Yu, W. K. Ho, *J. Phys. Chem. B*, 2003. **107** 13871.
84. R. Ma, T. Sasaki, Y. Bando, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004. **126** 10382.
85. T. Sasaki, Y. Ebina, K. Fukuda, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, 2002. **14** 3524.
86. Y. Guo, N.-H. Lee, H.-Y. Oh, C.-R. Yoon, K.-S. Park, W.-H. Lee, Y. Li, H.-G. Lee, K.-S. Lee, S.-J. Kim, *Thin Solid Films*, 2008. **516** 8363.
87. I. M. Arabatzis, S. Antonaraki, T. Stergiopoulos, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, M. C. Bernard, P. Falaras, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry*, 2002. **149** 237.
88. A. I. Kontos, I. M. Arabatzis, D. S. Tsoukleris, A. G. Kontos, M. C. Bernard, D. E. Petrakis, P. Falaras, *Catal. Today*, 2005. **101** 275.
89. P. J. F. Harris, *Philos. Mag.*, 2004. **84** 3159.
90. E. Barbosa-Coutinho, V. M. M. Salim, C. P. Borges, *Carbon*, 2003. **41** 1707.
91. J. Petersen, M. Matsuda, K. Haraya, *J. Membrane Sci.*, 1997. **131** 85.
92. N. Tanihara, H. Shimazaki, Y. Hirayama, S. Nakanishi, T. Yoshinaga, Y. Kusuki, *J. Membrane Sci.*, 1999. **160** 179.
93. T. A. Centeno, A. B. Fuertes, *J. Membrane Sci.*, 1999. **160** 201.
94. W. Wei, H. Q. Hu, L. B. You, G. H. Chen, *Carbon*, 2002. **40** 465.
95. L. X. Zhang, X. H. Chen, C. F. Zeng, N. P. Xu, *J. Membrane Sci.*, 2006. **281** 429.
96. X. Y. Zhang, H. Q. Hu, Y. D. Zhu, S. W. Zhu, *Sep. Purif. Technol.*, 2006. **52** 261.
97. M. Acharya, H. C. Foley, *J. Membrane Sci.*, 1999. **161** 1.
98. M. Sevilla, S. Alvarez, T. A. Centeno, A. B. Fuertes, F. Stoeckli, *Electrochim. Acta*, 2007. **52** 3207.
99. J. A. Fernandez, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, F. Stoeckli, T. A. Centeno, *J. Power Sources*, 2008. **175** 675.
100. L. I. B. David, A. F. Ismail, *J. Membrane Sci.*, 2003. **213** 285.
101. H. P. Zhao, C. Y. Jiang, X. M. He, J. G. Ren, C. R. Wan, *Electrochim. Acta*, 2007. **52** 7820.
102. L. Laffont, M. Monthieux, V. Serin, R. B. Mathur, C. Guimon, M. F. Guimon, *Carbon*, 2004. **42** 2485.
103. T. J. Xue, M. A. McKinney, C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, 1997. **58** 193.
104. R. Setnescu, S. Jipa, T. Setnescu, W. Kappel, S. Kobayashi, Z. Osawa, *Carbon*, 1999. **37** 1.
105. C. Weidenthaler, A. H. Lu, W. Schmidt, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2006. **88** 238.
106. S. Jodeh, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2008. **82** 235.
107. Y. Wang, S. Serrano, J. J. Santiago-Aviles, *Synthetic Met.*, 2003. **138** 423.
108. G. Xue, J. Dong, J. Zhang, *Macromolecules*, 1992. **25** 5855.

