CÉRIUM-FOSZFÁT NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS SZERKEZETFÜGGŐ TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA

Ph.D. értekezés

PUSZTAI PÉTER

Témavezető:

Dr. Kónya Zoltán

Kémia Doktori Iskola

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Természettudományi és Informatikai Kar

Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2015

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS ... 5

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK ... 7

2.1. EGYDIMENZIÓS NANOSZERKEZETEK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE ... 7
2.2. HÁROMDIMENZIÓS NANOSZERKEZETEK ÁLTALÁNOS JELLEMZÉSE ... 7
2.3. LANTANOIDA-FOSZFÁTOK JELLEMZÉSE ÉS ALKALMAZÁSI LEHETŐSÉGEIK ... 8
2.4. CÉRIUM-FOSZFÁT JELLEMZŐ TULAJDONSÁGAI ÉS ALKALMAZÁSAI ... 9
2.5. EGYDIMENZIÓS CÉRIUM-FOSZFÁT NANOSZERKEZETEK ELŐÁLLÍTÁSA ... 10
2.5.1. Hidrotermális eljárás ... 10
2.5.2. Szonokémiai eljárás ... 12
2.5.3. Szol-gél eljárás ... 13
2.5.4. Mikroemulziós eljárás ... 13
2.5.5. Biológiai eljárás ... 15
2.5.6. Alacsony hőmérsékletű eljárások ... 15
2.6. HÁROMDIMENZIÓS CÉRIUM(LANTANOIDA)-FOSZFÁT NANOSZERKEZETEK ELŐÁLLÍTÁSA ... 16
2.6.1. Hidrotermális eljárás ... 18
2.6.2. Magas hőmérsékletű csapadékképzéses eljárás ... 19
2.6.3. Kristálynövekedést szabályozó anyaggal támogatott eljárás ... 19
2.6.4. Mikroemulziós eljárás ... 19
2.6.5. Szubsztráton, rétegről rétegre történő leválasztással előállított szferulitok ... 19
2.7. FOTOLUMINESZCENS LANTANOIDA-FOSZFÁTOK ALKALMAZÁSA ... 20
2.8. FOSZFÁTALAPÚ PROTONVEZETŐ MEMBRÁNOK TÜZELŐANYAGCELLA-ALKALMAZÁSHOZ ... 22

3. CÉLKITŰZÉS ... 24

4. KÍSÉRLETI RÉSZ ... 26

4.1. A KÍSÉRLETI MUNKA SORÁN FELHASZNÁLT ANYAGOK ... 26
4.2. CÉRIUM-FOSZFÁT NANOSZERKEZETEK ELŐÁLLÍTÁSA ... 27
4.3. VIZSGÁLATI MÓDSZEREK ... 27
4.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) ... 27
4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) ... 28
4.3.3. Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDS) ... 28
4.3.4. Röntgendiffraktometria (XRD) ... 28
4.3.5. Raman-spektroszkópia ... 29
4.3.6. Infravörös spektroszkópia (FT-IR) ... 29
4.3.7. Fotolumineszcens spektroszkópia ... 29
4.3.8. Termogravimetria (TG) ... 29
4.3.9. Nitrogénszorpciós mérések ... 30
4.3.10. Vízszorpciós mérések ... 30
4.3.11. Hőmérséklet-programozott ammóniadeszorpció (NH_3-TPD) ... 30
4.3.12. Potenciometriás titrálás ... 31
4.3.13. Zéta-potenciál meghatározása ... 31
4.3.14. Izotermális tranziens ionáram módszer (ITIC) ... 31
4.3.15. Impedanciaspektroszkópia (IS) ... 32

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK ... 33

5.1. HIDROTERMÁLIS ÚTON ELŐÁLLÍTOTT, MONOKLIN KRISTÁLYSZERKEZTŰ CÉRIUM-FOSZFÁT NANOSZÁLAK JELLEMZÉSE ... 33
5.1.1. A nanoszálak szerkezetének jellemzése TEM és XRD segítségével ... 33
5.1.2. A nanoszálak kialakulási mechanizmusának vizsgálata TEM segítségével ... 34
5.1.3. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata Raman-spektroszkópia segítségével ... 35

5.1.4. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata TG segítségével ... 36
5.1.5. A felületben bekövetkező változások vizsgálata nitrogénszorpció segítségével ... 38
5.1.6. A nanoszálak növekedésének vizsgálata HRTEM segítségével ... 39
5.2. HEXAGONÁLIS KRISTÁLYSZERKEZETŰ CÉRIUM-FOSZFÁT NANOSZERKEZETEK EGYSZERŰ, SZOBAHŐMÉRSÉKLETŰ ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA ... 41
5.2.1. A terbiumionok nanoszerkezetekbe történő beépülésének vizsgálata XRD segítségével ... 42
5.2.2. A terbiumionok nanoszerkezetekbe történő beépülésének vizsgálata EDS segítségével ... 43
5.2.3. A szintézisparaméterek termékmorfológiára gyakorolt hatása ... 44
5.2.3.1. $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ mólarány változtatása rögzített cérium-nitrát-koncentráció mellett ... 44
5.2.3.2. $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ mólarány változtatása rögzített foszforsavkoncentráció mellett ... 45
5.2.3.3. A foszforsavoldat adagolási sebességének hatása ... 46
5.2.3.4. A prekurzoroldatok adagolási rendjének hatása ... 47
5.2.4. A nanoszálak kialakulási mechanizmusának vizsgálata ... 48
5.2.5. A nanosünök kialakulási mechanizmusának vizsgálata ... 50
5.2.6. A nanoszerkezetek terbiummal történő adalékolásának termikus stabilitásra gyakorolt hatása ... 52
5.2.7. A terbiummal adalékolt nanoszerkezetek fotolumineszcens tulajdonságainak vizsgálata ... 53
5.3. HEXAGONÁLIS KRISTÁLYSZERKEZETŰ CÉRIUM-FOSZFÁT SZFERULITOK ÁRAMLÁSOS RENDSZERBEN TÖRTÉNŐ ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA ... 56
5.3.1. A csapadékkorong zónáinak vizsgálata SEM alkalmazásával ... 56
5.3.2. A szferulitok kristályszerkezetének vizsgálata XRD segítségével ... 58
5.3.3. A szferulitok szerkezetének vizsgálata nitrogénszorpció segítségével ... 58
5.3.4. Kontrollkísérletek szakaszos rendszerben ... 59
5.3.5. A szferulitok morfogenezisének vizsgálata áramlásos rendszerben ... 60
5.3.6. A szferulitok növekedési mechanizmusának vizsgálata áramlásos rendszerben ... 63
5.3.7. A szferulitok szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságainak vizsgálata ... 69
5.4. CÉRIUM-FOSZFÁT NANOSZÁLAK TERMIKUS STABILITÁSÁNAK VIZSGÁLATA ... 72
5.4.1. A nanoszálak szerkezeti változásainak vizsgálata TEM alkalmazásával ... 72
5.4.2. A nanoszálak szerkezeti változásainak vizsgálata nitrogénszorpció segítségével ... 73
5.4.3. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata XRD alkalmazásával ... 74
5.4.4. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata IR- és Raman-spektroszkópia segítségével ... 75
5.5. CÉRIUM-FOSZFÁT NANOSZÁLAK KRISTÁLYSZERKEZET-FÜGGŐ PROTONVEZETÉSI TULAJDONSÁGAINAK VIZSGÁLATA ... 78
5.5.1. A nanoszálak morfológiai vizsgálata TEM alkalmazásával ... 78
5.5.2. A nanoszálak kristályszerkezetének vizsgálata XRD segítségével ... 79
5.5.3. A nanoszálak elemi összetételének vizsgálata EDS segítségével ... 80
5.5.4. A nanoszálak felületének és póruszerkezetének vizsgálata nitrogén- és vízszorpció segítségével 81
5.5.5. A nanoszálak felületi savasságának vizsgálata NH_3-TPD segítségével ... 82
5.5.6. A nanoszálak protonvezetési tulajdonságainak vizsgálata ... 83
5.5.7. A nanoszálak nettó protonfogyasztásának vizsgálata potenciometriás titrálás segítségével ... 89
6. ÖSSZEFOGLALÁS ... 93
7. SUMMARY ... 95
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS ... 97
IRODALOMJEGYZÉK ... 98

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK

[Omim]Cl	1-oktil-3-metilimidazólium-klorid
0D	Nulladimenziós
1D	Egydimenziós
2D	Kétdimenziós
3D	Háromdimenziós
AOT	Nátrium-dioktil-szulfoszukcinát
BET	Brunauer-Emmett-Teller típusú adszorpciós izotermaegyenlet
BJH	Barrett-Joyner-Halenda-féle pórusméreteloszlás-meghatározási módszer
CPE	Konstans fázisú elem
CTAB	Cetil-trimetil-ammónium-bromid
DC	Egyenáramú vezetés vagy vezetőképesség
EDS	Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia
EDTA	Etilén-diamin-tetraecetsav
FT-IR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
GAB	Guggenheim-Anderson-deBoer típusú adszorpciós izotermaegyenlet
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
IS	Impedanciaspektroszkópia
ITIC	Izotermális tranziens ionáram módszer
JCPDS	Nemzetközi diffrakciós adatbázisközpont
LED	Fénykibocsátó dióda
MRI	Mágneses rezonancián alapuló képalkotás
NH_3-TPD	Hőmérséklet-programozott ammóniadeszorpció
PEG	Polietilén-glikol
PEMFC	Polimer elektrolit membrános/Protonvezető membrános tüzelőanyag-cella
SEM	Pásztázó elektronmikroszkópia
TBP	Tributil-foszfát
TG	Termogravimetria
TSE	Tensile Strength Effect
XRD	Röntgendiffraktometria

1. BEVEZETÉS

A 21. század hajnalára a Föld nyersanyagaival való pazarló, felelőtlen bánásmód komoly problémák elé állította az emberiséget. Rövid időn belül megoldást kell találjunk a globális éghajlatváltozás, az ivóvízkészletek csökkenésének és az egyre növekvő népességszám problémájára. A helyzetet súlyosbítja, hogy az elmaradottabb országokban élő embermilliárdok szintén követelik maguknak azt az életstílust, melyet a nyugati országok magukévá tettek. Ekkora embertömeg életszínvonalának ilyen mértékű javítása azonban csak iszonyatos mennyiségű energia árán valósulhat meg, melyet jellemzően elavult, környezetszennyező, rossz hatásfokú technológiák alkalmazásával igyekeznek előállítani. A már-már megoldhatatlannak tűnő problémákra a drasztikus szemléletváltáson kívül a technológiai újítások, a kisebb, jobb hatásfokú, nagyobb teljesítményű, tartósabb eszközök és berendezések előállítása és alkalmazása jelenthet megoldást.

Az ipari forradalomtól a 20. század közepéig, a megelőző időszakokhoz képest rendkívül gyors technológiai fejlődésnek lehettünk szemtanúi. Ez a fejlődési ütem a nanotechnológia megjelenésével azonban felfoghatatlan méreteket öltött. Kiválóan példázza ezt a számítástechnikában tapasztalható, félvezető technológián alapuló exponenciális ütemű teljesítménynövekedés (Moore törvénye), mely lassan eléri végső fizikai határát. A nanotechnológia, mint a kémiát, fizikát és biológiát átölelő interdiszciplináris tudományterület, még viszonylag fiatalnak számít. Bár nem tudatosan az emberiség már régóta alkalmaz nanoméretű anyagokat – utalhatnánk itt a templomablakok üvegébe kevert nanoméretű, színes fémrészecskékre, vagy a fotográfiában használt ezüst nanorészecskékre – a nanoméretű világ felfedezésének gondolata először Richard P. Feynman 1959-ben az *American Physical Society* keretein belül tartott *„There is Plenty of Room at the Bottom”* című előadása során hangzott el. Ez az előadás a nanoméretű anyagok tömbi anyagoktól potenciálisan eltérő fizikai viselkedésének úttörő gondolatával gazdagította a tudományos közösséget, mely azóta kísérletileg igazolt ténnyé vált. A nanotechnológia kifejezést azonban csak később, 1974-ben használta először Norio Taniguchi a nanométeres pontossággal működő félvezető-gyártástechnológiákra. A tudományterület fejlődésében ezután hatalmas előrelépés volt a pásztázó alagútmikroszkóp megalkotása (1981), majd a fullerének (1986) és a szén nanocsövek felfedezése (1991). Napjainkra a nanotechnológia segítségével már a legkülönbözőbb méretű, formájú és kémiai összetételű részecskék széles palettáját tudjuk előállítani. A nanorészecskéket manapság már olyan specializált feladatok ellátására tervezik, mint például meghatározott sejtek szelektív megjelölése, vagy célzott rákterápia.

A nanoméretű objektumok definiálására megoszlanak a vélemények, mely elsősorban a tudományterület interdiszciplináris jellegéből, így a különböző területen dolgozó tudósok eltérő megközelítéséből fakad. Egy általnosan elfogadott definíció szerint azokat az anyagokat tekinthetjük nanoméretűnek, melyek kiterjedése a tér valamely irányába 1 és 100 nm között van. Mások azt a méretet tartják a nanotartomány felső határának, ahol az anyagok a tömbi fázisukhoz képest új fizikai, kémiai vagy éppen biológia tulajdonságokra tesznek szert. A nanoszerkezetek csoportosítása elsősorban geometriai alapon történik. Attól függően, hogy a nanorészecske a tér három fő irányából hányban marad a nano mérettartományban (1–100 nm) megkülönböztetünk nulladimenziós (0D) nanoklasztereket, kvantumpöttyöket, egydimenziós (1D) nanoszálakat, -szalagokat, -csöveket, -rudakat, kétdimenziós (2D) vékonyrétegeket, lapokat, vagy háromdimenziós (3D) nanokristályos anyagokat, magasabb rendezettségi fokú, összetett struktúrákat.

Doktori munkám során egyszerű módszerek alkalmazásával állítottunk elő egy- és háromdimenziós cérium-foszfát nanoszerkezeteket. Vizsgáltuk a különböző részecskék kialakulási mechanizmusát, jellemeztük azok szerkezeti és felületi sajátságait, majd teszteltük a kritályszerkezet és a morfológia fizikai tulajdonságokra (elektromos vezetőképesség, fotolumineszcens tulajdonságok) gyakorolt hatását.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

2.1. Egydimenziós nanoszerkezetek általános jellemzése

Az elmúlt pár évtizedben különösen nagy tudományos figyelem irányult az egydimenziós nanoszerkezetek kutatására. Nagy fajlagos felületüknek, illetve a morfológiájukból fakadó úgynevezett kvantumkorlátozottságuknak köszönhetően ugyanis egyedi fizikai tulajdonságokra tesznek szert. A méret csökkenésével a felületi atomok aránya a tömbfázisú atomokhoz képest folyamatosan nő, mely sokszor egyben oka is a nanoméretű anyagok tömbi társaikkal szemben tanúsított jobb teljesítőképességének. Egydimenziós nanoszerkezeteket előszeretettel alkalmaznak ezért a mikroelektronika, a szenzorika, az optoelektronika, vagy éppen a katalízis területein. A miniatürizálás folyamatát a mindennapokban is megfigyelhetjük például a chip-ek fejlesztésénél, melyek teljesítménye évről évre növekszik, míg méretük ezzel párhuzamosan csökken. A nano méretnek azonban megvannak a maga hátulütői is. Több esetben is megfigyelték például, hogy egy fémesen vezető nanoszál az átmérőjének csökkenésével félvezetővé, vagy egyes esetekben akár szigetelővé alakul.[1] A nanoméretű anyagoknál, így az egydimenziós nanoszerkezeteknél is megfigyelhető továbbá, hogy olvadáspontjuk jelentős mértékben csökken tömbi megfelelőjükhöz képest. Ez a stabilitásbeli probléma azonban előnyünkre is fordítható: az olvadáspontcsökkenés ugyanis kisebb energiabefektetéssel járó előállítást tesz lehetővé. Továbbá a nanoszálak összeforrasztása is egyszerűbben megoldható, ha áramköröket akarunk építeni belőlük. A nanoszálak szenzorként való alkalmazása szintén ígéretes terület, ugyanis vezetőképességük nagyon érzékenyen függ a felületükön megkötődő adszorptívum mennyiségétől, illetve a kötés erősségétől.[2,3]

2.2. Háromdimenziós nanoszerkezetek általános jellemzése

Az egydimenziós nanoszerkezetek évtizedek óta tartó tudományos népszerűsége vitathatatlan. Bár a grafén felfedezésével járó tudományos hurráhangulat jelenleg is töretlen, egyre növekvő figyelem irányul az összetettebb struktúrákba rendeződő, háromdimenziós nanoszerkezetek kutatására is. A háromdimenziós szerkezetek valójában kisebb nanoegységekeből felépülő, magasabb rendezettségi fokkal rendelkező struktúrák. A háromdimenziós nanoanyagok egy jellegzetes csoportját alkotják az úgynevezett szferulitok. Nevüket gömbszerű morfológiájukról kapták. Sok esetben tengerisünhöz hasonló, tüskés felépítésűek, kialakulásuk pedig többféleképpen történhet. Az irodalomban számos

tanulmányt találhatunk, melyekben a szferulitok exotikus kinézetükön túl jobb teljesítményt is mutatnak, mint tömbi vagy másfajta nanostrukturált társaik. Wang és munkatársai pszeudokondenzátorként történő alkalmazásban mutatták ki $NiCo_2O_4$ szferulitok nagyobb hatékonyságát más $NiCo_2O_4$ nanoszerkezetekkel szemben (így például pórusos nanoszálakkal szemben is).[4] Liu és kutatótársai nanoszál szöveten növesztett $ZnCo_2O_4$ szferulitok anódként történő alkalmazását tesztelték lítiumion-elemekben.[5] A szferulitok esetében a V-típusú csatornák a véletlenszerű elrendeződésű nanoszálakkal szemben elősegítették az ion-, elektrontranszportot, az elektrolitdiffúziót, valamint a megfelelő nagyságú érintkezési felület kialakulását az elektrolit és az elektródák között. Guérin és társai festékkel érzékenyített ZnO szferulitok és nanoszálak alkalmazásával állítottak elő napelemeket.[6] Kutatásaik során igazolták, hogy a szferulitokkal készített napelemek nagyobb teljesítménye azok nagyobb fajlagos felületével magyarázható, mely nagyobb mennyiségű festék felületen történő adszorpcióját biztosította. A szerulitok nanoszálakkal összehasonlított nagyobb fényszórása ezen felül kisebb mértékben szintén hozzájárulhatott a teljesítménynövekedéshez. Egy másik tanulmányban Wang és kutatótársai virágszerű $Co(OH)_2$ és tengerisünszerű VN elektródok alkamazásával hoztak létre hibrid szuperkondenzátort.[7] Egyedi szerkezetüknek köszönhetően az elektronok és ionok diffúzióútja lerövidült, ami a fajlagos kapacitás növekedését eredményezte. A fenti példákon túl a szferulitszerkezet bizonyított már többek között szenzor,[8] katalizátor,[9,10] gyógyszerhatóanyag-szállító,[11] fotolumineszcens,[12-14] lítiumion-elem,[15,16] illetve szennyeződések eltávolítására alkalmas adszorbens alkalmazásokban is.[17-19]

A potenciális alkalmazások tárháza, továbbá a tény, hogy ezek a magasabb rendezettségi fokkal rendelkező szerkezetek sok esetben jobban teljesítenek, mint különálló, véletlenszerűen rendeződő társaik, nyomós indokot adnak kialakulásuk, valamint szerkezetfüggő fizikai tulajdonságaik kutatására.

2.3. Lantanoida-foszfátok jellemzése és alkalmazási lehetőségeik

A lantanoidákat ritkaföldfémekként is szokás emlegetni, mely megnevezés inkább tükrözi a múltban e csoport felé irányuló tudományos közömbösséget, mint a földkéregben mérhető gyakoriságukat. A valóságban a lantán (La), a cérium (Ce) vagy a neodímium (Nd) gyakrabban előforduló elemek, mint például az ólom. A csoport tagjaira jellemző, hogy nagyon hasonló kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek (mely elsősorban a telített $5s^2$, $5p^6$ pályák 4f elektronokra gyakorolt árnyékoló hatásának tulajdonítható), fizikai tulajdonságaik (pl. lumineszcens, vagy magmágnes) azonban rendkívül változatosak. Oldhatóságuk semleges

és savas pH-n meglehetősen alacsony, így például a lantán- és cérium-foszfát K_{sp} értéke 4×10^{-23}, illetve $1{,}6 \times 10^{-23}$. Előállításuk jellemzően csapadékképzéssel, a ritkaföldfém valamilyen oldható sójának alkáli-foszfáttal lejátszatott reakciójával történik. A keletkező termék összetétele $REPO_4 \times nH_2O$, ahol n = 0,5–4. Szerkezet szerint a ritkaföldfém-foszfátokat két nagy csoportra bonthatjuk. A könnyebb elemek (a lantántól a gadolíniumig) a monoklin rendszerbe tartoznak, ahol a központi atom 9-es koordinációs számmal rendelkezik. A csoport nehezebb elemei (a terbiumtól a lutéciumig, továbbá az ittrium és a skandium) a tetragonális rendszerhez tartoznak, ahol a központi atom koordinációs száma 8.[20]

Különböző vegyületeiket manapság elterjedten alkalmazzák az ipar számos területén. Többek között beszélhetünk ritkaföldfémeket tartalmazó katalizátorokról, melyeket kőolajfinomításhoz használnak, LED-ekről, melyeket világításhoz vagy kijelzőpanelek gyártásához használnak, permanens mágnesekről, melyeket például az autóiparban alkalmaznak, illetve kontrasztanyagokról, melyeket részletgazdagabb MRI-képek készítéséhez használnak. Nagy hőstabilitásuknak köszönhetően pedig előszeretettel alkalmazzák őket kerámiabevonatként.