109. M. Herrera, M. Wilhelm, G. Matuschek, A. Kettrup, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2001. **58-59** 173.
110. P. J. Sanchez-Soto, M. A. Aviles, J. C. del Rio, J. M. Gines, J. Pascual, J. L. Perez-Rodriguez, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 2001. **58-59** 155.
111. M. Inagaki, Y. Okada, V. Vignal, H. Konno, K. Oshida, *Carbon*, 1998. **36** 1706.
112. M. Inagaki, K. Fujita, Y. Takeuchi, K. Oshida, H. Iwata, H. Konno, *Carbon*, 2001. **39** 921.
113. N. Grassie, R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, 1970. **6** 1277.
114. M. M. Coleman, R. J. Petcavich, *Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1978. **16** 821.
115. M. M. Coleman, G. T. Sivy, P. C. Painter, R. W. Snyder, B. Gordon, *Carbon*, 1983. **21** 255.
116. L. H. J. Peebles, P. Peyser, W. Snow, W. C. Peters, *Carbon*, 1990. **28** 707.
117. M. S. Silverstein, Y. Najary, Y. Lumelsky, I. von Lampe, G. S. Grader, G. E. Shter, *Polymer*, 2004. **45** 937.
118. S. Deki, H. Nabika, K. Akamatsu, M. Mizuhata, A. Kajinami, S. Tomita, M. Fujii, S. Hayashi, *Thin Solid Films*, 2002. **408** 59.
119. Y. J. Kim, C. R. Park, *Carbon*, 2005. **43** 2420.
120. T. Watanabe, Y. Ohtsuka, Y. Nishiyama, *Carbon*, 1994. **32** 329.
121. A. B. Fuertes, *Carbon*, 2001. **39** 697.
122. T. Kai, S. Kazama, Y. Fujioka, *J. Membrane Sci.*, 2009. **342** 14.
123. Y. K. Kim, H. B. Park, Y. M. Lee, *J. Membrane Sci.*, 2005. **251** 159.
124. B. Zhang, T. H. Wang, S. H. Zhang, J. S. Qiu, X. G. Han, *Carbon*, 2006. **44** 2764.
125. S. H. Joo, H. I. Lee, D. J. You, K. Kwon, J. H. Kim, Y. S. Choi, M. Kang, J. M. Kim, C. Pak, H. Chang, D. Seung, *Carbon*, 2008. **46** 2034.
126. S. H. Joo, C. Pak, D. J. You, S. A. Lee, H. I. Lee, J. M. Kim, H. Chang, D. Seung, *Electrochimica Acta*, 2006. **52** 1618.
127. J. H. Zhou, J. P. He, Y. J. Ji, W. J. Dang, X. L. Liu, G. W. Zhao, C. X. Zhang, J. S. Zhao, Q. B. Fu, H. P. Hu, *Electrochimica Acta*, 2007. **52** 4691.
128. S. Iijima, *Nature*, 1991. **354** 56.
129. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, *Nature*, 1992. **358** 220.
130. P. M. Ajayan, J. M. Lambert, P. Bernier, L. Barnedette, C. Colliex, J. M. Planeix, *Chem. Phys. Lett.*, 1993. **215** 509.
131. T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, 1995. **243** 49.
132. I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, 2001. **105** 1157.
133. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan, H. Hiura, K. Tanigaki, *Nature*, 1994. **367** 519.
134. H. Hiura, T. W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.*, 1995. **7** 275.
135. J. B. Gao, M. E. Itkis, A. P. Yu, E. Bekyarova, B. Zhao, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005. **127** 3847.
136. G. Pecastaings, P. Delhaes, A. Derre, H. Saadaoui, F. Carmona, S. Cui, *J. Nanosci Nanotechn.*, 2004. **4** 838.
137. X. F. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, X. D. Hu, K. Smith, *Polymer*, 2004. **45** 8801.
138. R. Sen, B. Zhao, D. Perea, M. E. Itkis, H. Hu, J. Love, E. Bekyarova, R. C. Haddon, *Nano Lett.*, 2004. **4** 459.
139. H. G. Chae, Y. H. Choi, M. L. Minus, S. Kumar, *Compos. Sci. Technol.*, 2009. **69** 406.
140. L. Vaisman, B. Larin, I. Davidi, E. Wachtel, G. Marom, H. D. Wagner, *Compos. Part A-Appl. S.*, 2007. **38** 1354.
141. E. J. Ra, K. H. An, K. K. Kim, S. Y. Jeong, Y. H. Lee, *Chem. Phys. Lett.*, 2005. **413** 188.