2.4. Cérium-foszfát jellemző tulajdonságai és alkalmazásai

A ritkaföldfém-foszfátokról fent általánosságban leírtak alapján elmondhatjuk, hogy a cérium-foszfát semleges és savas pH-n vízben rosszul oldódó anyag. Alacsony hőmérsékleten hexagonális kristályrendszerben kristályosodik, míg magas hőmérsékleten a monoklin fázis a stabil. Bár az esetek többségében ezen két fázisával találkozhatunk, bizonyos körülmények között pirofoszfátformában is előállítható. A hexagonális és monoklin kristályszerkezet anizotróp jellege miatt az előállított termék jellemzően szálas morfológiájú. Kristályszerkezete alkalmas egyéb ritkaföldfémek befogadására, így például előszeretettel adalékolják terbiummal, melynek hatására zölden fluoreszkáló anyagot kapunk.[21-27] Fotolumineszcens tulajdonságát biológiai nyomjelzésben[28] vagy például szenzorikában[29-32] lehet kamatoztatni. A cérium-foszfát stabil kristályszerkezetét a ritkaföldfémek beépítésén túl veszélyes, hosszú felezési idejű radionuklidok immobilizálására is alkalmazhatjuk, így téve biztonságosabbá azok tárolását.[33] Önmagában és bioszervetlen kompozitként is alkalmazható szennyező nehézfémek ioncserével történő eltávolítására,[34-39] felületének savas karaktere pedig katalízisben,[40-44] mint katalizátor vagy katalizátorhordozó használható ki. Protonvezetési tulajdonságait szintén tudományos érdeklődés övezi, mely elsősorban a vezetési mechanizmus pontosabb megértését és a tüzelőanyag-cellákban található

protonvezető membránok hatékonyságának növelését célozza.[45] A témával a 2.8-as fejezetben részletesebben is foglalkozunk.

2.5. Egydimenziós cérium-foszfát nanoszerkezetek előállítása

Cérium-foszfát nanoszálak, nanorudak, nanocsövek és nanoszalagok előállítására számos eljárást találhatunk az irodalomban. A módszerek változatossága elsősorban annak köszönhető, hogy a cérium-foszfát egydimenziós növekedése kristályszerkezetéből fakadó belső tulajdonság, mely változatos körülmények ellenére is megtartja növekedési habitusát. A szerzők jelentős része tehát tévesen tulajdonítja a szálas növekedést magának az eljárásnak, sokkal inkább beszélhetünk az egydimenziós növekedés tág határok közötti toleranciájáról. Ebben a fejezetben sorra vesszük az egydimenziós cérium-foszfát nanoszerkezetek előállítására kidolgozott eljárásokat.

2.5.1. Hidrotermális eljárás

Cerium-foszfát nanoszálak előállítására a hidrotermális szintézis a legelterjedtebben alkalmazott módszer. Az eljárás során teflonbélésű, rozsdamentes acélköpennyel ellátott, nyomástartó autoklávokat használnak a szükséges nyomás és hőmérséklet biztosításához. Mivel a lantanoidák azonos kristályrendszerbe tartozó csoportja (pl. monoklin) hasonlóan viselkedik, azok előállítására több szerző is általános szintézismódszert dolgozott ki. Ezek az eljárások, bár különböző időpontban, különböző újságokban jelentek meg, apróbb paramétermódosításoktól eltekintve lényegében ugyanazt az eljárást írják le. Kiidulási anyagként $Ln(NO_3)_3$- vagy $LnCl_3$-sókat, valamint H_3PO_4, $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, $(NH_4)_3PO_4$, NaH_2PO_4 prekurzorokat alkalmaznak. Egyes esetekben lantanoida-oxidokból indulnak ki, melyet első lépésben feloldanak salétromsavban. A foszfátprekurzorok esetében pedig előfordul, hogy a fent felsoroltak keverékét alkalmazzák. A prekurzoroldatok összekeverése után, ha szükséges, pH-t állítanak, majd a szuszpenziót autoklávba töltve a reakciót 10–240 °C-on 8–48 h-n keresztül hagyják reagálni. Végül a keletkező terméket desztillát vízzel és etanollal mossák.[46-52] Mivel ezek az eljárások nem alkalmaznak felületaktív vagy kelátképző, azaz anizotróp növekedést elősegítő anyagokat, a pH-nak és az alkalmazott reakció-hőmérsékletnek kulcsfontosságú szerepe van a keletkező termék morfológiájának és kristályszerkezetének befolyásolásában. A szálas növekedésnek jellemzően a savas pH kedvez, mely változtatásával befolyásolni tudjuk a szálak hossz/átmérő arányát. A reakció-hőmérséklet gondos megválasztásával ugyanakkor a hexagonális vagy

monoklin kristályszerkezet kialakulását segíthetjük elő.[51] Hexagonális nanoszálakat jellemzően 150 °C alatti hőmérsékleten tudunk előállítani, az ennél magasabb hőmérséklet inkább a monoklin kristályszerkezet kialakulásának kedvez. A fent leírt egyszerű hidrotermális módszer alkalmas összetettebb nanoszerkezetek, így például mag-héj struktúrák előállítására. Egy ilyen szerkezet kialakításához Fang és munkatársai a keletkezett nanoszálakat a héjnak szánt ionokat tartalmazó oldatban szuszpendálták, majd egy további hidrotermális kezelést alkalmazva leválasztották a héjat a nanoszálak felületére.[25] Egyes esetekben a szálnövekedést elősegítendő felületaktív anyagokat alkalmaznak. Bu és munkatársai $Ce(NO_3)_3$-ot és Na_3PO_4-ot használtak prekurzorként a $CePO_4$ nanoszálak előállításához.[53] A pH beállítása után azonban még Pluronic P123 blokk-kopolimer adagolásával érték el az egységesebb szálmorfológia kialakulását. Lin és szerzőtársai terbiummal adalékolt $CePO_4$ nanoszálakat állítottak elő CTAB hozzáadásával.[26] Tapasztalataik alapján a CTAB mennyiségének növelése a reakcióelegyben a nanoszálak átmérőjének és hosszának növekedését eredményezte. Bao és szerzőtársai első lépésben megfelelő koncentrációjú cérium-nitrát- és ammónium-oxalát-oldatok összekeverésével cérium-oxalátot állítottak elő, majd a keletkező szuszpenzióhoz foszforsavat adagoltak.[22] A reakcióelegyet ezután hidrotermális kezelésnek vetették alá. A reakcióban az oxalátnak többes funkciót tulajdonítottak. Egyrészt karboxilcsoportjával kelátot képezett, másrészt meghatározott kristálylapokhoz kötődve a szálnövekedést irányította. A cérium- és oxalátionok arányának szabályozásával pedig befolyásolni tudták a keletkező nanoszerkezetek kristályszerkezetét is. Guan és munkatársai cérium-karbonátot és tetrafoszforsavat alkalmaztak prekurzorként $CePO_4$ nanoszálak előállításához.[54] Tapasztalataik alapján a tetrafoszforsav koncentrációja kulcsfontosságú a keletkező termék morfológiája szempontjából, egy bizonyos koncentráció alatt ugyanis a nanoszálak mellett nanorészecskék is megjelentek a végtermékben. Ugyancsak megfigyelték, hogy ha $Ce_2(CO_3)_3$ helyett $Ce(NO_3)_3$-ot használnak prekurzorként, akkor nanoszálak helyett mikrogömböket kapnak. Chen és szerzőtársai mikrométer nagyságú $Ce(OH)CO_3$:Tb rudakból kiindulva állítottak elő terbiummal adalékolt cérium-foszfát csöveket.[55] A $CePO_4$:Tb csövek előállításához a prekurzor $Ce(OH)CO_3$:Tb rudakat először etanolban szuszpendálták, majd hidrotermális körülmények között foszforsavval reagáltatták. Miután a prekurzorrudak felületén kialakult a megfelelően vastag foszfátréteg, a maradék prekurzort salétromsavval kioldották. Ennek hatására üreges $CePO_4$:Tb csövek jöttek létre. Nemrégiben Palma-Ramírez és szerzőtársai mikrohullámú besugárzással elősegített hidrotermális szintézist mutattak be cérium-foszfát nanoszálak előállítására.[56] Ahogy azt a megelőző tanulmányokban már

megfigyelték, Palma-Ramírez-ék is azt tapasztalták, hogy nanorudak csak alacsony pH-n (pH = 1) keletkeztek, míg magasabb pH-n (pH = 11) félgömbök alakultak ki.

2.5.2. Szonokémiai eljárás

Szonokémiás szintézis során a reakcióelegyet nagy energiájú ultrahanggal sugározzuk be, így biztosítva a termék kialakulásához szükséges energiát. A folyadékban a besugárzás hatására kavitáció jön létre, melyet apró buborékok keletkezése, majd összeroppanása eredményez. A folyamat során lokálisan akár ~5000 K hőmérséklet és ~20 MPa nyomás is kialakulhat, 10^{10} K/s-os hűlési sebesség mellett.[23,57,58] Ezek az extrém körülmények tehát csak pillanatszerűen jelentkeznek minden egyes buborékrobbanás után. Egyes szerzők úgy gondolták, hogy ez a hatalmas energia felhasználható egydimenziós nanoszerkezetek előállítására is. A szakirodalomban közölt cikkek mindegyikében prekurzorként a lantanoidák nitrát vagy klorid sójának megfelelő koncentrációjú vizes oldatát, illetve megfelelő koncentrációjú foszforsavoldatot használtak. A prekurzoroldatok összeöntése után a keletkező szuszpenziót pár órán keresztül ultrahangos besugárzásnak vetették alá. A keletkező terméket ezután az esetek többségében desztillált vízzel és etanollal, alaposan tisztították. A fentiek alól kivétel Dezfuli és szerzőtársainak cikke, ahol foszforsav helyett $NH_4H_2PO_4$-ot használtak foszfátprekurzorként, a pH-t ammóniával állították a megfelelő értékre, a cérium-nitrát-oldatot pedig csepegtetve adagolták a foszfátprekurzort tartalmazó oldathoz.[32] A szerzők a pH változtatásán felül vizsgálták a prekurzorkoncentráció, valamint a hozzáadott PEG és etanol termékmorfológiára gyakorolt hatását is. A paraméterek változtatásával nanorészecséket, nanorudakat és korallzátonyszerű cérium-foszfát struktúrákat tudtak előállítani. A fenti módszerek ebben az esetben is alkalmasak adalékolt, illetve mag-héj szerkezetű nanostruktúrák előállítására.[23,59,60] Szembetűnő, hogy az összes ultrahangos besugárzással előállított mintánál a nanoszálak sokkal rövidebbek voltak, mint a többi alkalmazott előállítási módszer esetében. Ez a különbség megfigyelhető Brown és munkatársai cikkében is,[61] ahol a kontrollkísérletben (ultrahangos besugárzást mellőzve, csak melegítve) a szálak sokkal hosszabbak voltak, mint az ultrahanggal besugárzott mintában. Megjegyzendő továbbá, hogy Brown-ék nem egy lépésben öntötték össze a prekurzoroldatokat. A foszforsavat ugyanis cseppenként adagolták a lantanoidasót tartalmazó oldathoz. Yu és szerzőtársai szintén végeztek kontrollkísérletet, melyben mellőzték az ultrahanggal történő besugárzást.[62] A termékről készített SEM-képek alapján azt a tanulságot vonták le, hogy a keletkezett termék szabálytalan morfológiájú, holott az idő függvényében

végzett kísérletüknél a nagyobb nagyítású SEM-képeken jól látható, hogy az általuk alaktalannak minősített struktúrák valójában szövetszerűen összeállt nanoszálak, melyek az ultrahangos besugárzás hatására széttöredeztek és kisebb kötegekbe álltak össze.

Az ultrahanggal elősegített szálnövekedés tehát nem teljesen egyértelmű. Ez többek között abból a tényből fakad, hogy a cikkek jelentős része nem foglalkozik kontrollkísérletek elvégzésével, amikor pedig igen, kiderül, hogy besugárzást mellőzve hosszabb szálak állíthatók elő, mint besugárzással. Tudván, hogy az egydimenziós növekedés ezeknél az anyagoknál kristályszerkezetből fakadó tulajdonság és akár szobahőmérsékleten is végbemegy, az ultrahangos besugárzás szükségszerűsége megkérdőjelezhető, mely inkább eredményezi a szálak fragmentációját, minthogy elősegítené a szálnövekedést. Bár XRD-felvételek tanúsága szerint a szálak kristályossága ultrahangos besugárzást követően növekszik, ez könnyen lehet, hogy egyszerűen a megemelkedett reakció-hőmérsékletnek köszönhető. Ha nem alkalmazunk külső hűtést, ez elérheti a 80 °C-ot is. További érdekesség, hogy bár a kavitáció során felszabaduló hatalmas energia indokolhatná a magasabb hőmérsékleten stabil monoklin kristályszerkezet kialakulását, ezzel szemben az összes szonokémiás cikkben azt tapasztalhatjuk, hogy a termék az alacsonyabb hőmérsékleten stabil hexagonális kristályszerkezettel rendelkezik.

2.5.3. Szol-gél eljárás

Cérium-foszfát nanoszálak szol-gél eljárással történő előállítására nincs sok példa az irodalomban. Ez vélhetően a módszer időigényességével, illetve a keletkező nanoszálak gyenge minőségével (rövid nanorudak és azok töredékei) magyarázható. A Rajesh és munkatársai által kidolgozott eljárásban először megfelelő koncentrációjú cérium-nitrát-oldathoz folyamatos keverés mellett fokozatosan foszforsavoldatot adagoltak.[63] A keletkező csapadékot desztillált vízzel alaposan mosták, majd szuszpendálták és salétromsavval stabilizálták. Az így előállított szolt ammónia-atmoszférába helyezték 48 órára, melynek hatására végbement a gélesedési reakció. A keletkező gélt végül 80 °C-on szárították.

2.5.4. Mikroemulziós eljárás

Mikroemulziós szintézisek során két egymással nem elegyedő fázisból hoznak létre fordított micellás rendszert, melynek vizes fázisában a nanoszálak kialakulásához szükséges prekurzorok vannak feloldva. A micellákat felületaktív anyaggal stabilizálják. Cao és munkatársai első lépésben külön-külön elkészítették a fordított micellás rendszereket mindkét

prekurzorral ($Ce(NO_3)_3$ és H_3PO_4).[64] Szerves fázisként ciklohexán/n-pentanol keveréket, míg stabilizátorként CTAB-ot használtak. A két mikroemulziót ezután összeöntötték, majd autoklávban 140 °C-on 12 órás hidrotermális kezelésnek vetették alá. Kísérleteik során megállapították, hogy a szintézisnél alkalmazott H_2O/CTAB mólarány kulcsfontosságú a keletkező termék morfológiája szempontjából. A szálak növekedése szempontjából a 10–30-as mólarány bizonyult hatásosnak. Xing és szerzőtársai Cao-ékhoz hasonlóan először a prekurzorok vizes oldatából külön-külön fordított micellás rendszert készítettek. Szerves fázisként izooktánt, felületaktív anyagként pedig NaAOT-t használtak.[65] A két azonos térfogatú mikroemulziót ezután összerázták, majd szobahőmérsékleten különböző ideig állni hagyták (akár több hónapig is). A tisztítatlan termék egyforma 2,2 ± 0,3 nm átmérővel rendelkező, amorf nanorudakból állt. Az izooktánnal történő alapos tisztítás után az amorf nanorudak kristályos nanoszálakká alakultak. Kísérleteik során kimutatták, hogy ennél a rendszernél a PO_4/Ce vagy a H_2O/NaAOT arány változtatása nem befolyásolja számottevően a keletkező részecskék morfológiáját. Az előzőektől eltérően Zhang és munkatársai már nem fordított micellás rendszerrel dolgoztak.[66] A tributil-foszfátban feloldott cérium-nitráthoz megfelelő koncentrációjú [Omim]Cl ionos folyadék vizes oldatát adták, ezzel áttetsző mikroemulziót létrehozva. Az elkészült mikroemulzióhoz ultrahangos besugárzás közben megfelelő koncentrációjú NaH_2PO_4 vizes oldatát csepegtették, majd az elkészült reakcióelegyet 100 °C-on 48 órás hidrotermális kezelésnek vetették alá. A szerzők szerint mind a TBP mind pedig az [Omim]Cl kulcsszerepet játszik a nanoszálak kialakulásában. A vizes rendszerben először TBP/[Omim]Cl micellák alakulnak ki, melyekbe a lassan behatoló foszfátionok a cériumionokkal csapadékot képeznek. Az így kialakuló kristályok az Ostwald-érés során nanoszálakká nőnek. Chall és szerzőtársai Xing-ékhez hasonlóan AOT-vel stabilizált fordított micellás rendszert dolgoztak ki cériummal és terbiummal adalékolt lantán-foszfát nanorudak előállítására.[67] Kísérleteik során vizsgálták a prekurzorkoncentráció, a H_2O/AOT mólarány és a szerves közeg szénlánchosszának termékmorfológiára gyakorolt hatását. Megfigyeléseik alapján a részecskeméret fordítottan arányos a szerves oldószer szénláncának hosszával: rövidebb szénláncú oldószerben ugyanis nagyobb részecskéket kaptak. Továbbá alacsony H_2O/AOT mólarány mellett a micellák fala merev maradt, ami csökkentette a micellák közötti anyagcsere lehetőségét, így a részecskék növekedése is lassabb volt. A szerzők elsősorban ezzel a lassú növekedéssel próbálták magyarázni, hogy 10-es H_2O/AOT mólarány esetén nanorudak helyett virágszerű szferulitokat kaptak. Nagyobb H_2O/AOT mólarány mellett a micellafal sokkal instabilabbá vált, ami növelte a micellaegyesülés lehetőségét, ezzel együtt pedig a részecskék növekedési sebességét is.

Hasonlóképpen, alacsony AOT-koncentráció esetén nagyobb részecskék alakultak ki, míg fordított esetben kisebbek.

2.5.5. Biológiai eljárás

A cérium-foszfát biológiai úton történő előállításához a sejtek egy védekező mechanizmusát használják ki; a környezetükben szennyeződésként megjelenő ionokat a sejtek igyekeznek valamilyen módon immobilizálni. Jiang és szerzőtársai ezt a jelenséget vizsgálták, amikor élesztőgomba (Saccharomyces cerevisiae) sejttenyészetet adott koncentrációjú Ce^{3+}-oldatba helyeztek.[68] Megfigyelték, hogy a sejtek felületén szálas morfológiájú csapadék válik le. Utóbbit szerkezetvizsgálatnak alávetve kiderült, hogy monoklin (!) kristályszerkezetű cérium-foszfátról van szó, annak ellenére, hogy az oldat eredetileg nem tartalmazott foszfationokat. A foszfátot tehát a sejtek választottak ki és juttatták környezetükbe, ahol azok a cériumionokkal csapadékot képeztek. A kutatók megfigyelése szerint a közeg pH-ja érzékenyen befolyásolta a keletkező szálak hosszát, ugyanis 5-ös pH-n a szálak jelentősen hosszabbra nőttek, mint 3-as vagy 4-es pH-n.

2.5.6. Alacsony hőmérsékletű eljárások

Jól bizonyítja a cérium-foszfát könnyű kezelhetőségét, hogy szálas szerkezetben történő előállítása az eddigiektől eltérően sokkal alacsonyabb hőmérsékleten, akár energiabefektetés nélkül is megvalósítható. Profitorinetált gazdaságban az egyszerű, költséghatékony eljárások mindig előnyt fognak élvezni a túlbonyolított, költséges technológiákkal szemben. Ezt felismerve a kutatók nagy erőfeszítéseket tesznek, hogy olyan reakciókörülményeket találjanak, ahol az anyagok természetükből fakadóan veszik fel az általunk kívánt szerkezeti sajátságokat.

Megfelelő kémiai környezetben a cérium-foszfát természeténél fogva vesz fel szálas morfológiát, akár már szobahőmérsékleten is. A cérium-foszfát alacsony hőmérsékletű szintézisével több tanulmányban is találkozhatunk. A szintézisek egy részében közös, hogy először külön-külön elkészítik a prekurzorok (hidrotermális szintézisnél tárgyaltak) megfelelő koncentrációjú vizes oldatát, majd egy lépésben,[69-72] vagy lassan adagolva[24,30,73,74] összekeverik azokat. Ezután beállítják a reakcióelegy pH-ját[30,71-74] a kívánt értékre, végül érni hagyják azt. A reakciót különböző hőmérsékleteken (25 °C,[30,69,71,72] 50 °C,[74] 60 °C,[71] 80 °C,[24,73] 100 °C[70]), különböző ideig (2 h,[24] 3 h,[69,71] 8 h,[30] 12 h,[73] 20 h,[71,74] 960 h[72]) játszatják le, majd a keletkező terméket tisztítják. Egyes esetekben a prekurzorokon kívül felületaktív

anyagokat is adagolnak a reakcióelegyhez.[24] A termék morfológiai sajátságait elsősorban a reakció hőmérsékletével és az alkalmazott pH-val befolyásolják. Több tanulmányban is olvasható, hogy a szálas növekedésnek elsősorban a savas pH kedvez. Kitsuda és Fujihara egydimenziós, terbiummal adalékolt cérium-foszfát nanoszerkezeteket csak megfelelő mennyiségű HCl reakcióelegyhez való adagolása után tudott előállítani.[71] Yang és szerzőtársai kimutatták, hogy minél drasztikusabban növelik a reakcióelegyhez adott HNO_3 mennyiségét, annál nagyobb lesz a keletkező nanoszálak hossz/átmérő aránya. Megfigyelték továbbá, hogy a magasabb hőmérséklet és az oldószerkeverék (víz/etanol) alacsonyabb etanoltartalma is a szálak hossz/átmérő arányának növekedését eredményezi.[75] Az eddigieknek ellentmond Wang és Gao megfigyelése, miszerint a 6,9-es pH-n előállított nanoszálak nagyobb hossz/átmérő aránnyal rendelkeztek, mint azok 1,2-es pH-n előállított társai.[70]

Zhang és Wong templáttal segített, szobahőmérsékletű eljárást dolgozott ki terbiummal adalékolt cérium-foszfát nanoszálak és kéveszerű nanostruktúrák előállítására.[28] A reakcióhoz egy félbevágott U-alakú csövet használtak, a félbevágott csővégek közé polikarbonát membránt helyeztek. A membrán két oldalát a két prekurzoroldattal töltötték fel, majd hagyták, hogy azok a membrán pórusain átdiffundálva reakcióba lépjenek. A reakció során a pórusokban kéveszerű struktúrák, míg a membránon kívül nanoszálak alakultak ki. Utóbbiak a szerzők feltételezése szerint a kévék végeiről töredeztek le.

Az eddig tárgyalt szintézisek kisebb módosításával Tang és szerzőtársai sikeresen állítottak elő cérium-foszfát nanocsöveket.[76] Először foszforsavat melegítve kondenzált egyenesláncú polifoszfátot hoztak létre, majd ehhez csepegtettek hozzá diammónium-cérium-nitrát-oldatot. A reakcióelegyet 110 °C-os hőmérsékleten tartották. Megfigyeléseik alapján a magas reakció-hőmérséklet kulcsfontosságú volt a nanocsövek kialakulása szempontjából, ugyanis 90 °C alatt jellemzően csak tömör nanoszálakat kaptak nanocsövek helyett.

2.6. Háromdimenziós cérium(lantanoida)-foszfát nanoszerkezetek előállítása

Bár a háromdimenziós nanoszerkezetek sokféle alakot ölthetnek, ebben a fejezetben egy-két kivételtől eltekintve szferulitokkal foglalkozom. A szferulitok gömbszerű, kisebb alegységekből, jellemzően szálakból felépülő, tengerisünre, vagy virágokra emlékeztető struktúrák. A természetben sokfelé megtalálhatjuk őket, így többek között szferulitok keletkezhetnek magmás kőzetek megszilárdulásakor. Az emberi szervezetben kialakuló

vesekő, továbbá egyes élőlények, mint például a tengerisünök, szintén szferulitmorfológiájúak. Számos ásvány a természetben szferulitként kristályosodik és műanyagokban is megfigyelhetjük ezeket a szerkezeteket. A szferulitok kialakulására Maleev, korábbi kutatásokra alapozva, három lehetséges elméletet valószínűsített:[77]

1) Az úgynevezett metakolloidok esetében a gömbszerű morfológia kialakulásának oka a folyadék-gél határfelületen létrejövő felületi feszültségből ered, ugyanis a gömbalak szolgáltatja a legkisebb felületet adott térfogatra vonatkoztatva.

2) A második elmélet szerint a gömbszerű morfológia sok kis aggregálódott kristálymag egyszerre történő, sugárirányú növekedésének köszönhető.

3) Egy további mechanizmus szerint a szferulit egy központi kristály két végének sorozatos hasadásával és kihajlásával alakul ki.

Bár Maleev csak három eshetőséget vett számba, azóta újabb kutatások bizonyították, hogy összetettebb mechanizmusok is elképzelhetőek ezen szerkezetek létrejöttére. Tao és szerzőtársai hidroxi-apatit szferulitok kialakulását vizsgálták.[78] A kristálynövekedés kezdeti szakaszában amorf kalcium-foszfát magok keletkeztek és aggregálódtak. A reakció előrehaladtával a felületről sugárirányban, hidroxi-apatit kristályok nőttek ki Kirkendall-mechanizmussal. A reakció végén üreges szferulitok alakultak ki. Több kutatócsoport is megfigyelte továbbá, hogy a megfelelő reakciókörülmények, és szerkezetmódosító ionok, vagy biopolimerek alkalmazása a kezdetben különálló primer egységek szferulitszerkezetbe történő önrendeződését eredményezi.[79-81] Kniep és szerzőtársai fluorapatit kristályok növekedésének vizsgálata során mutatták ki, hogy az anizotróp központi kristályok intrinsic elektromos tere is előidézheti a gömbszerű szerkezet kialakulását.[82,83] Megjegyzendő továbbá, hogy bizonyos szferulitok kialakulásánál a fent említett mechanizmusok keverékét is megfigyelték.[84,85]

Egzotikus morfológiájukon túl a szferulitszerkezetű anyagok számos területen jobban teljesítettek, mint nanoszál, nanorészecske vagy esetleg tömbi megfelelőjük. Ez további anyagok szferulitstruktúrában történő előállítási lehetőségeinek kutatását, illetve a kialakulási mechanizmusuk pontosabb megértését ösztönözte.

2.6.1. Hidrotermális eljárás

A nanoszálak esetében láthattuk, hogy a hidrotermális eljárás egyszerű, jól bevált technológia, mely kiválóan alkalmazható 3D nanoszerkezetek előállítására is. Ma és szerzőtársai EDTA-t alkalmazó hidrotermális eljárásukkal mogyoró, illetve orsó alakú $CePO_4$ nanostruktúrákat állítottak elő.[86] A reakcióelegy pH-jának előzetes beállítása után a hidrotermális kezelést 220 °C-on 12 órán keresztül végezték. Megfigyeléseik alapján 10-es pH-n elsősorban mogyoró alakú részecskék keletkeztek, míg a pH csökkentésével a mogyoró alakú részecskék megnyúltak és orsóalakot vettek fel. Az EDTA/Ce arány szintén érzékenyen befolyásolta a részecskék morfológiáját. 1-es arány mellett kizárólag különálló nanorudak keletkeztek, míg 3-as arány esetében megjelentek a mogyoró alakú részecskék.

Zhang és szerzőtársai felületaktív anyagok felhasználása nélkül, kizárólag a pH és a Ln/P mólarány szabályozásával hidrotermális úton állítottak elő, háromféle, európiummal adalékolt lantán-foszfát szferulitot.[87] 0,15-ös pH és 1/1-es Ln/P mólarány mellett tengerisünszerű szerkezetek jöttek létre. A pH-t 1-re növelve, a Ln/P mólarányt pedig 1/1, illetve 1/4-nek választva üreges, illetve mag-héj szerkezetű gömbök keletkeztek.

Xu és szerzőtársai víz-etilén-glikol keverék alkalmazásával állítottak elő európiummal adalékolt lantán-foszfát szferulitokat szolvotermális körülmények között.[88] Megfigyeléseik szerint a reakcióelegyhez adott HNO_3 mennyisége, vagyis a pH, jelentős mértékben befolyásolta a keletkező termék morfológiai sajátságait. Szferulitok kizárólag savas pH-n keletkeztek, míg semleges pH-n csak különálló mikrorudak kialakulását figyelték meg. Az eredetileg KH_2PO_4-prekurzort H_3PO_4-re cserélve a virágszerű struktúrák eltűnését és pórusos gömbök megjelenését figyelték meg. Ezt a hatást a foszforsav adagolásával túlságosan megemelkedő H^+-koncentrációnak tulajdonították.

Bao és szerzőtársai alacsony hőmérsékletű hidrotermális szintézist dolgoztak ki $CePO_4$ szferulitok előállítására.[89] A PO_4/Ce mólarány változtatásával már 100 °C-on monoklin kristályszerkezetű cérium-foszfátot állítottak elő. 10-es mólarány mellett a termék különálló nanorudakból állt, azonban 120 fölé emelve ezt az értéket szferulitok jelentek meg. A termék kristályszerkezete szintén érdekes függést mutatott az alkalmazott PO_4/Ce aránnyal. Egészen 290-es arányig a termék jellemzően hexagonális kristályszerkezettel rendelkezett, kevés monoklin szennyeződéssel. Amint azonban az arányt eltolták 600-ra, tiszta monoklin fázis jelent meg. A tanulmánnyal kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a szerzők foszforsavat alkalmaztak foszfátprekurzorként. Azaz amikor a PO_4/Ce arányt változtatták, azzal együtt a

pH-t, vagyis az reakcióelegy H^+-koncentrációját is jelentős mértékben eltolták. Bár más publikációkból ismert, hogy a pH komoly befolyásoló tényező a nanoszerkezetek kialakulása szempontjából, a szerzők ennek a paraméternek a tárgyalására nem tértek ki külön.

2.6.2. Magas hőmérsékletű csapadékképzéses eljárás

Schatzmann és szerzőtársai egyszerű, közvetlen csapadékképzéses, adalékanyag-mentes szintézist dolgoztak monoklin kristályszerkezetű $LaPO_4$ szferulitok előállítására.[90] Céljuk a reakció során jelen levő víz kiszorítása, így az alacsony hőmérsékleten stabil hexagonális fázis kialakulásának megakadályozása volt. A reakcióhoz először a foszforsavat 150 °C-ra melegítették, majd a lantán-nitrátot vagy közvetlenül, vagy vízben oldva hozzáadták ahhoz. A jelen levő víz azonnali elforrása után rizs-, illetve virágszerű csapadék vált le a lantán-nitrát adagolásának módjától függően.

2.6.3. Kristálynövekedést szabályozó anyaggal támogatott eljárás

Li és Wing-Wah Yam szobahőmérsékletű szintézist dolgoztak ki terbiummal adalékolt cérium-foszfát szferulitok előállítására.[27] A reakcióelegyhez β-ciklodextrint adtak, mely kulcsszerepet játszott a tengerisünszerű struktúrák kialakulásában. Hiányában csak szabálytalan alakú nanorudak alakultak ki, a pontos hatásmechanizmus azonban még nem tisztázott. A szerzők feltételezték, hogy β-ciklodextrin jelenlétében a magképződés a β-ciklodextrin által jól behatárolt térrészben történik, melyből kiindulva a cérium-foszfát anizotróp növekedésének köszönhetően kialakulnak a nanosünök. A termék morfológiájára szintén nagy befolyással van a reakcióelegy pH-ja. Sünszerű struktúrák kizárólag 1 és 6 közötti pH-n alakultak ki, pH ≈ 6 felett a termék jellemzően véletlenszerű elrendeződésű szálakból, és szabálytalan, vékony lapokból állt.

2.6.4. Mikroemulziós eljárás

Chall és szerzőtársai fordított micellás eljárást dolgoztak ki cériummal és terbiummal adalékolt lantán-foszfát nanorudak előállítására.[67] Bár céljuk nem 3D struktúrák előállítása volt, 10-es H_2O/AOT arány mellett nanorudak helyett szferulitokat kaptak.

2.6.5. Szubsztráton, rétegről rétegre történő leválasztással előállított szferulitok

Liu és szerzőtársai összetett, szubsztráttal elősegített szobahőmérsékletű eljárást dolgoztak ki adalékolt lantán-foszfát szferulitok előállítására.[91] A szintézishez először a

szubsztátot megfelelően előkezelték, hogy felülete karboxilcsoportokkal legyen telítve. Ezután a szubsztrátot megfelelő sorrendben először a lantanoida-, majd a foszfátprekurzort tartalmazó oldatba merítették, végül desztillált vízzel alaposan leöblítették és nitrogénáramban megszárították. A ciklust 30-szor megismételve a szubsztráton szferulitok nőttek.

2.7. Fotolumineszcens lantanoida-foszfátok alkalmazása

A lantanoida-foszfátok sokoldalú anyagok, legelterjedtebben azonban fotolumineszcens tulajdonságuk miatt alkalmazzák őket. Lantanoida-foszfátokat használnak kijelzők háttérvilágításához, LED-lámpákban, pénzhamisítást megakadályozandó bankjegyek megjelölésére, továbbá biológiai nyomjelzésben. Ha nanométerű fotolumineszcens anyagokról van szó, akkor nem véletlen, hogy először az úgynevezett kvantumpöttyökre gondolunk. Ezek a jellemzően 5 nm alatti, félvezető kompozit részecskék méltán szereztek hínevet a fotolumineszcens anyagok táborában. Alkalmazásuk komoly hátránya azonban, hogy többnyire toxikus elemekből készülnek, és vizes környezetben nehezen kezelhetők. A tudományos érdeklődés ezen hátrányos tulajdonságaik miatt az új, kevésbé toxikus, stabil anyagok, így többek között a lantanoida-foszfátok irányába fordult.

Bár a lantanoidák a telített $5s^2$, $5p^6$ pályák 4f elektronokra gyakorolt árnyékoló hatásának köszönhetően hasonló kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, fizikai, így például fotolumineszcens tulajdonságaik, jelentős mértékben eltérnek. A különböző elemek különböző hullámhosszakon emittálnak (Tb^{3+} zöld, Dy^{3+} kék, Eu^{3+} piros), melyeket például $GdPO_4$ mátrixba megfelelő arányban adalékolva fehér fényt emittáló nanorészecskéket lehet előállítani.[92] A kvantumhasznosítás növelése elsőszámú szempont a fluoreszcens alkalmazásra szánt nanoanyagok fejlesztésénél. Minél tökéletesebb (minél kevesebb kristályhibát tartalmaz) egy kristály, annál nagyobb kvantumhasznosítással rendelkezik. Igazán jó minőségű kristályok magas hőmérsékleten és nyomáson állíthatók elő, vagyis a hidrotermális szintézis jelentős szerepet tölt be ezen nanostruktúrák előállításában. A fotolumineszcens nanorészecskék emissziója tovább növelhető mag-héj szerkezetek kialakításával.[21,23-25,53,59,60,75,93] Erre elsősoran azért van szükség, mert a nanorészecskék felületén jelentős mennyiségű nemsugárzó rekombinációs központ található (pl. felületi OH^--csoportok). Ezek ugyan elnyelik a gerjesztett elektronok energiáját, azonban nem bocsátanak ki fotonokat. A fotolumineszcens magra ezért pár nanométer vékony, egybefüggő héjat szoktak növeszteni hasonló rácsparaméterű, nagy tiltottsáv-szélességgel rendelkező anyagból.

Ezáltal a gerjesztést kizárólag a magra lehet korlátozni, és ki lehet küszöbölni a nemsugárzó rekombinációs központokon végbemenő elektronrelaxációt, így növelve a kvantumhasznosítást. A mag-héj szerkezeteknél tapasztalt emissziónövekedést figyeltek meg TBP-vel borított, terbiummal adalékolt cérium-foszfát nanoszálak esetén is.[66] A felületre kötött TBP elősegítette a tökéletesebb részecskefelszín kialakulását, továbbá meggátolta a felületi OH^--csoportokon végbemenő nemsugárzó elektronrelaxáció lejátszódását. Ez a fotolumineszcens intenzitás növekedését eredményezte. Az adalékolt nanoszerkezetekben az emissziót tovább növeli a kristályrács különböző ionjai között végbemenő energiaátadás is. Ezt a folyamatot érzékenyítésként is szokták emlegetni az irodalomban.[94] A terbiummal adalékolt cérium-foszfát esetében a Ce^{3+} és Tb^{3+} között gerjesztés hatására nemsugárzó energiaátadás jön létre, mely folyamat végén a gerjesztett Tb^{3+}-ionok fényemisszió révén relaxálódnak. Az adalékolt ionok kristályrácsbeli optimális mennyisége kulcsfontosságú a maximális emisszió elérése szempontjából. Egyes tanulmányok 5 %-os[22] míg mások 10 %-os[27,55] mólarányban állapították meg ezt az értéket. Az optimális érték fölött és alatt intenzitáscsökkenés tapasztalható. Érdekes megfigyelés, hogy a részecske lumineszcens emissziója oxidatív, majd reduktív kezeléssel ki/be kapcsolható.[27,55,69,71] A terbiummal adalékolt cérium-foszfát esetében ez a Ce^{3+}-ionok Ce^{4+}-ionokká történő részleges oxidációjával magyarázható. Ennek hatására a $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ energiaátmenet sokkal kedvezményezettebbé válik a $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ átmenettel szemben, ami lumineszcens kioltáshoz vezet. A reakciót azonban fel lehet használni szenzor alkalmazásokban is, például C-vitamin kimutatására.[30]

További megfigyelések arra utalnak, hogy a részecskék morfológiája, illetve felépítése hatással lehet az emissziós csúcsok arányára, vagy éppen azok intenzitására. Liu és szerzőtársai kimutatták, hogy a nanoszálak esetében egyes átmenetek nagyobb intenzitással jelennek meg a spektrumon, mint nanorészecskék esetében. Ezt a hatást a fotolumineszcens ion 1D szerkezetben elfoglalt, megváltozott pozíciójával magyarázták.[91] Fang és szerzőtársai megfigyelték, hogy a nanoszálak fotolumineszcens intenzitása a hossz/átmérő arányuk növekedésének hatására erősödött.[95] A 3D fotolumineszcens nanostruktúrákon végzett kutatások szintén érdekes eredményekkel szolgálnak. Fu és Bu kimutatták, hogy az orsószerkezetbe rendeződő nanorudak nagyobb luminescens intenzitással rendelkeznek, mint különálló testvéreik.[96] Hasonlóképpen, Becerro és szerzőtársai is azt tapasztalták, hogy összetett ikerkristályaik nagyobb emissziós intenzitást mutatnak, mint nanorúd társaik.[92]

Disszertációmban nem foglalkozok mélyrehatóan az előállított nanoszerkezetek fotolumineszcens tulajdonságainak elemzésével. A fotolumineszcens mérések kizárólag a nanoszerkezetek egymáshoz viszonyított, szerkezetfüggő intenzitáskülönbségeit hivatottak összehasonlítani.

2.8. Foszfátalapú protonvezető membránok tüzelőanyagcella-alkalmazáshoz

Fenntartható gazdasági fejlődésünk felé vezető út egyik technológiai mérföldköve a hatékonyabb tüzelőanyag-cellák fejlesztése. Működésük szerint a tüzelőanyag-cellákat több típusba sorolhatjuk, melyek közül a PEMFC (Protonvezető membrános/Polimer elektrolit membrános tüzelőanyag-cella) technológia tekinthető a legszélesköűrben kiaknázhatónak. A hétköznapi elektromos eszközeink enegiaellátásától egészen a gépjárműveink meghajtásáig számos területen alkalmazhatjuk őket. A hagyományos PEMFC technológia nagy hátránya azonban annak polimeralapú protonvezető membránja, mely 100 °C-nál magasabb hőmérsékleten nem üzemeltethető szerkezeti stabilitásának romlása nélkül. E hőmérséklet felett a membrán nedvesítéséhez használt víz is elforr, mely tovább csökkenti annak hatékonyságát. A probléma megoldására higroszkópos oxidok és heteropolisavak membrán polimer mátrixába történő bekeverésével próbálkoztak. Ez javítja annak szerkezeti stabilitását, egyúttal pedig magas hőmérsékletű vízháztartását.[97,98] A szerkezeti stabilitás további növelése érdekében a polimer mátrixot szervetlen vagy fémorganikus vázra cserélhetjük.[99]

A PEMFC-k tipikus üzemhőmérsékletén a Grotthuss-típusú protonátadásos vagy az úgynevezett ’vehicle’ mechanizmust valószínűszíthetjük.[100-104] Ezen mechanizmusok leghatékonyabb lejátszódásához gondosan megtervezett membránokra van szükség. A foszfor-, és foszfonsav funkcionalizált membránok e tekintetben ígéretes jelölteknek tűnnek. A felületen található foszfátcsoportok ugyanis öndisszociációjuk révén egyszerre szolgálnak protondonorként és -akceptorként, mely dinamikus hidrogénkötés-hálózat kialakulását eredményezi.[103,105-107] Egy ilyen hálózat nagy protonvezetést biztosít, még magas hőmérsékleten, víz hiányában is. Jelenleg a polimer membránok funkcionalizálásán kívül, azok szervetlen foszfátokkal (cirkónium-foszfát, titán-foszfát, cézium-dihidrogén-foszfát, ón-foszfát, lantanoida-foszfátok) történő helyettesítésére folynak kutatások.[45,108-112]

Korábbi tanulmányok rávilágítottak, hogy egy anyag protonvezető képessége jelentős mértékben függ annak szerkezeti és felületkémiai tulajdonságaitól.[113-115] Zirkónium-tetrafoszfát koordinációs polimer esetében például a kristályszerkezet átrendeződése a

protonvezetés csökkenésével járt.[116] Ugyanakkor cézium-dihidrogén-foszfát esetében egy úgynevezett szuperprotonos hőmérséklet-átmenetet figyeltek meg, mely felett az anyag protonvezetése megnő.[112] A szerkezetfüggő protonvezetési sajátságokat ón-pirofoszfát esetében is megfigyelték. Ez esetben a köbös/pszeudoköbös szerkezettel rendelkező ón-pirofoszfát jelentősen jobban vezetett, mint réteges és amorf szerkezettel rendelkező társai.[117]

Az irodalomban szintén találhatunk számos tanulmányt lantanoida-foszfátok protonvezetésének vizsgálatára, azonban ezek mindegyike a vizsgált anyag magas hőmérsékletű protonvezetésével foglalkozott.[118-121] A cérium-foszfát alacsony hőmérsékletű, kristályszerkezet-függő protonvezetési tulajdonsága tehát olyan téma, amellyel érdemes foglalkozni.