142. H. G. Chea, M. L. Minus, A. Rasheed, S. Kumar, *Polymer*, 2007. **48** 3781.
143. A. Koganemaru, Y. Bin, Y. Agari, M. Matsuo, *Adv. Funct. Mater.*, 2004. **14** 842.
144. A. Koganemaru, Y. Bin, H. Tohara, F. Okino, S. Komiyama, J. Zhu, M. Matsuo, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 2008. **3** 521.
145. M. Inagaki, Y. Nakazawa, M. Hirano, Y. Kobayashi, M. Toyoda, *Int. J. Inorg. Mat.*, 2001. **3** 809.
146. M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hirano, M. Inagaki, *Desalination*, 2003. **159** 273.
147. H. Wang, H-L. Wang, W-F. Jiang, Z-Q. Li, *Water Res.*, 2009. **43** 204.
148. T. Hashishin, J. Marushita, A. Joyama, Y. Kaneko, *J. Ceram. Soc. Jpn*, 1998. **106** 1.
149. A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, S. Bonnamy, *Carbon*, 2004. **42** 1147.
150. A. Jitianu T. Cacciaguerra, M-H. Berger, R. Benoit, F. Béguin, S. Bonnamy, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004. **345-346** 596.
151. Y. Yu, J. C. Yu, C-Y. Chan, Y-K. Che, J-C. Zhao, L. Ding, W-K. Ge, P-K. Wong, *Appl. Catal. B- Environ.*, 2005. **61** 1.
152. Y. Yu, J. C. Yu, J-G. Ju, Y-C. Kwok, Y-K. Che, J-C. Zhao, L. Ding, W-K. Ge, P-K. Wong, *Appl. Catal. A- Gen.*, 2005. **289** 186.
153. Á. Kukovecz, Z. Kónya, N. Nagaraju, I. Williams, A. Tamási, A. Fonseca, J. B. Nagy, I. Kiricsi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000. **2** 3071.
154. A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, 2000. **61** 14095.
155. R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, E. C. Dickey, *Carbon*, 2001. **39** 1681.
156. C. G. Wu, L. F. Tzeng, Y. T. Kuo, C. H. Shu, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2002. **226** 199.
157. M. Sánchez, M. E. Rincón, *Sensor Actuat. B-Chem.*, 2009. **140** 17.
158. C. H. Lin, J. H. Chao, C. H. Liu, J. C. Chang, F. C. Wang, *Langmuir*, 2008. **24** 9907.
159. Z. L. Wang, L. Q. Mao, J. Lin, *J. Photoch. Photobio. A: Chemistry*, 2006. **177** 261.
160. D. V. Bavykin, K. E. Redmond, B. P. Nias, A. N. Kulak, F. C. Walsh, *Aust. J. Chem.* 2010. **63** 270.
161. J. S. Church, A. L. Woodhead, K. Fincher, *J. Colloid Interf. Sci.* 2010. **346** 43.
162. S. Mozia, E. Borowiak-Palen, J. Przepiorski, B. Grzmil, T. Tsumura, M. Toyoda, J. Grzechulska-Damszel, A. W. Morawski, *J. Phys. Chem. Solids* 2010. **71** 263.
163. N. Bouzza, M. Ouzzine, M. A. Lillo-Rodenas, D. Eder, A. Linares-Solano, *Appl. Catal. B- Environ.* 2009. **92** 377.
164. W. K. Ho, J. C. Yu, J. G. Yu, *Langmuir*, 2005. **21** 3486.

9. A DOLGOZATHOZ KAPCSOLÓDÓ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK

- S1. **M. Darányi**, I. Sarusi, A. Sági, A. Kukovecz, Z. Kónya, A. Erdőhelyi, Characterization of carbon thin films prepared by the thermal decomposition of spin coated PAN layers containing metal acetates; *Thin Solid Films*, közlésre elfogadva, [doi:10.1016/j.tsf.2011.06.040](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.040)
- S2. **M. Darányi**, T. Csesznok, I. Sarusi, Á. Kukovecz, Z. Kónya, A. Erdőhelyi, I. Kiricsi, Beneficial effect of multiwall carbon nanotubes on the graphitization of polyacrylonitrile (PAN) coatings; *Process. Appl. Cer.*, 2010. **4** 59.
- S3. **M. Darányi**, Á. Kukovecz, E. Horváth, Z. Kónya, I. Kiricsi, Fine tuning the coverage of a titanate nanowire layer on glass substrate; *Chem. Phys. Lett.*, 2008. **460** 191.
- S4. **M. Darányi**, T. Csesznok, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, P. M. Ajayan, R. Vajtai, Layer-by-Layer Assembly of TiO₂ Nanowire/Carbon Nanotube Films and Characterization of their Photocatalytic Activity; *Nanotechnology*, 2011. **22** 195701.

10. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Ezúton szeretném megköszönni a néhai Dr. Kiricsi Imre tanszékvezető egyetemi tanár bátorítását, türelmét, és azt, hogy már diplomamunkás koromtól a tanszékén dolgozhattam.

Köszönöm az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék dolgozóinak, elsősorban Dr. Kónya Zoltán egyetemi docensnek és Dr. Kukovecz Ákos témavezetőmnek, valamint az Üvegtechnikai Műhelynek a munkám során nyújtott segítséget és a kellemes, vidám tanszéki légkört.

Köszönöm családomnak, hogy mellettem állt és támogatott a nehezebb időszakokban is.