3. CÉLKITŰZÉS

A nanotechnológia egyik alapvető célja az anyagok nanoméretben történő előállítása, ezzel pedig újfajta, a tömbi fázisban nem tapasztalható tulajdonságok életre hívása. Idővel a kutatók rájöttek, hogy a méreten kívül a morfológia, illetve a kristályok szerkezete is alapvetően befolyásolja az anyagok fizikai tulajdonságait. Napjainkban tehát intenzív kutatások folynak nulla-, egy-, két-, és háromdimenziós nanoanyagok minél egyszerűbb és költséghatékonyabb előállítására.

Az elmúlt években az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken komoly kutatások folytak egydimenziós nanoszerkezetek előállítása és vizsgálata területén. Doktori munkám során ebbe a kutatási vonalba kívántam becsatlakozni, amikor egy- és háromdimenziós cérium-foszfát nanoanyagok vizsgálatával kezdtem foglalkozni.

A doktori munkám során vizsgált problémákat az alábbiakban pontokba szedve ismertetem:

- Monoklin kristályszerkezetű cérium-foszfát nanoszálak hidrotermális módszerrel történő előállítása. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata Raman-spektroszkópiás, termogravimetriás és nitrogénszorpciós mérési módszerekkel. A szálnövekedés mechanizmusának vizsgálata nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével.
- Hexagonális kristályszerkezetű nanoszálak és nanosünök egyszerű, költséghatékony előállítási módszerének kidolgozása. A szerkezetek kialakulásának, terbiummal történő adalékolásának és szerkezeti stabilitásának vizsgálata. A reakcióparaméterek termékmorfológiára gyakorolt hatásának felderítése. A szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságok vizsgálata.
- Hexagonális kristályszerkezetű szferulitok kialakulásának vizsgálata áramlásos rendszerben. A reakcióparaméterek szerkezeti sajátságokra gyakorolt hatásának kimutatása. A kialakulási mechanizmusok felderítése a szferulitok makroszkópos morfológiai, illetve nanoszkopikus kristályszerkezeti sajátságai alapján. Szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságok vizsgálata.
- Hexagonális és monoklin nanoszálak hőstabilitásának vizsgálata elektronmikroszkópos, röntgendiffraktometriás, IR- és Raman-spektroszkópiás, termogravimetriás és nitrogénszorpciós módszerek alkalmazásával.

- Hexagonális és monoklin nanoszálak szerkezetfüggő protonvezetési tulajdonságainak vizsgálata. A felület jellemzése víz-, és nitrogénszorpció, hőmérséklet-programozott ammóniadeszorpció és potenciometriás titrálás alkalmazásával. A protonvezetési tulajdonságok vizsgálata impedanciaspektroszkópia és tranziens ionáram módszerekkel. Ekvivalens hálózat kidolgozása az impedanciaspektroszkópiás tapasztalati görbék leírására. A protonvezetési mechanizmus értelmezése az ekvivalens hálózat paramétereire kapott értékek alapján.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. A kísérleti munka során felhasznált anyagok

Cérium-foszfát nanoszerkezetek előállításához használt anyagok:

Cérium-nitrát-hexahidrát ($Ce(NO_3)_3 \times 6H_2O$) – Sigma-Aldrich

Terbium-nitrát-pentahidrát ($Tb(NO_3)_3 \times 5H_2O$) – Sigma-Aldrich

o-Foszforsav (H_3PO_4) – Molar Chemicals Kft.

Abszolút etanol (C_2H_5OH) – Molar Chemicals Kft.

Ioncserélt víz

Állandó relatív páratartalom előállításához felhasznált anyagok:

A mérések során a mintákat állandó relatív páratartalmakon tartottuk, amihez a 4.1. táblázatban felsorolt szilárd sójukkal érintkező telített sóoldatokat használtuk.[122]

Relatív páratartalom	Alkalmazott vegyület	Gyártó
6 %	Lítium-bromid (LiBr)	Sigma-Aldrich
11 %	Lítium-klorid (LiCl)	Fluka
22 %	Kálium-acetát (CH_3COOK)	Reanal
33 %	Magnézium-klorid ($MgCl_2$)	Sigma-Aldrich
43 %	Kálium-karbonát (K_2CO_3)	Fluka
53 %	Magnézium-nitrát ($Mg(NO_3)_2$	Molar
62 %	Ammónium-nitrát (NH_4NO_3)	Sigma-Aldrich
75 %	Nátrium-klorid (NaCl)	Molar
84 %	Kálium-klorid (KCl)	Molar
94 %	Kálium-nitrát (KNO_3)	Reanal
100 %	Ioncserélt víz	–

4.1. táblázat: Az állandó relatív páratartalmú atmoszféra biztosításához felhasznált anyagok.

4.2. Cérium-foszfát nanoszerkezetek előállítása

Monoklin kristályszerkezetű cérium-foszfát nanoszálak előállításához először 60 mL, 0,033 M-os cérium-nitrát-hexahidrát és 20 mL 0,2 M-os foszforsavoldatot készítettünk. A foszforsavoldatot ezután gyors kevertetés mellett hozzáöntöttük a cérium-nitrát-oldathoz. A keletkező fehér szuszpenziót teflonbélésű rozsdamentes acél autoklávba öntöttük, majd 4 órára 200 °C-os kemencébe helyeztük. A végterméket ezután centrifuga segítségével desztillált vízzel és etanollal mostuk.

Hexagonális kristályszerkezetű cérium-foszfát nanoszálak előállításához a 20 mL 0,2 M-os foszforsavoldatot 10 másodperc/csepp adagolási sebességgel, gyors kevertetés mellett fokozatosan hozzácsepegtettük a 60 mL, 0,033 M-os cérium-nitrát-oldathoz. A nanosünök előállításához a foszforsavoldatot gyorsan, egy lépésben öntöttük hozzá a cérium-nitrát-oldathoz. A terbiummal adalékolt mintákhoz a cérium-nitrát-oldathoz megfelelő mennyiségű terbium-nitrát-pentahidrátot adtunk, hogy a $[Ce^{3+}]$:$[Tb^{3+}]$ mólarány 9:1 legyen. A mintákat ebben az esetben is a fentiekhez hasonlóan tisztítottuk.

A cérium-foszfát szferulitok áramlásos rendszerben történő előállításához egy négyzetes üvegedényt használtunk, alján bevezetőnyílással. A reakció során az edénybe öntött 60 mL cérium-nitrát-oldathoz a bevezetőnyíláson keresztül 7 mL/h áramlási sebességgel 2,3 mL foszforsavoldatot adagoltunk perisztaltikus pumpa segítségével. A keletkező csapadékkorongról 3 másodpercenként felvételt készítettünk, a szferulitok kialakulási mechanizmusának vizsgálatához meghatározott időközönként mintát vettünk a csapadékfrontról. A prekurzoroldatok fordított adagolásának termékmorfológiára és kialakulási mechanizmusra gyakorolt hatását is vizsgáltuk. A szferulitok szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságainak vizsgálatához $[Ce^{3+}]$:$[Tb^{3+}]$ = 9:1 mólarányban terbiummal adalékolt mintákat készítettünk.

4.3. Vizsgálati módszerek

4.3.1. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

Transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével lehetőségünk nyílik az anyagok szerkezetének nanométernél kisebb felbontás melletti vizsgálatára. A képalkotáshoz a mintán áthaladó nagy energiára felgyorsított elektronokat használjuk, melyhez megfelelően vékony mintára van szükségünk. Így többek között információt nyerhetünk az anizotróp

nanoszerkezetek növekedésének kristálytani irányáról, a rácsszerkezetben keletkező hibákról, vagy egyszerűen csak a részecskék morfológiai sajátságairól. A mintáinkat egy FEI TECNAI G^2 20 X-Twin, 200 kV-os gyorsítófeszültséggel üzemelő transzmissziós elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A mérésekhez a minták etanolos szuszpenziójából pár cseppet 3 mm átmérőjű, szénfilmmel bevont rézrácsra cseppentettünk.

4.3.2. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópia, transzmissziós társával szemben a minta 3D-s felületi térképezését teszi lehetővé. Mivel a képet nem a mintán áthaladó elektronokból alkotjuk, nincs szükség 5–30 kV-nál nagyobb gyorsítófeszültségre. A mintákat etanolos szuszpenzióból, alumínium mintatartóra rögzített szilícium (111) lapra cseppentettük, majd az elektronok elvezetése érdekében pár nanométer vastag aranyréteggel vontuk be. A méréseket Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük.

4.3.3. Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia (EDS)

Az energiadiszperzív röntgenspektroszkópiás méréseket a fent említett SEM-be szerelt Röntec QX2 detektorral végeztük 20 kV-os gyorsítófeszültség alkalmazása mellett. Az elektron-anyag kölcsönhatás egyik következménye, hogy a vizsgált anyagra jellemző röntgensugárzás jön létre, melynek detektálásával információt kaphatunk a minta elemi összetételéről. Kísérleteinkben ezt a módszert alkalmaztuk a terbiumionok cériumra vonatkoztatott mennyiségének meghatározására, illetve a mintában visszamaradt potenciális szennyeződések kimutatására.

4.3.4. Röntgendiffraktometria (XRD)

Röntgendiffraktometriás mérés során röntgenfotonokkal sugározzuk be a mintát, melyek diffrakciós mintázatából következtetni tudunk az anyag rácsszerkezetére, a jellemző rácsállandókra, továbbá az átlagos krisztallitméretre. Méréseinket CuKα (λ = 0,154 nm) sugárforrással felszerelt Rigaku Miniflex II készülékkel végeztük 2θ = 10–70°-os szögtartományban. A mintákat porformában mértük, a diffraktogramok kiértékeléséhez pedig a JCPDS-adatbázist használtuk.

4.3.5. Raman-spektroszkópia

Raman-spektroszkópiás mérés során monokromatikus lézernyalábbal sugározzuk be a mintát. A beeső fotonok a minta egyes rezgéseivel kölcsönhatva rugalmatlanul szóródnak. A szóródott fotonok energiaeltolódását detektálva következtetni tudunk a minta rezgési módusaira. Raman-spektroszkópia segítségével információt kaphatunk a mintában található kötésekről, illetve kristályos anyagok esetében a kristályszerkezet átrendeződéséről is. Méréseinket egy 532 nm hullámhosszú lézerforrással felszerelt Thermo Scientific DXR Raman-mikroszkóppal végeztük a 200–1200 cm^{-1} hullámszámtartományban 4 cm^{-1}-es spektrális felbontás mellett. A mintákat porformában mértük.

4.3.6. Infravörös spektroszkópia (FT-IR)

Infravörös spektroszkópiás mérés során infravörös hullámhossztartományba eső fénnyel sugározzuk be a mintát, mely a molekulák különböző kvantált rezgéseivel kölcsönhatva bizonyos hullámhosszokon elnyelést szenved. Az elnyelés hullámhossza jellemző az anyagban található kémiai kötésekre, így információt nyerhetünk a mintát felépítő elemekről, a közöttük fennálló kötésekről, illetve kristályos anyagok esetén a kristályszerkezetben bekövetkező átrendeződésekről. Méréseinket abszorbancia módban, Bruker Vertex 70 spektrofotométerrel végeztük 400–1200 cm^{-1} hullámszámtartományban, 4 cm^{-1}-es spektrális felbontás mellett. A mintákat 100 mg KBr-dal összekeverve elporítottuk, majd pasztilláztuk. Referenciaként tiszta KBr pasztillákat használtunk.

4.3.7. Fotolumineszcens spektroszkópia

Fotolumineszcens spektroszkópiás mérés során a mintát megfelelő hullámhosszú fénnyel sugározzuk be, majd a gerjesztett atomok relaxálódása során kibocsátott fényt a besugárzás irányára merőleges szögben detektáljuk. Méréseinkhez Hitachi F-4500 fluorimétert használtunk. A mintákat etanolban szuszpendáltuk, fluoreszcencia-spektrumukat pedig azonos abszorbancia mellett vettük fel.

4.3.8. Termogravimetria (TG)

Termogravimetriás mérés során megfelelő atmoszférában, adott hőmérsékletre fűtjük a mintát, miközben monitorozzuk annak tömegváltozását. Méréseinket egy Setaram Labsys termograviméterrel végeztük, szintetikus levegő-atmoszférában, 25–1000 °C hőmérséklet-tartományban, 5 °C/perc-es felfűtési sebesség mellett.

4.3.9. Nitrogénszorpciós mérések

Nitrogénszorpciós mérés során –196 °C-on (77 K-en) nitrogént adszorbeáltatunk a vizsgálandó anyag felületére különböző relatív nyomásokon, miközben folyamatosan nyomon követjük az adszorbeált nitrogén mennyiségét. Az így nyert adszorpciós-deszorpciós izotermából információt kaphatunk a minta fajlagos felületére, illetve pórusméret-eloszlására vonatkozóan. A fajlagos felületet Brunauer–Emmett–Teller- (BET),[123] illetve Guggenheim–Anderson–deBoer-módszerekkel (GAB)[124] határoztuk meg, az adszorpciós ág 0,05–0,3, illetve 0,05–0,8 relatív nyomástartományát figyelembe véve. A pórusméret-eloszlást a Barrett–Joyner–Halenda-módszert (BJH) alkalmazva, az adszorpciós ágból határoztuk meg, így kiküszöbölve a deszorpciós ág kiértékelése során fellépő TSE-hiba (Tensile Strength Effect) megjelenését. Méréseinket egy Quantachrome Nova 3000e nitrogénszorpciós műszerrel végeztük. A mintákat vákuumban kezeltük elő 2 órán keresztül 200 °C-on, vagy 24 órán keresztül 25 °C-on.

4.3.10. Vízszorpciós mérések

Vízszorpciós mérés során adott hőmérsékleten vízgőzt adszorbeáltatunk a minta felületére különböző relatív nyomásokon. A mérés végén kapott adszorpciós-deszorpciós izotermáról könnyedén leolvasható a minta felületére, adott relatív páratartalmon adszorbeálódott víz mennyisége, továbbá a nitrogénszorpciós méréshez hasonlóan meghatározható a minta fajlagos felülete is. A kiértékeléshez ez esetben is a BET- és GAB-módszereket alkalmaztuk. Méréseinket Quantachrome Hydrosorb-1000 vízszorpciós műszerrel végeztük. A mintákat 25 °C-on vákuumban kezeltük elő 24 órán keresztül. A szorpciós méréseket 25 °C-on végeztük.

4.3.11. Hőmérséklet-programozott ammóniadeszorpció (NH_3-TPD)

Hőmérséklet-programozott ammóniadeszorpciós mérés során a mintára szobahőmérsékleten ammóniát adszorbeáltatunk, majd fokozatos felfűtés mellett nyomon követjük a deszorbeálódó ammónia mennyiségét. A deszorpció hőmérsékletének, illetve a deszorbeálódott ammónia mennyiségének ismeretében következtetni tudunk a minta felületén található savcentrumok erősségére és mennyiségére. Méréseinket BELCAT-A típusú műszerrel végeztük, hélium-atmoszférában. Az ammóniadeszorpciót 40–450 °C hőmérséklet-tartományban vizsgáltuk, 10 °C/perc-es felfűtési sebesség mellett. Az ammóniaadszorpciót

megelőzően a mintát a programban meghatározott maximális hőmérsékletre fűtöttük, így megtisztítva annak felületét az adszorbeálódott szennyeződésektől.

4.3.12. Potenciometriás titrálás

Potenciometriás titrálás során sav-bázis titrálással határozzuk meg a minta felületén jelen levő protonálható csoportok mennyiségét (a minta nettó protonfogyasztását). A titrálási görbe információval szolgálhat a mintában jelen levő szennyeződésekről, illetve a minta stabilitásáról is. Méréseinkhez egy GIMET1 automata titrálóberendezést használtunk. Titrálás előtt az oldatot 15 percig nitrogénbuborékoltatással öblítettük. A titrálásokat nitrogén-atmoszférában, 3–10-es pH-tartományban, három különböző ionerősség mellett végeztük. Az ionerősség beállításához háttérelektrolitként NaCl 0,5 M, 0,05 M és 0,005 M koncentrációjú vizes oldatát használtuk. A titrálásokhoz 0,1 M-os NaOH és 0,1 M-os HCl vizes oldatát használtuk.

4.3.13. Zéta-potenciál meghatározása

A zéta-potenciál első közelítésben a diszperziós közeg és a részecskék felületére adszorbeálódott folyadékréteg közötti potenciálkülönbség. Értéke információt ad egy szuszpenzió stabilitásáról. Nagy zéta-potenciál esetén a részecskék taszítják egymást és a szuszpenzió stabil marad, míg kis zéta-potenciál a részecskék aggregálódását eredményezi. A minták pH-függő zéta-potenciál-értékeit egy 633 nm hullámhosszú lézerrel felszerelt Malvern Nano ZS dinamikus fényszórásmérő műszerrel határoztuk meg 3–10-es pH-tartományban. A kapott elektroforetikusmobilitás-értékeket a Smoluchowski-egyenlet segítségével konvertáltuk zéta-potenciál-értékekre. A méréseket NaCl 10 mM-os vizes oldatában végeztük.

4.3.14. Izotermális tranziens ionáram módszer (ITIC)

Tranziens ionáram módszer alkalmazása során a mintára kapcsolt U feszültség hatására átfolyó áram lecsengését mérjük. A lecsengési görbe kezdeti szakaszára illesztett exponenciális függvényből meghatározható többek között a minta dc vezetőképessége és a töltéshordozók mozgékonysága:

$$I(t) = \frac{A \cdot \sigma_{dc} \cdot U}{d} \cdot \exp(-\frac{\mu \cdot U}{d^2} \cdot t) \tag{4.1}$$

ahol t a potenciálugrás óta eltelt idő, U az alkalmazott feszültség, σ_{dc} az egyenáramú vezetés, A az elektródok felülete és d azok távolsága, μ pedig a töltéshordozók mobilitása. Méréseinkhez egy Keithley 2612A Source Meter műszert alkalmaztunk. A mintákra 3 V feszültséget kapcsoltunk és mértük az átfolyó áram erősségének időbeli lecsengését (kronoamperometria). A tranziens ionáram és impedanciaspektroszkópiás méréseket ugyanazokon a mintákon végeztük. A nanoszálakat vizes szuszpenzióból külön-külön egy-egy kerámialapkára párolt platinaelektródára cseppentettük. A méréseket 6–100 %-os relatív páratartalom mellett végeztük, melyhez a mintákat a 4.1. táblázatban ismertetett telített sóoldatokat tartalmazó zárt edényekbe helyeztük. A mérések előtt minden esetben megvártuk az adszorpciós egyensúly (konstans elektromos válasz) beállását.

4.3.15. Impedanciaspektroszkópia (IS)

Az impedanciaspektroszkópiás mérés során a mintára szinuszosan változó gerjesztőfeszültséget kapcsolunk, mely hatására a mintán keresztül áram folyik. A módszert széleskörűen alkalmazzák elektrokémiai rendszerek jellemzésére. A folyamat során a rendszer frekvenciafüggő impedanciáját azaz váltóáramú ellenállását mérik, mely komplex formalizmusban kifejezve, a következőképpen írható fel:

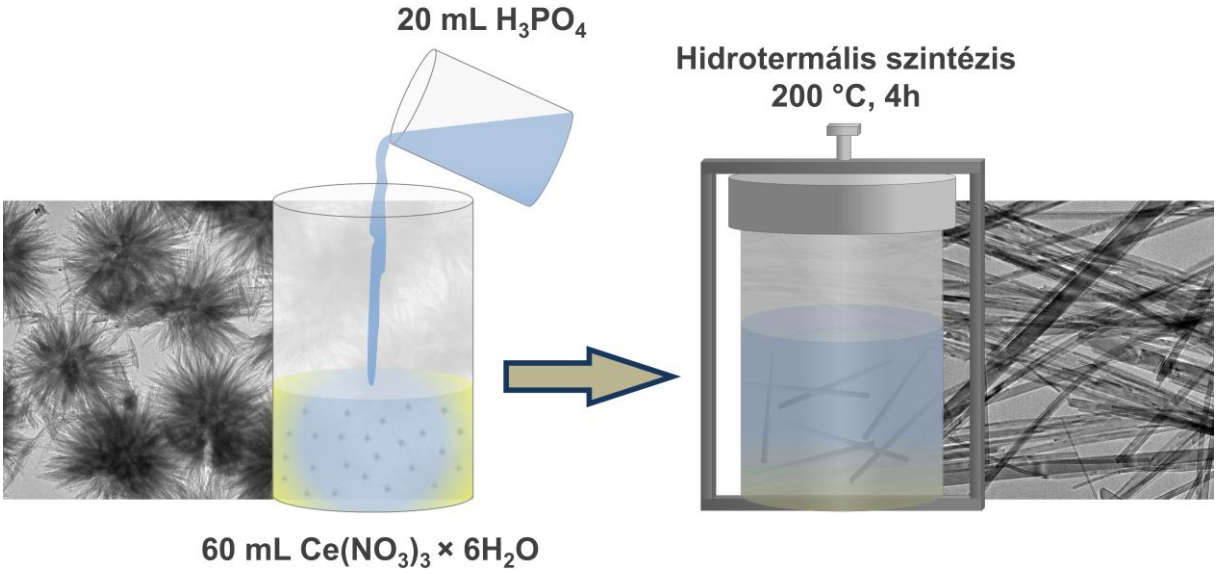
$$Z^* = Z'\ \omega\ + iZ''\ \omega\ = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \tag{4.2}$$

ahol $Z^*(\omega)$ a komplex impedancia, $Z'(\omega)$ és $Z''(\omega)$ annak valós és képzetes része. A komplex impedancia ábrázolására többféle diagramtípust is alkalmaznak a szakirodalomban.[125] Eredményeink bemutatására mi az úgynevezett Nyquist-diagramot használtuk, ahol a komplex impedancia képzetes részének negatív értékét ábrázolják a valós rész függvényében. Egy elektrokémiai rendszer modellezhető közönséges elektromos hálózati elemek (ellenállás, kapacitás, induktivitás) megfelelő sorrendbe kapcsolt hálózatával, melyet ekvivalens hálózatnak nevezünk. Az ekvivalens hálózat leírható numerikusan is egyenlet formájában, melyet a tapasztalati görbére illesztve, megkapjuk az egyes komponenseket jellemző paraméterek értékét. Megjegyzendő, hogy egy elektrokémiai rendszer ugyanúgy leírható egyszerű és összetett ekvivalens hálózatokkal is. Sokszor azonban a túlbonyolított rendszerek már nem feltétlen tükrözik a valóságot, ezért érdemes törekedni az egyszerűbb modellek alkalmazására. Méréseinket egy moduláris felépítésű Novocontrol Alpha-A FRA rendszerrel végeztük 10^{-3}–10^{6} Hz frekvenciatartományban, 1 V (rms) gerjesztőfeszültséget alkalmazva.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. Hidrotermális úton előállított, monoklin kristályszerkeztű cérium-foszfát nanoszálak jellemzése

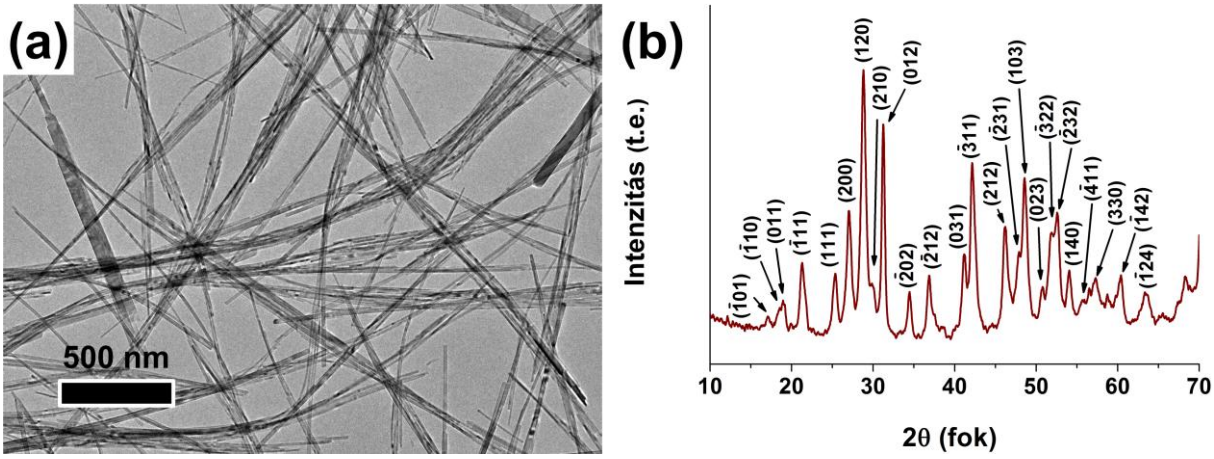
A cérium-foszfát nanoszálak hidrotermális úton történő előállítása általánosan alkalmazott eljárás, mivel egyszerű, nem igényel növekedést szabályozó adalékokat és bonyolult eszközöket. Bár maga a módszer és a szálak egydimenziós növekedésének okai is jól ismertek, magáról a kialakulási folyamatról keveset olvashatunk a szakirodalomban. A következőkben ezt a témát tárgyaljuk kicsit részletesebben. Az 5.1. ábra a monoklin nanoszálak előállításának folyamatát mutatja.



5.1. ábra: Monoklin cérium-foszfát nanoszálak előállításának folyamata.

5.1.1. A nanoszálak szerkezetének jellemzése TEM és XRD segítségével

Az 5.2 (a) ábra a tisztított nanoszálak egy jellező TEM-felvételét mutatja. A nanoszálak TEM-képek alapján mért átlagos átmérője 15,7 ± 7 nm, átlagos hossz/átmérő arányuk pedig 40 és 60 közé esik.

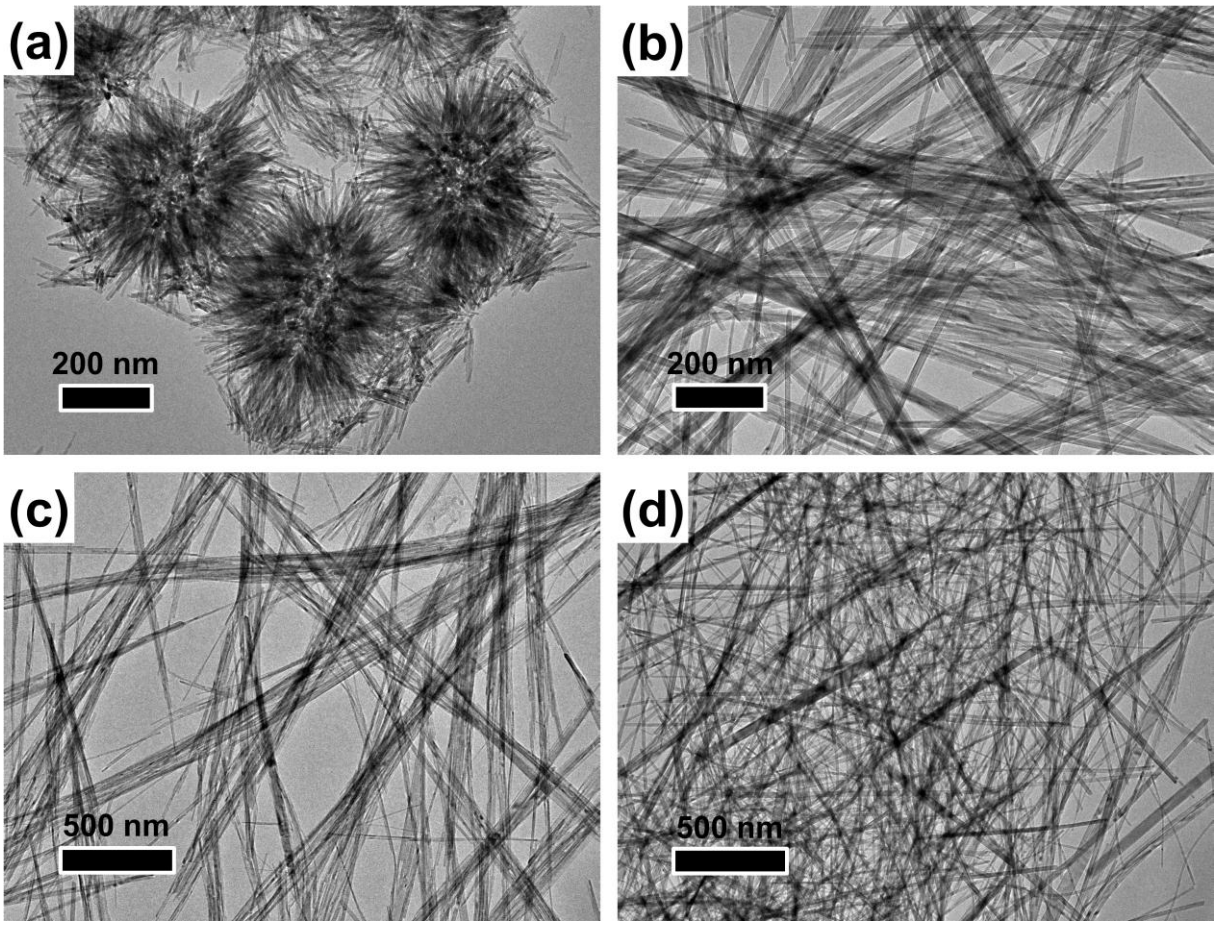


5.2. ábra: Monoklin cérium-foszfát nanoszálak transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele (a), illetve por-röntgendiffraktogramja (b).

A minta XRD-felvételén (5.2 (b) ábra) a cérium-foszfát monoklin kristályszerkezetére jellemző reflexiókat láthatjuk, melynek rácsparaméterei: a = 6,777 Å, b = 6,993 Å, és c = 6,445 Å (JCPDS-azonosító: 84-0247).

5.1.2. A nanoszálak kialakulási mechanizmusának vizsgálata TEM segítségével

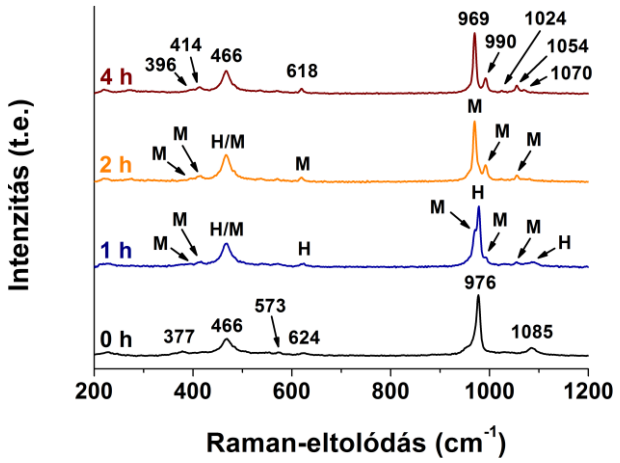
A nanoszálak kialakulási mechanizmusát először a nanorészecskék szintézis során végbemenő morfológiai változásainak feltárásával kívántuk részletesebben megismerni. Ehhez különböző időtartamú szintéziseket végeztünk, melyek végén az autoklávot gyorsan visszahűtöttük szobahőmérsékletre a kristálynövekedés megállításának céljából. A terméket a már említett módon tisztítottuk, majd TEM-vizsgálatot végeztünk rajta. Az 5.3 ábrán a különböző szintézisidővel készített minták TEM-felvételét láthatjuk. A 0 órás, azaz éppen csak 200 °C-ra felfűtött minta TEM-felvételén érdekes, tengerisünre emlékeztető nanoszerkezeteket láthatunk. Ezek a nanoszerkezetek a szintézisidő növelésének hatására különálló nanorudakra bomlanak fel. A folyamat megindulását már a 0 órás mintán is jól láthatjuk. A szintézisidő növelésének hatására a nanorudak megvastagodnak, valamint jelentős mértékben megnyúlnak, ahogy az az 1, 2, illetve 4 órás szintézisidővel készült minták TEM-felvételén is jól megfigyelhető.



5.3. ábra: 0–4 órás szintézisidővel készített minták TEM-felvétele.

5.1.3. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata Raman-spektroszkópia segítségével

A cérium-foszfát többféle kristályszerkezete is ismert. Alacsony hőmérsékleten a hexagonális szerkezet a jellemző, mely a legtöbb esetben szerkezeti vizet is tartalmaz. Magasabb hőmérsékleten és nyomáson azonban a hexagonális szerkezet átkristályosodik a jelentősen stabilabb monoklin fázisba. A hidrotermális szintézis során ezt a folyamatot nyomon követhetjük például Raman-spektroszkópia segítségével, melyet az 5.4. ábra szemléltet. A 0 órás minta Raman-spektrumán jól megfigyelhetők a hexagonális kristályszerkezetre jellemző P–O rezgések. A kis Raman-eltolódásoknál a 377 és 466 cm^{-1}-es sávok a szimmetrikus, míg az 573 és 624 cm^{-1}-es sávok az antiszimmetrikus P–O hajlítórezgések. A 976 cm^{-1}-es és 1085 cm^{-1}-es sávok a P–O hexagonális szerkezetre jellemző szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtórezgései.[126,127]

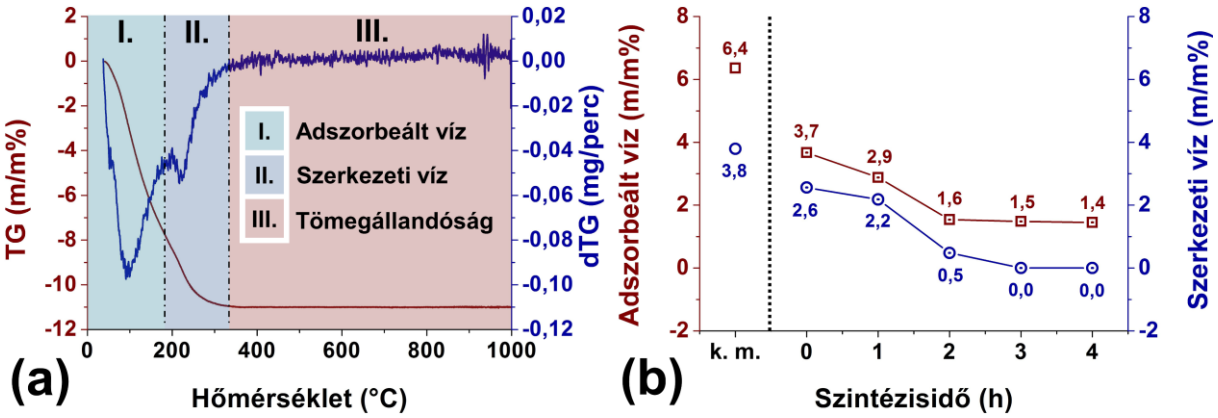


5.4. ábra: 0–4 órás szintézisidővel készített minták Raman-spektrumai. Az ábrán a hexagonális kristályszerkezet monoklin rendszerbe történő átrendeződésének P–O rezgésekre gyakorlot hatását követhetjük nyomon.

Már 1 órás szintézisidő hatására vegyes kristályszerkezetet figyelhetünk meg, ahol a hexagonális csúcsok mellett jól kivehetően a monoklin kristályszerkezetre jellemző P–O rezgések is megjelennek. Két óra után a hexagonális csúcsok már nem kivehetőek, azonban csak a 4 órás szintézisidővel készített mintánál figyelhetjük meg a monoklin kritályszerkezetre jellemző összes P–O rezgést. A 4 órás minta spektrumán a kis Raman-eltolódásnál látható csúcsok (396–618 cm^{-1}) ebben az esetben is a P–O kötés hajlítórezgései. 969 cm^{-1}-nél a monoklin szerkezetre jellemző szimmetrikus nyújtórezgést figyelhetjük meg. A 990 cm^{-1} és 1024 cm^{-1}-es sávok antiszimmetrikus nyújtórezgések, melyek felhasadásából jöttek lére az 1054 cm^{-1} és 1070 cm^{-1}-nél látható szatellitek.[128] A Raman-spekroszkópiás vizsgálatok alapján elmondható, hogy az átkritályosodás lejátszódásához sokkal rövidebb idő is elegendő, mint amennyit a legtöbb irodalomban található cikkben olvashatunk (8–24 h). Ennek figyelembevétele jelentős mennyiségű energiamegtakarítással járhat.

5.1.4. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata TG segítségével

Termogravimetriás méréssel tömegváltozással járó folyamatokat vizsgálhatunk. Mint említettük, a hexagonális kristályszerkezet jelentős mennyiségű szerkezeti vizet tartalmaz, míg a monoklin fázisban nincs szerkezeti víz. A minták szerkezeti vízmennyiségének mérésével tehát nyomon követhetjük az átkristályosodás folyamatát, melyet az 5.5. ábra szemléltet.

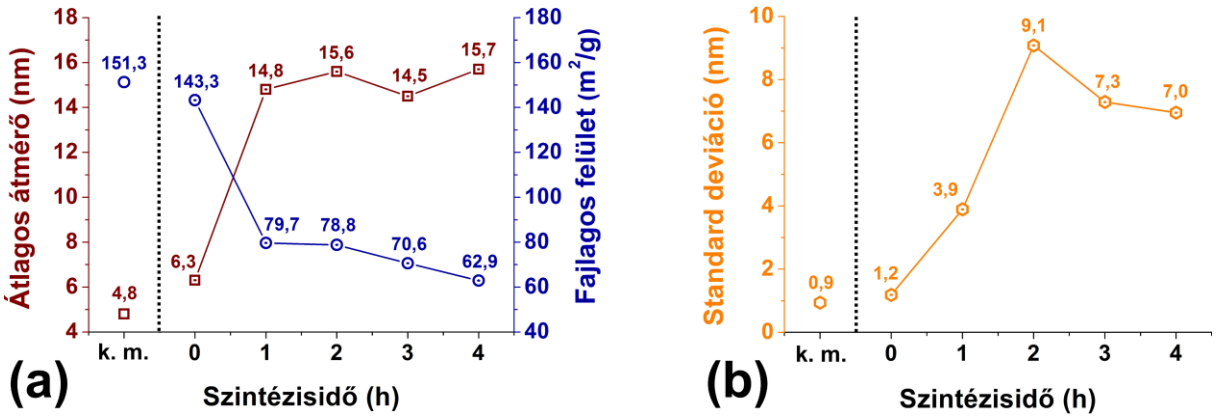


5.5. ábra: Hexagonális cérium-foszfát (k. m. minta) TG- és dTG-görbéje (a). A minták szerkezeti- és adszorbeált vízmennyiségének változása a szintézisidő függvényében (b).

A vizsgálandó minták közé a 0 órás minta mellé bevettük a prekurzoroldatok összeöntésével, közvetlenül keletkező csapadékot is, mely a k. m. (kezelésmentes) jelölést kapta. A hexagonális kristályszerkezetű, kezelésmentes minta TG-görbéjén (5.5. (a) ábra) két nagyobb tömegvesztéssel járó folyamat figyelhető meg: ~30–180 °C között a nanoszerkezetek felületére adszorbeálódott víz, míg ~180–330 °C között a minta szerkezeti vize távozik. A derivált TG-görbén (dTG) a tömegvesztéssel járó hőmérséklet-tartományok jól elkülöníthetők. Az 5.5. (b) ábrán a különböző szintézisidővel készült minták felületen adszorbeált és szerkezeti vízmennyiségének változása látható. A kezelésmentes minta 6,4 m/m% adszorbeált vizet és 3,8 m/m% szerkezeti vizet tartalmazott. Az ábrán jól látható, hogy már a 0 órás minta esetében is (mely a 200 °C elérése után rögtön vissza lett hűtve) jelentős csökkenés következik be. Ez a meredek csökkenés egészen a 2 órás mintáig tapasztalható, melyet követően a további mintáknál már nem volt megfigyelhető számottevő változás. A minták adszorbeált vízmennyisége 1,5 m/m%-on stabilizálódott, míg szerkezeti vizük 0 m/m%-ra csökkent. Mint, ahogy az a Raman-spektroszkópiás mérésekből is jól látható, a 2 órás szintézisidővel készült minta már szinte teljesen átkristályosodott monoklin fázisba. Az átkristályosodás befejezetlenségére utal, hogy a Raman-spektrumon nem látható még az összes monoklin szerkezetre jellemző P–O sáv, illetve, hogy a termogravimetriás mérés még 0,5 m/m% szerkezeti vizet mutat. A 3 és 4 órás szintézisidővel készült minták esetében a szerkezeti vízmennyiség a monoklin kristályszerkezetre jellemző, 0 m/m%-os szintre csökkent. Ez a megfigyelés jól alátámasztja a Raman-spektroszkópiás eredményeinket.

5.1.5. A felületben bekövetkező változások vizsgálata nitrogénszorpció segítségével

A TG-mérésekből kapott csökkenő adszorbeált vízmennyiségek arra utalnak, hogy az átkristályosodás nem csak kristályszerkezeti, hanem felületi változásokat is eredményezett. Feltételezésünk alátámasztása érdekében nyomon követtük a nanoszálak átlagos átmérőjének és fajlagos felületének szintézisidő függvényében mutatott változását. Az átmérők szórásának vizsgálata további értékes információval szolgált a szálnövekedés mechanizmusával kapcsolatban. Az eredményeket az 5.6. ábra szemlélteti.

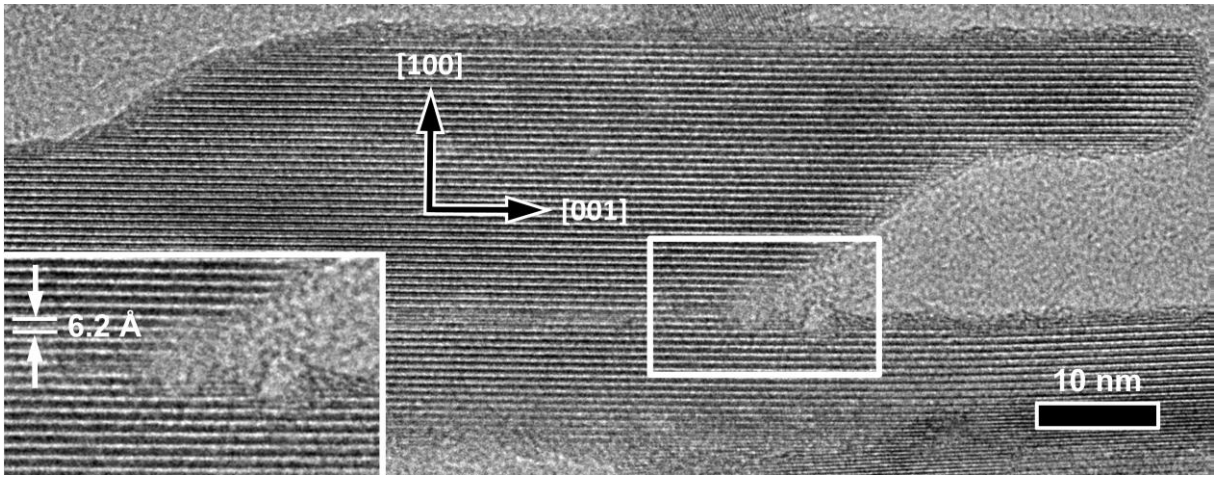


5.6. ábra: A nanoszálak BET-módszerrel meghatározott fajlagos felületének és átlagos átmérőjének változása a szintézisidő függvényében (a). A szálátmérők standard deviációjának változása a szintézisidő függvényében (b).

A hidrotermálisan nem kezelt, tengerisünszerű szerkezettel rendelkező minta relatíve nagy, 151,3 m^2/g-os fajlagos felülettel, illetve 4,8 nm-es átlagos szálátmérővel rendelkezik. A 0 órás mintánál már valamivel kisebb, 143,3 m^2/g-os fajlagos felületet és 6,3 nm-es átlagos szálátmérőt figyelhetünk meg. 0 és 1 óra között a fajlagos felület meredeken csökken, az átlagos szálátmérő pedig határozott növekedést mutat. Ezután a fajlagos felület csökkenése jelentősen mérséklődik, míg az átlagos szálátmérő 15,6 nm körül oszcillál. A szintézis első felében tehát a nanoszálak gyorsan vastagodnak, majd 1 óra elteltével a folyamat lelassul. A szálátmérők szintézisidő függvényében vizsgált standard deviációja az átmérőkhöz nagyon hasonló lefutást mutat (5.6. (b) ábra). A standard deviáció a szintézis első órájában 1,2 nm-ről 3,9 nm-re nő (~3-szoros növekedés), majd a második órára értéke ismét megduplázódik 9,1 nm-re. Ezután a szintézis hátralevő részében a 3 és 4 órás mintáknál mérsékelt csökkenést tapasztalhatunk. A megfigyelésekre a következő fejezetben a HRTEM-vizsgálatok adnak magyarázatot.

5.1.6. A nanoszálak növekedésének vizsgálata HRTEM segítségével

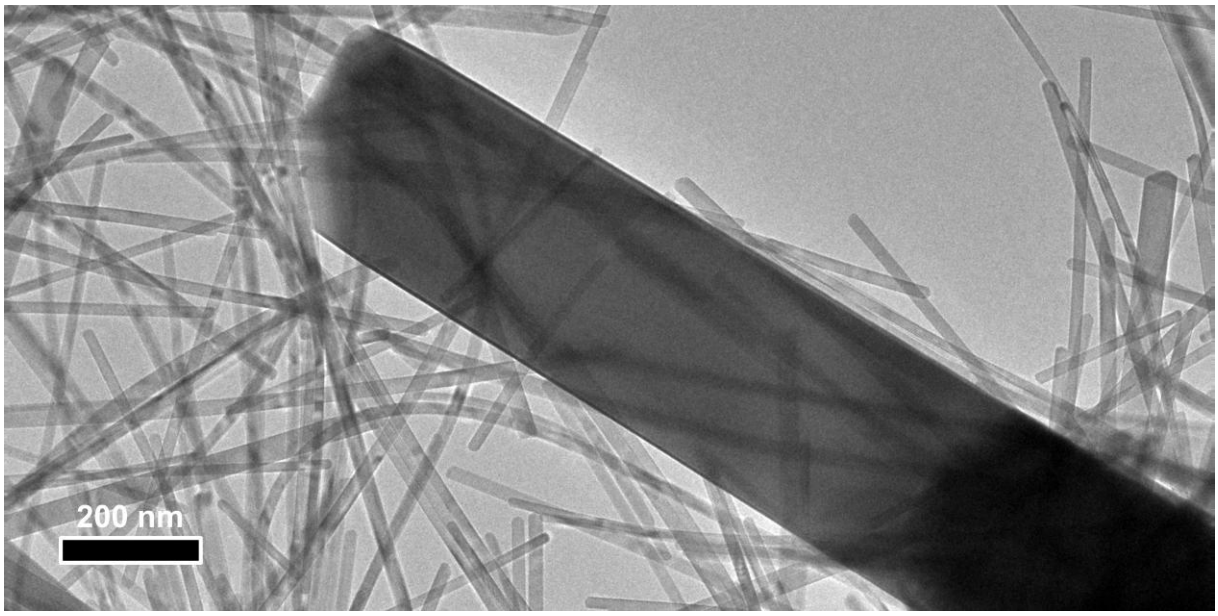
Az átlagos szálátmérők és azok standard deviációinak szintézisidő függvényében ábrázolt görbéinek lefutása arra utal, hogy a szálak vastagodási mechanizmusa egy bizonyos szintézisidő elteltével megváltozik, vagy legalábbis a kezdetben vegyesen jelen levő mechanizmusok egyike dominálni kezd. A feltevésünket a nanoszálak HRTEM-vizsgálatával kívántuk igazolni. A vizsgálatokhoz az 1 órás szintézisidővel előállított mintát választottuk. Az 5.7. ábrán két egymással oldalirányban összenövő nanoszálat figyelhetünk meg.



5.7. ábra: Két nanoszál párhuzamos összenövésének HRTEM-felvétele. A kép az 1 órás szintézisidővel készített mintáról készült.

A szálak a [001]-es kristálytani irányba nyúlnak meg, míg az (100) lapok mentén vastagodnak, illetve nőnek össze. A képen jelölt kristálytani irányok a kristály tökéletlen orientáltsága miatt csak hozzávetőlegesek. A beszúrt képen jól megfigyelhető a 6,3 Å rácssíktávolságú (100) kristálysíkok atomsoronkénti összenövése. Ezek alapján feltételezhető, hogy a szálak vastagodása 2 óráig vegyesen, a szálak fokozatos, oldalirányú bővülésével, illetve a szomszédos szálak (100) síkok menti összenövésével történik, mely magyarázatot ad az átlagos átmérők és azok standard deviációinak meredek kezdeti növekedésére. A 2 órás szintézisidőt követően a szálátmérő és a standard deviáció változása is mérséklődik. Ettől a ponttól kezdve feltételezhetően a szintézis elején vegyesen jelen levő szálvastagodási mechanizmusok közül az oldalirányú összenövés kezd dominálni. A szintézis előrehaladtával egyre több szálösszenövés következik be, mely hatására csökken a szálak átmérői közötti különbség, vagyis csökken a standard deviáció. Az oldalirányú összenövés további érdekes

következménye, hogy a szintézisidő 72 órára növelésével ~300 nm átmérőjű, több mikrométer hosszúságú deszkák alakulnak ki. Egy ilyen képződményt mutat az 5.8. ábra.

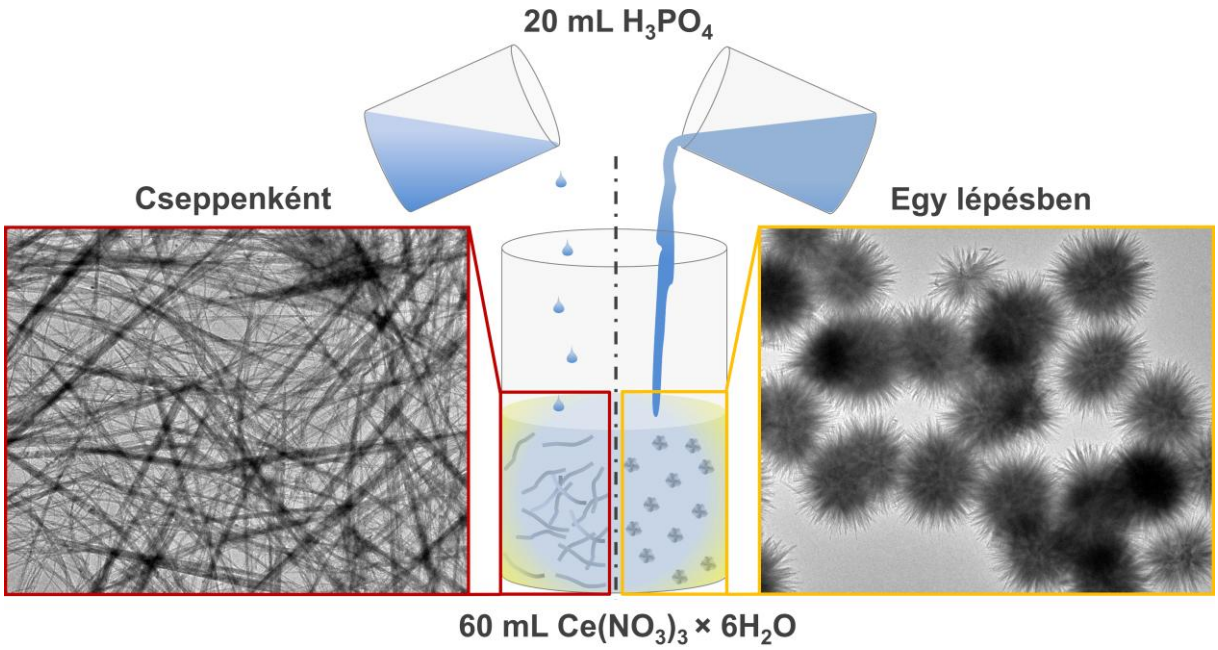


5.8. ábra: A folyamatos szálösszenövés következtében kialakult deszkaszerű képződmény TEM-felvétele. Az alkalmazott szintézisidő 72 óra.

Összegezve, egyszerű hirdotermális szintézist dolgoztunk ki monoklin cérium-foszfát nanoszálak előállítására. A szintézisidő változtatásával vizsgáltuk a szálak átkristályosodási-, és növekedési mechanizmusát. Ez alapján a nanoszálak növekedése hexagonális kristályszerkezetű tengerisünszerű képződményekből indult ki, melyek 4 óra alatt mikrométeres hosszúságú monoklin nanoszálakká nőttek. A nanoszálak teljes átkristályosodásához 3–4 órára volt szükség. Megfigyeltük továbbá, hogy a szálak nem csak a hagyományos oldalirányú növekedéssel, hanem az (100) lapok mentén, összenövéssel is vastagodnak, mely 72 órás szintézisidő alkalmazásával több száz nanométer átmérőjű deszkák kialakulását eredményezte.

5.2. Hexagonális kristályszerkezetű cérium-foszfát nanoszerkezetek egyszerű, szobahőmérsékletű előállítása és vizsgálata

A monoklin cérium-foszfát nanoszálak szintézise során megfigyeltük, hogy megfelelő prekurzorkoncentrációk esetén az oldatok összeöntésével 374 ± 39 nm átmérőjű tengerisünszerű képződmények keletkeznek. A nanosünöket felépítő tüskék átlagos átmérői 5,6 ± 1,7 nm-nek adódtak. Alapos irodalmi kutatás után kiderült, hogy ezeknek a szerkezeteknek az előállítására a kutatók komoly erőfeszítéseket tesznek. A fellelhető szintézismódszerek ráadásul bonyolultabbak, illetve idő- és energiaigényesebbek. Kézenfekvő volt tehát, hogy részletesebben foglalkozzunk a témával. Az 5.9. ábra a hexagonális cérium-foszfát nanoszálak és nanosünök előállítását szemlélteti.



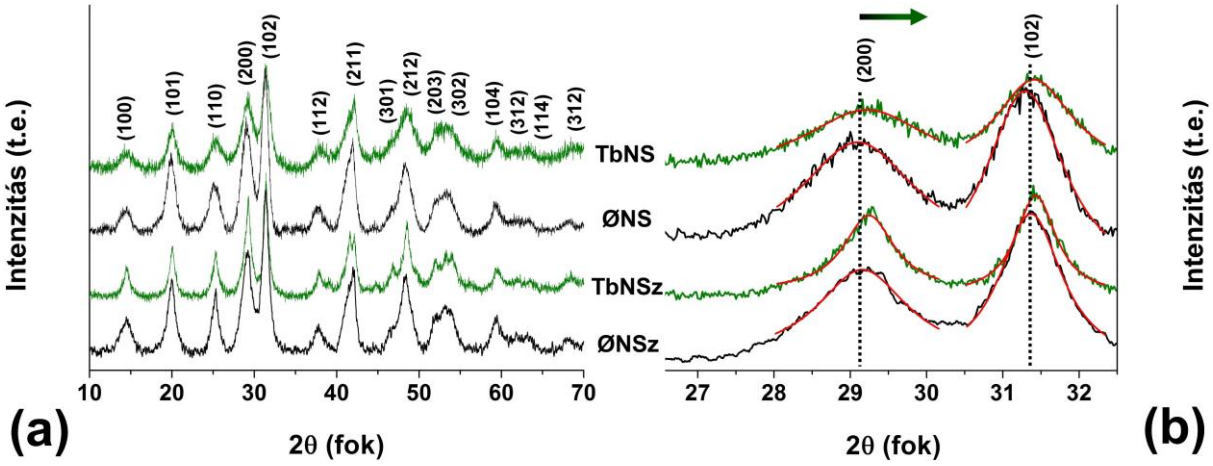
5.9. ábra: Hexagonális cérium-foszfát nanoszálak és nanosünök szobahőmérsékletű előállítása. A szerkezetek morfológiája között az adagolási sebesség megválasztásával tudtunk váltani.

A nanosünök kialakulásának vizsgálatára a jól bevált időközönkénti mintavételezéses módszer nem bizonyult használhatónak, ugyanis a prekurzoroldatok összeöntésével a sünszerű szerkezetek pillanatszerűen kialakultak. A növekedési sebesség lelassítása érdekében csökkentettük a foszfátprekurzor adagolási sebességét. Ennek hatására azonban lassabb nanosünnövekedés helyett, 9,8 ± 4,0 nm átmérőjű, és több mikrométer hosszúságú nanoszálak jöttek létre. Végeredményben sikeresen állítottunk elő egyszerű, költséghatékony és gyors

eljárással cérium-foszfát nanosünöket és nanoszálakat, a legalapvetőbb szintézisparaméterek szabályozásával. A nanoszerkezeteket ezen felül sikeresen adalékoltuk terbiummal, ezáltal alkalmassá téve őket fotolumineszcens alkalmazásokra is.

5.2.1. A terbiumionok nanoszerkezetekbe történő beépülésének vizsgálata XRD segítségével

Egy ion szerkezetbe történő sikeres beépülésének vizsgálatára jól alkalmazható eljárás a röntgendiffraktometria. Mivel az adalékoláshoz használt ionok mérete általában eltér a szerkezetben lecserélni kívánt ionok méretétől, a méretkülönbség következtében a rácssíktávolságok kis mértékben módosulni fognak. Erre a röntgendiffraktogramon a reflexiók megfelelő irányba történő eltolódása utal. Az 5.10. ábra a tiszta és terbiummal adalékolt nanoszerkezetek röntgendiffraktogramját mutatja.



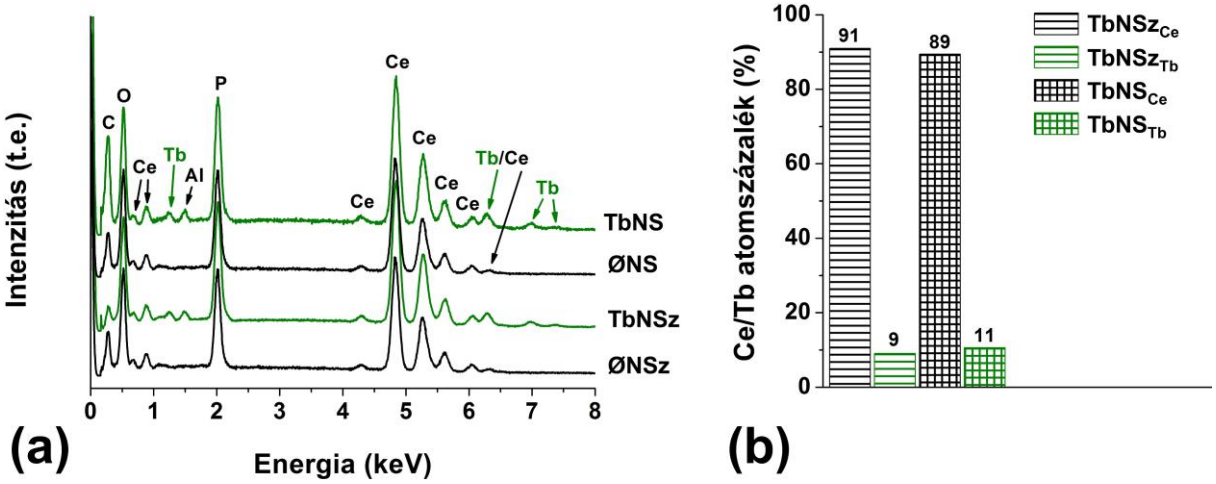
5.10. ábra: Tiszta és terbiummal adalékolt hexagonális cérium-foszfát nanoszerkezetek röntgendiffraktogramja (a). A 27–32°-os szögtartományban a terbiummal adalékolt minták esetében jól látható a (200) és (102) csúcsok eltolódása nagyobb 2θ-szögek irányába (b). Az ábrán a ØNS és TbNS a tiszta és terbiummal adalékolt nanosünöket, míg a ØNSz és TbNSz a tiszta és terbiummal adalékolt nanoszálakat jelöli. A csúcsok maximumhelyét Lorentz-illesztéssel határoztuk meg.

Az összes diffraktogramon a cérium-foszfát hexagonális kristályszerkezetére jellemző reflexiókat figyelhetjük meg. A szerkezetre jellemző rácsparaméterek: a = 7,055 Å és c = 6,439 Å (JCPDS-azonosító: 74-1889). Közelebbről megvizsgálva a (200) és (102) reflexiókat a terbiummal adalékolt minták esetében ~0,1°-os eltolódást figyelhetünk meg a

nagyobb 2θ-szögek irányába. A kristályszerkezet kis mértékben torzul, a rácssíktávolságok pedig csökkennek. A változásokat a cériumnál ~4 pm-rel kisebb atomsugarú terbium szerkezetbe történő beépülésével magyarázhatjuk.[20]

5.2.2. A terbiumionok nanoszerkezetekbe történő beépülésének vizsgálata EDS segítségével

A terbiumionok nanostruktúrák szerkezetébe történő beépülését XRD-vizsgálatokkal közvetlenül kimutattuk, EDS-analízissel pedig mennyiségileg meghatároztuk. Az 5.11. ábra a nanoszerkezetek EDS-spektrumait és a terbiummal adalékolt minták $[Ce^{3+}]:[Tb^{3+}]$ atomszázalékos arányát mutatja.



5.11. ábra: Tiszta és terbiummal adalékolt hexagonális cérium-foszfát nanoszerkezetek energiadiszperzív röntgenspektruma (a), illetve az adalékolt minták $[Ce^{3+}]:[Tb^{3+}]$ atomszázalékos aránya (b). A (b) panelen a $TbNS_{Ce}$ és $TbNS_{Tb}$ a nanosünök cérium- és terbiumtartalmát, a $TbNSz_{Ce}$ és $TbNSz_{Tb}$ pedig a nanoszálak cérium- és terbiumtartalmát jelöli.

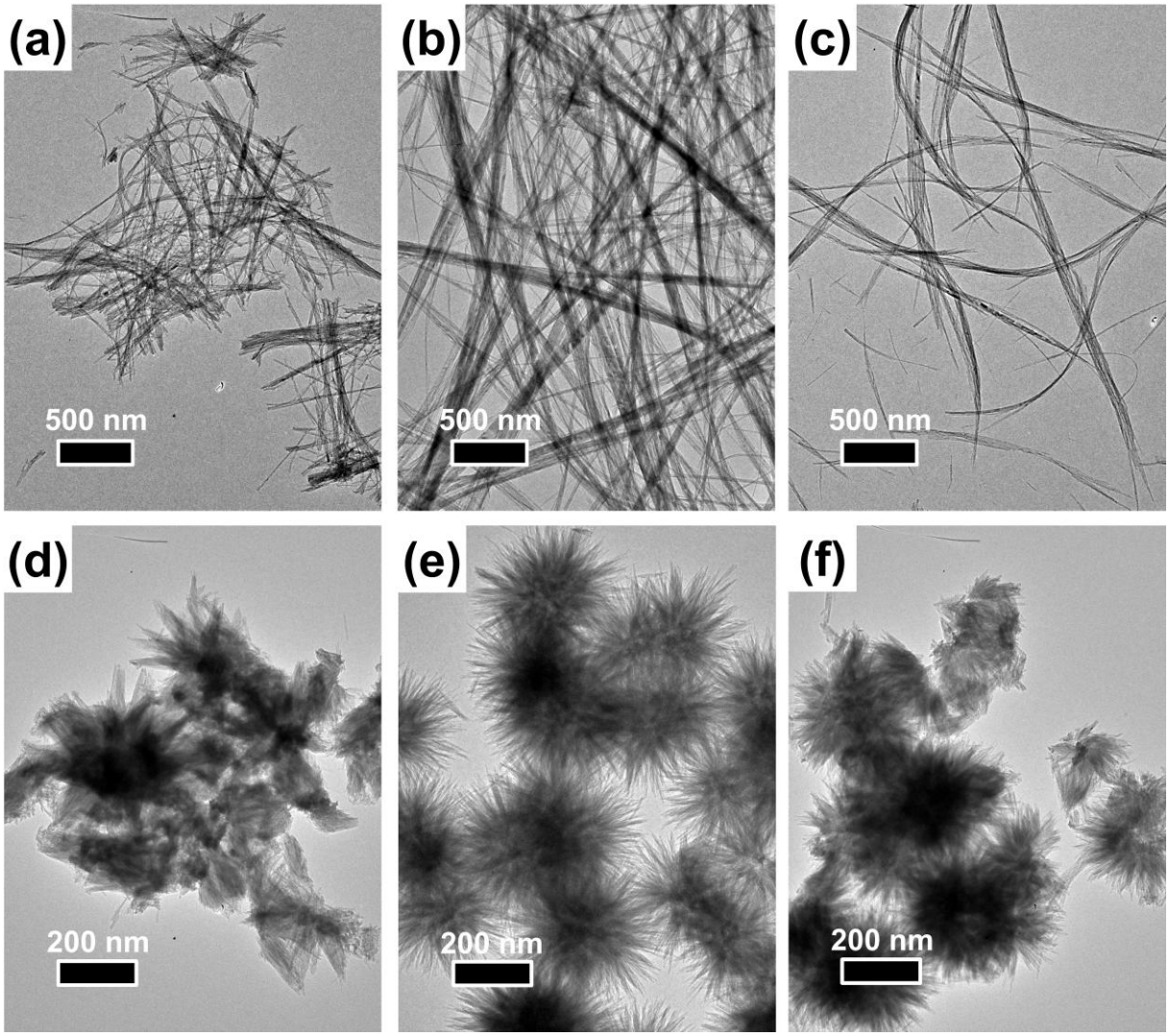
Az EDS-spektrumok alapján megállapíthatjuk, hogy a minták Ce, O és P atomokat tartalmaznak. A terbiummal adalékolt minták esetében a terbiumra jellemző csúcsok is megfigyelhetők. A C, illetve Al csúcsok a minta felragasztásához használt kétoldalú szénragasztóból és az alumínium mintatartóból származó jelek. A terbium cériumra vonatkoztatott atomszázalékos arányának vizsgálata igazolja, hogy mindkét minta esetében sikerült elérni a ~9:1-es $[Ce^{3+}]:[Tb^{3+}]$ arányt.

5.2.3. A szintézisparaméterek termékmorfológiára gyakorolt hatása

Az optimális szintézisparaméterek megállapításához egy sor kiegészítő kísérletet végeztünk, melyek során vizsgáltuk a prekurzorkoncentráció ([Ce^{3+}] : [Tb^{3+}] mólarány), az adagolási sebesség, illetve adagolási rend termékmorfológiára gyakorolt hatását.

5.2.3.1. [Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}] mólarány változtatása rögzített cérium-nitrát-koncentráció mellett

Az 5.12. ábra a [Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}] = 1:1, 1:2 és 1:4 mólarány termékmorfológiára gyakorolt hatását szemlélteti rögzített cérium-nitrát-koncentráció mellett.

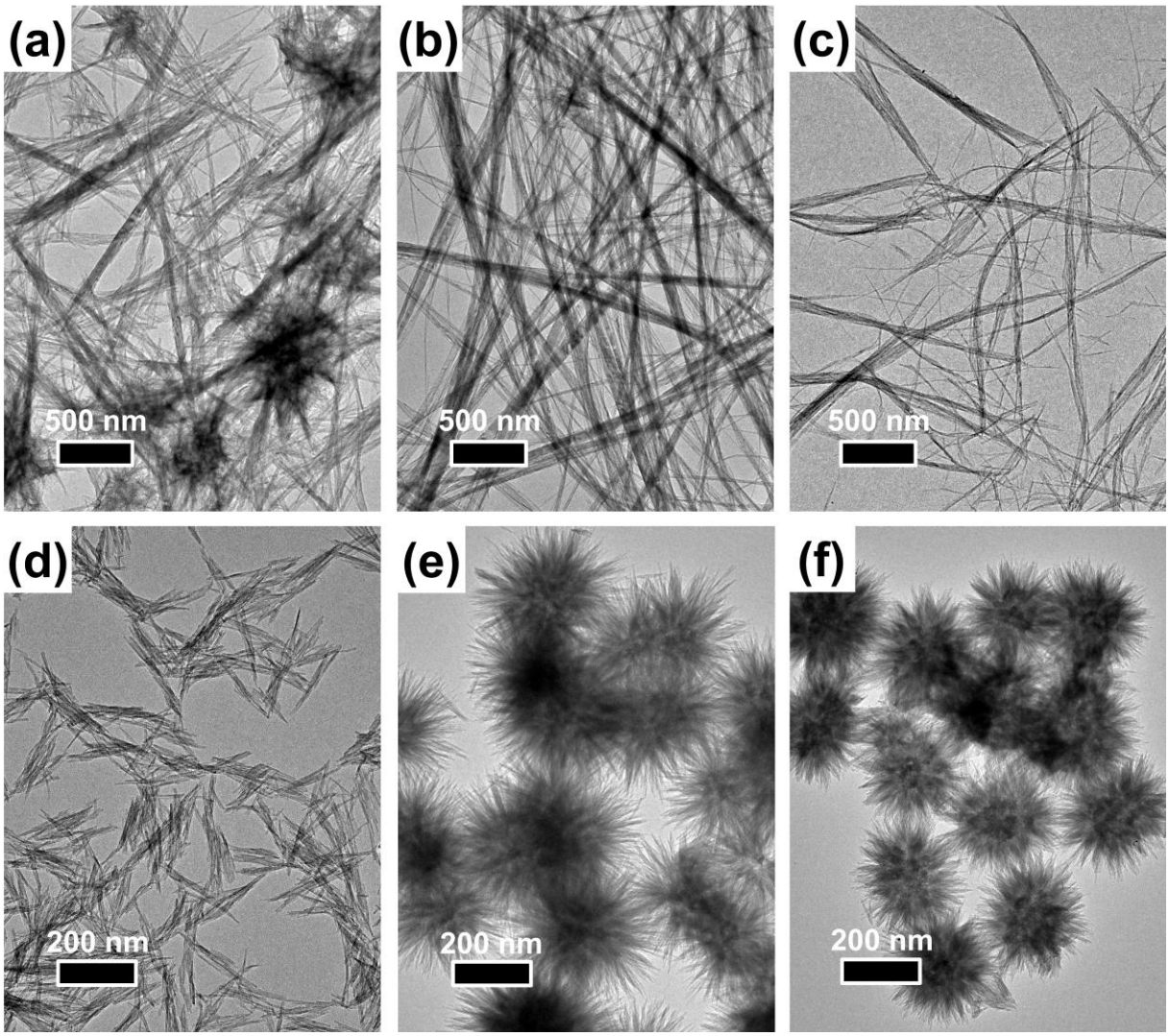


5.12. ábra: A [Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}] = 1:1 (a, d), 1:2 (b, e) és 1:4 (c, f) mólarány nanoszálak és nanosünök morfológiájára gyakorolt hatása, rögzített cérium-nitrát-koncentráció mellett.

Az ábrán jól látható, hogy az 1:1-es mólarány nem alkalmas több mikrométeres hosszúságú nanoszálak és „kifejlett” nanosünök előállítására. Az 1:4-es mólarány az 1:2-eshez képest a szálak esetében nem okoz számottevő változást, nanosünök esetében, azonban a szerkezet integritásának romlását eredményezi.

5.2.3.2. $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ mólarány változtatása rögzített foszforsavkoncentráció mellett

Az 5.13. ábra a $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ = 1:1, 1:2 és 1:4 mólarány termékmorfológiára gyakorolt hatását szemlélteti rögzített foszforsavkoncentráció mellett.

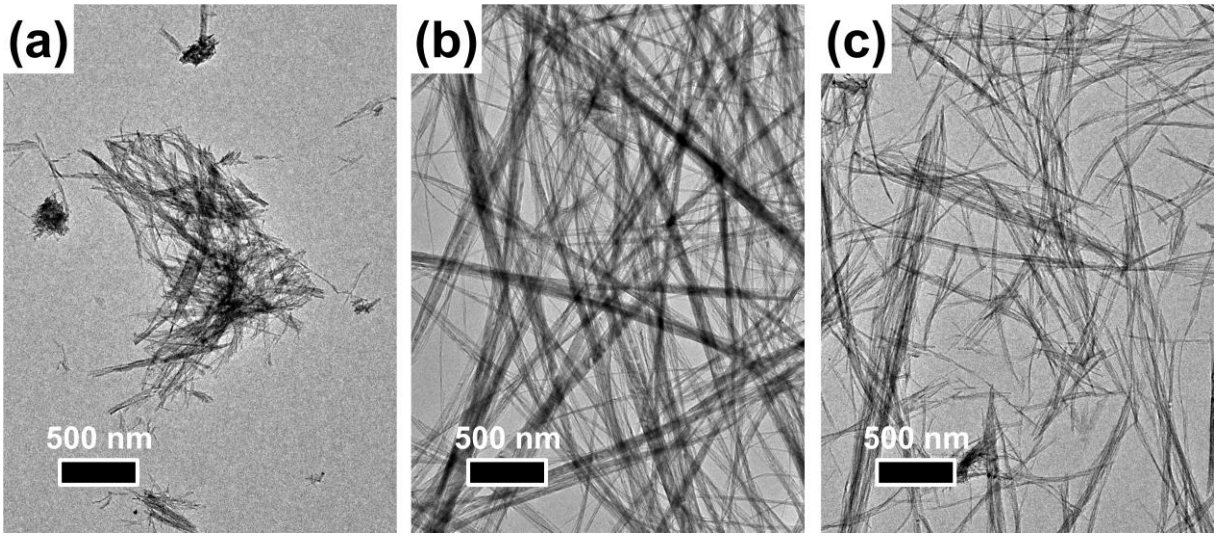


5.13. ábra: A $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ = 1:1 (a, d), 1:2 (b, e) és 1:4 (c, f) mólarány nanoszálak és nanosünök morfológiájára gyakorolt hatása, rögzített foszforsavkoncentráció mellett.

Az 5.13. (a, b, c) ábrán jól látható, hogy a cérium mólarányának foszfáthoz viszonyított változtatása nem okoz számottevő változást a nanoszálak morfológiájában. Érdekes megfigyelés, hogy $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ = 1:1 mólarány esetében (megnövelt cériummennyiség) sünszerű aggregátumok figyelhetők meg a nanoszálas mintában. Ez vélhetően a nanoszálak növekedésének kezdeti stádiumában kialakuló (lásd 5.2.4-es fejezet) fel nem bomlott tengerisünszerű szerkezetek maradványai. A nanosünök esetében ugyanezen 1:1-es arány mellett a sünszerű szerkezetek helyett csupán különálló nanorudak kialakulását figyelhetjük meg, míg az 1:2 és 1:4-es csökkentett cériummennyiségek esetében a már jól ismert nanosünszerkezeteket kapjuk.

5.2.3.3. A foszforsavoldat adagolási sebességének hatása

Az adagolási sebesség morfológiára gyakorolt hatásának vizsgálatára három különböző sebességet alkalmaztunk. Ezek hatását az 5.14. ábra szemlélteti.

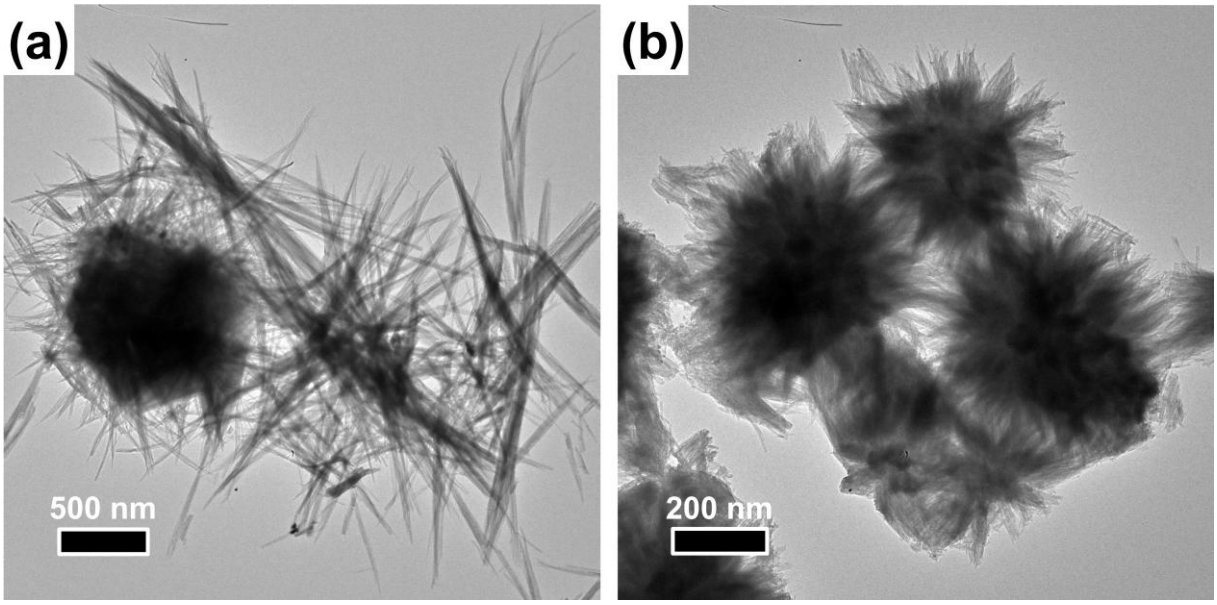


5.14. ábra: A foszforsavoldat adagolási sebességének termékmorfológiára gyakorolt hatása. A kísérletetek során 1 h (a), 3 h (b) és 6 h (c) szintézisidőket alkalmaztunk.

A szintézisidő termékmorfológiára gyakorolt hatását elsősorban gyorsabb adagolási sebesség mellett tapasztaltuk. Az 1 órás szintézisidő esetében ugyanis csak rövid nanorudak keletkeztek, míg a szintézisidő kétszeresére (6 h) növelése a 3 órás szintézishez nagyon hasonló termékmorfológiát eredményezett.

5.2.3.4. A prekurzoroldatok adagolási rendjének hatása

Ennél a kísérletnél a megszokottól eltérően nem a foszforsavoldatot adagoltuk a cérium-nitrát-oldathoz, hanem fordítva, a cérium-nitrát-oldatot adagoltuk a foszforsavoldathoz. Az adagolás rendjének termékmorfológiára gyakorolt hatását az 5.15. ábrán láthatjuk.



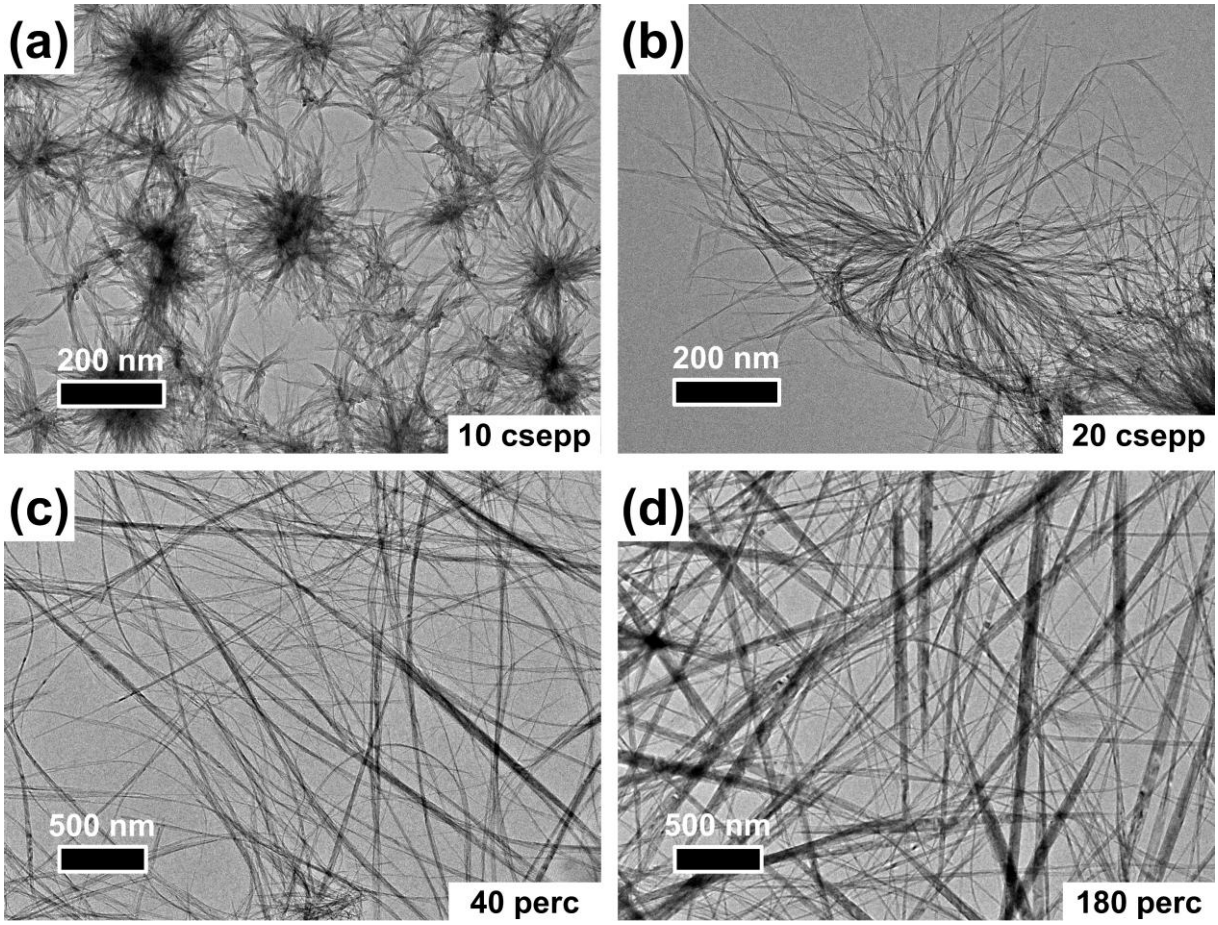
5.15. ábra: A prekurzoroldatok fordított rendű adagolásának termékmorfológiára gyakorolt hatása, cseppenkénti (a) és egy lépésben történő összekeverés (b) esetén.

A cseppenként történő, fordított rendű adagolás ebben az esetben is nanoszálakat eredményezett. A mintában a szálak hajlamosak az 5.15. (a) ábrán láthatóhoz hasonló nagyobb aggregátumokba tömörülni. Egy lépésben történő adagolás esetén a jól ismert tengerisünszerű szerkezeteket kapjuk. Ezek szerkezeti integritása azonban jelentős mértékben elmarad az eredeti adagolási rendnél kapott társaikétól.

A fenti kontrollkísérletekből tehát megállapíthatjuk, hogy a nanoszálak és nanosünök kialakulásához leideálisabb reakciókörülmények a következők: $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ = 1:2 mólarány, a prekurzoroldatok adagolási rendje a foszforsavoldat a cérium-nitrát-oldatba, illetve 3 órás szintézisidő a nanoszálak esetében. Továbbá megállapítható, hogy a nanoszerkezetek alapvető morfológiájára a legnagyobb hatással a prekurzoroldatok adagolási módja van. Azaz hogy cseppenként, vagy egy lépésben adjuk egyik oldatot a másikhoz.

5.2.4. A nanoszálak kialakulási mechanizmusának vizsgálata

A hexagonális nanoszálak növekedési mechanizmusát a monoklin szálakhoz hasonlóan a szintézis során, előre meghatározott időközönként vett minták TEM-vizsgálatával követtük nyomon. Az eredményeket az 5.16. ábra szemlélteti. A szintézis során folyamatos pH mérést is végeztünk.



5.16. ábra: Hexagonális cérium-foszfát nanoszálak szintézise során, különböző időpontokban vett minták TEM-felvétele.

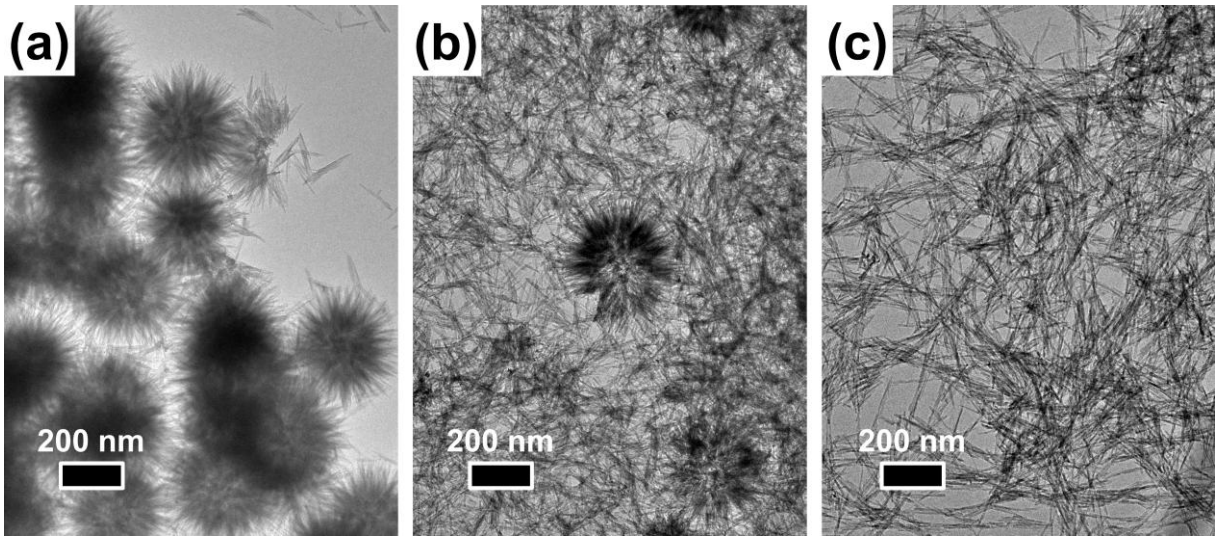
A kiindulási cérium-nitrát-oldat pH-ja 5,2 volt. Néhány csepp (kb. 10 csepp) foszforsavoldat cérium-nitrát-oldathoz történő adagolásának hatására laza szerkezetű, tengerisünszerű nanostruktúrák alakulnak ki, miközben a pH 3,3-ra csökken. A foszfátprekurzor további adagolásával (kb. 20 csepp) a nanosünök tüskéi megnyúlnak, majd központi szerkezetük felbomlik, miközben a pH tovább csökken 2,8-ra. A szintézis előrehaladtával a különálló szálak megnyúlása tovább folytatódik. A foszforsavoldat teljes

menyiségének hozzáadása után (180 perc) több mikrométer hosszúságú nanoszálak és nanoszálkötegek alakulnak ki; a végső pH 1,1-es értékre áll be.

A cérium-foszfát nanoszálak egydimenziós növekedése jól ismert folyamat, mely az anyag anizotróp kristályszerkezetével magyarázható. Megfelelő kémiai környezetben (pH, prekurzorkoncentrációk, stb…) az anizotróp kristályok egydimenziós növekedést mutatnak. Az irodalom szerint a cérium-foszfát egydimenziós növekedésének egy viszonylag szűk, 0,5–1,6-os pH-tartomány kedvez.[49] Bár a mi esetünkben nem alkalmaztunk pH-szabályozást, a szintézis során mért értékek jól mutatják, hogy a pH már a szintézis kezdeti szakaszában 2-es körüli értékre csökken, majd a szintézis végére megközelíti az 1-es értéket. Eszerint az általunk alkalmazott eljárással pH-szabályozás nélkül is garantálni lehet a megfelelő kémiai környezetet az anyag egydimenziós növekedéséhez. Hasonló morfogenezist Qian és szerzőtársai is megfigyeltek alacsony hőmérsékletű szintézisük során.[72] Az első három napban aggregálódott nanorészecskéket figyeltek meg, melyek a szintézis előrehaladtával, 40 nap múlva hosszú nanoszálakká nőttek. A 7. napon tengerisünre emlékeztető nanoszerkezetek jelentek meg, melyek felbomlása után különálló nanoszálak alakultak ki. Qian-ék szintézise során a pH végig adott értékre volt állítva, mely megfelelő kémiai környezetet biztosított az úgynevezett oldódás/visszakristályosodás folyamat számára. Ez a mechanizmus széleskörűen elfogadott a cérium-foszfát nanoszálak kialakulásának magyarázatára.[49,63,70,72] A mi esetünkben a foszfátprekurzor adagolása az egész szintézis alatt, folyamatosan történik. Ezért nincs szükség a szintézis elején kialakuló kristályok oldatba történő visszaoldódására, hogy utána a szintézis során kialakuló nagyobb kristályok növekedését táplálják. Ez a módszer jelentős mértékben felgyorsítja a kritálynövekedést, mely a 40 nappal szemben már 3 óra alatt mikrométeres hosszúságú nanoszálakat eredményez. A cérium-foszfát egydimenziós növekedésének oka anizotróp kristályszerkezetében keresendő, mely Murphy és szerzőtársai munkája alapján értelmezhető.[129] A szerkezet a kristálytani *c*-tengely mentén láncokba rendeződött cérium- és foszfátionokból áll, melyek váltakozva követik egymást a láncon belül. A láncok közötti kötések gyengébbek, mint a láncon belüliek, így a növekedéshez szükséges aktiválási energia a *c*-tengely irányában kisebb, mint arra merőlegesen. Következésképpen a kristályok *c*-tengely irányú egydimenziós növekedése termodinamikailag kedvezőbb, mint izotróp növekedésük.

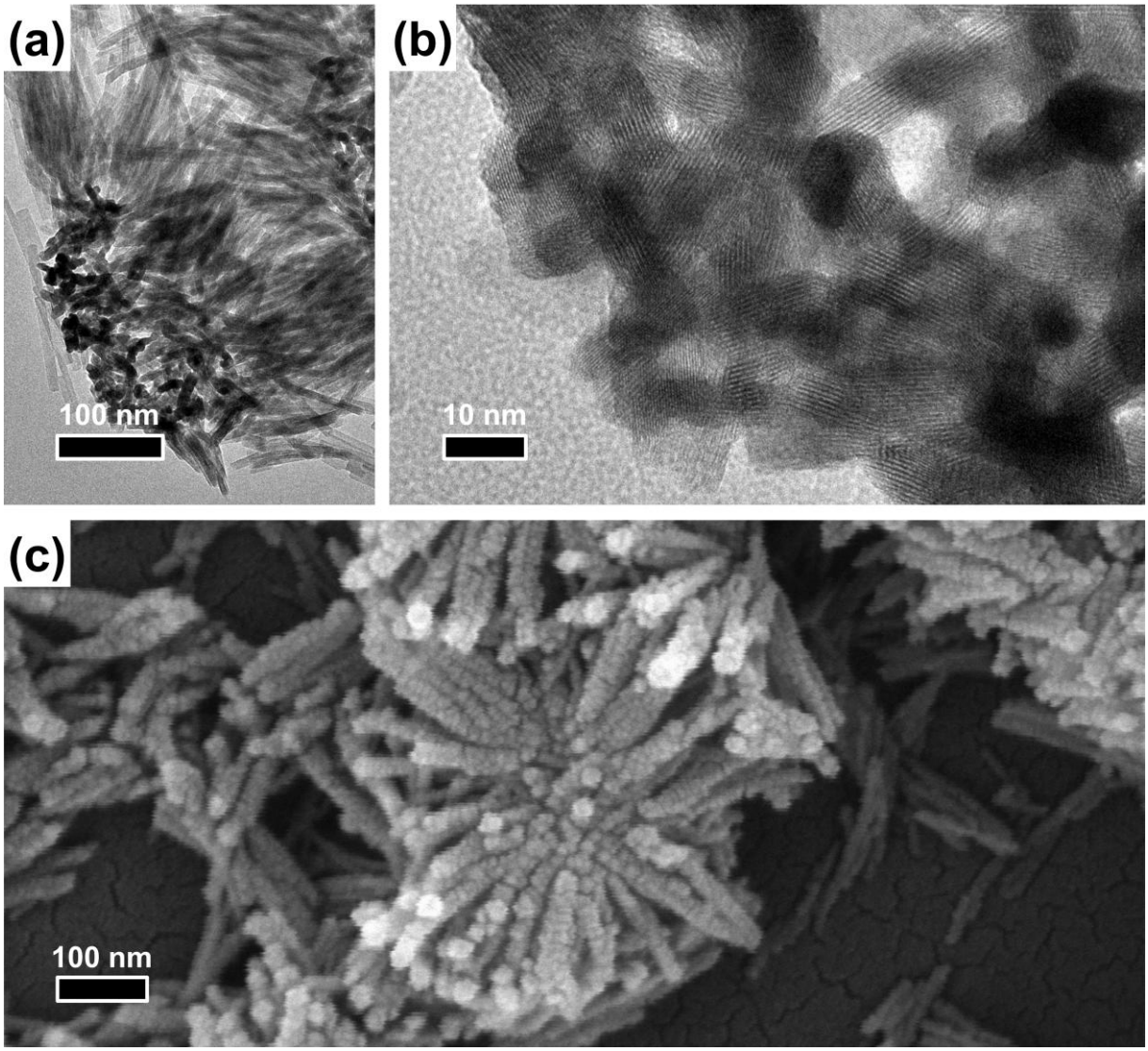
5.2.5. A nanosünök kialakulási mechanizmusának vizsgálata

A nanoszálakkal ellentétben a nanosünök növekedése, azok pillanatszerű kialakulása miatt sajnos nem vizsgálható a már jól bevált időközönkénti mintavételezéses módszerrel. Ebből kifolyólag újfajta megközelítést kellett alkalmaznunk. A nanosünök vagy szferulitok, ahogy az irodalomban nevezik őket, többféle mechanizmus szerint is kialakulhatnak. Ezeket a 2.6-os fejezetben már bemutattam. Bár a különböző módon kialakult szferulitok nagyon hasonlóan néznek ki, belső szerkezetük továbbra is hordozza a növekedési mechanizmusukra utaló jellemvonásokat. Korábbi cikkekre alapozva mi a magképződés, majd sugárirányú növekedéses, illetve a kristályhasadásos mechanizmust valószínűsítjük a nanosünök kialakulására.[70,130,131] A magképződés, majd sugárirányú növekedés elmélet esetében a szferulit közepe nagy valószínűséggel tartalmaz még magmaradványokat, melyekből a szálak növekedése indult. A kristályhasadásos elmélet esetében a szferulit közepén egy megnyúlt, többszörösen hasadt kristálynak kell lennie. Ahhoz, hogy alátámasszuk valamelyik elméletet, csupán annyi a dolgunk, hogy feltárjuk a nanosünök belső szerkezetét. Ehhez a nanosün szuszpenziót nagy energiájú ultrahanggal sugároztuk be. Ultrahangos besugárzás hatására a szuszpenzióban apró buborékok keletkeznek, majd robbannak szét; a folyamatot kavitációnak nevezzük. Az összeomló buborékok helyén nagyon rövid időre akár 5000 K hőmérséklet és 20 MPa nyomás is létrejöhet, mely jól alkalmazható a nanoszerkezetek roncsolására.[23,57,58] Az ultrahangos besugárzást 20 percig végeztük, miközben percenként mintát vettünk. A különböző besugárzási idők után vett minták TEM-képeit az 5.17. ábra szemlélteti.



5.17. ábra: Nanosünök ultrahangos besugárzással végzett szerkezeti roncsolása során, különböző időpontokban vett minták TEM-képe: 1 perc (a), 10 perc (b), 20 perc (c).

Már 1 perces besugárzás hatására megindul a nanosünök szerkezetének károsodása; 20 perces kezelés után a mintában csak nanorudak találhatók. A 10 perces besugárzással sikerült olyan mintát előállítanunk, melyben a különálló nanorudakon kívül még találtunk félig szétesett nanosünöket is. Egy ilyen nanosün központi szerkezetét mutatja az 5.18. (a, b) ábra. Nagyobb nagyítás mellett még mindig kivehetőek a nanosünök központi részén a szintézis korai szakaszában véletlenszerű orientációval aggregálódott kristálymagok. A 10 perces besugárzással kezelt minta SEM-vizsgálata is a TEM-méréseket alátámasztó eredményt hozott. A 5.18. (c) ábrán egy felülről nyitott nanosün belső szerkezetét láthatjuk. A fenti eredmények alapján a legvalószínűbb, hogy az általunk előállított nanosünök a magképződés, majd az azt követő sugárirányú növekedés mechanizmus szerint alakultak ki.



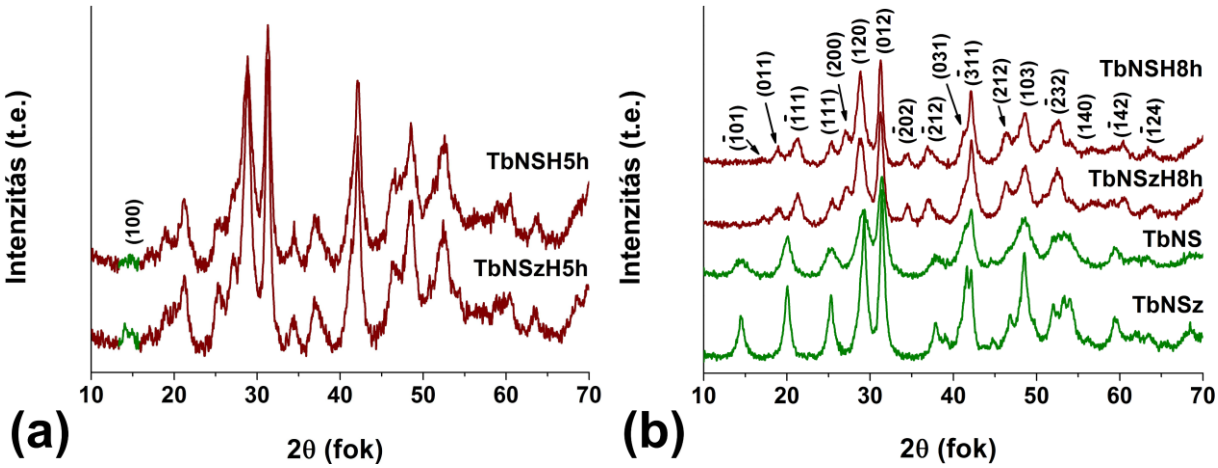
5.18. ábra: 10 perces ultrahangos besgárzással készített mintában talált félig felbomlott szerkezetű nanosün HRTEM- (a, b) és SEM-képe (c).

A prekurzoroldatok összeöntésével először sok apró kristálymag keletkezik, majd aggregálódik, így csökkentve felületi energiájukat. A kristálymagok felületéből ezután nanorudak gyors, sugárirányú növekedése történik, létrehozva ezzel a már bemutatott tengerisünökre emlékeztető szerkezetet.

Érdemes megjegyezni, hogy az ultrahangos besugárzás hatására nem tapasztaltunk kristálynövekedést, ami szögesen ellentmond az irodalomban általánosan elfogadott elméletnek, miszerint a szonokémia jól alkalmazható egydimenziós lantanoida-foszfát nanoszerkezetek előállítására.[23,59,62] A cérium-foszfát nanoszálak szobahőmérsékletű növekedését is figyelembe véve legalábbis megkérdőjelezhető az ultahangos besugárzás lantanoida-foszfátok egydimenziós növekedését elősegítő szerepe.

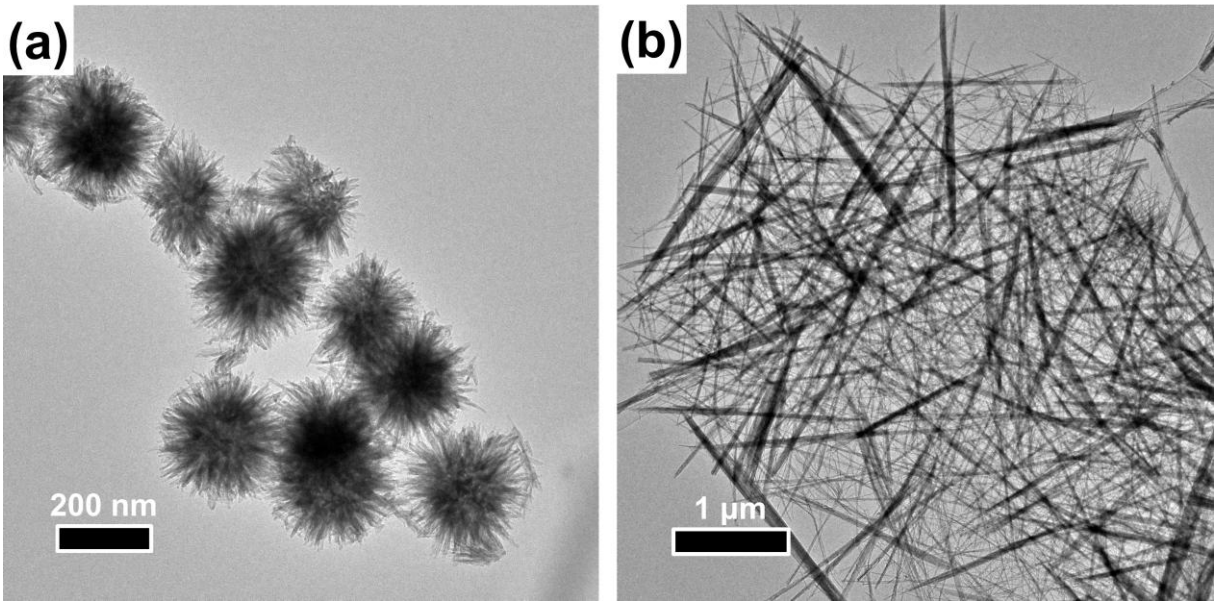
5.2.6. A nanoszerkezetek terbiummal történő adalékolásának termikus stabilitásra gyakorolt hatása

Az 5.4-es fejezetben részletesen fogjuk tárgyalni a hexagonális nanoszálak szerkezeti stabilitásával kapcsolatos eredményeinket. Ebben a fejezetben későbbi eredményeinket alapul véve végeztünk egyszerűsített hőstabilitási tesztet a fent bemutatott nanoszerkezeteken. A terbiumot nem tartalmazó hexagonális nanoszálak 600 °C-on 1 óra alatt átkristályosodnak monoklin kristályszerkezetbe. Érdekes megfigyelés azonban, hogy a terbiummal adalékolt minták esetében még 5 óra után is kimutatható volt a hexagonális kristályszerkezetre jellemző (100) reflexió, ahogy az az 5.19. ábrán is látszik.



5.19. ábra: Terbiummal adalékolt, hőkezelt minták röntgendiffraktogramjai. A TbNSH5h és a TbNSzH5h az 5 óráig hőkezelt terbiummal adalékolt nanosünöket és nanoszálakat (a), míg a TbNSH8h és TbNSzH8h a 8 órás hőkezelést kapott mintákat jelöli (b).

A nanoszerkezetek monoklin kristályszerkezetbe történő teljes átkristályosodásához 8 órás hőkezelést kellett akalmaznunk. A nanostruktúrák szerkezeti integritásának igazolására TEM-vizsgálatot végeztünk, melyet az 5.20. ábra szemléltet.

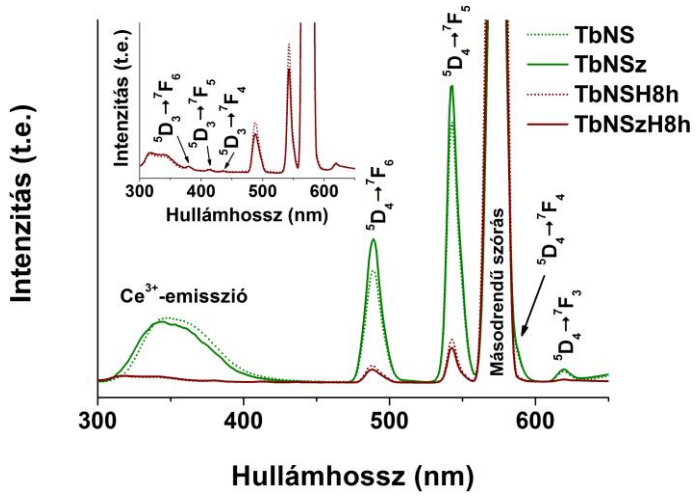


5.20. ábra: 8 órán keresztül 600 °C-on hőkezelt, terbiummal adalékolt cérium-foszfát nanosünök (a) és nanoszálak (b) TEM-felvétele.

A TEM-képeken jól látható, hogy a kristályszerekezetben bekövetkezett változások ellenére mind a nanosünök, mind pedig a nanoszálak megtartották eredeti morfológiájukat. A nanoszerkezetek 10 m/m% terbiummal történő adalékolása tehát jelentős mértékben megnövelte azok magas hőmérsékletű stabilitását.

5.2.7. A terbiummal adalékolt nanoszerkezetek fotolumineszcens tulajdonságainak vizsgálata

A minták terbiummal történő adalékolásával zölden fluoreszkáló részecskéket hoztunk létre. A cériumionok önmagukban is fotolumineszcensek, azonban csak az UV-hoz közeli kék tartományban emittálnak. A cérium-foszfát szerkezetébe történő terbiumadalékolás előnye, hogy a Ce^{3+}- és Tb^{3+}-ionok között töltésátmenet jön létre, mely a gerjesztő fotonok energiájának jobb hasznosítását, így az emisszió intenzitásának növekedését eredményezi.[27,69,71] A hőkezelésmentes és hőkezelt, terbiummal adalékolt nanosünök és nanoszálak fotolumineszcencia-spektrumát az 5.21. ábra szemlélteti.



5.21. ábra: Terbiummal adalékolt nanosünök és nanoszálak fluoreszcencia-spektruma, 8 órás, 600 °C-on végzett hőkezelés előtt és után. A beszúrt ábra a hőkezelt minták kinagyított spektrumát mutatja.

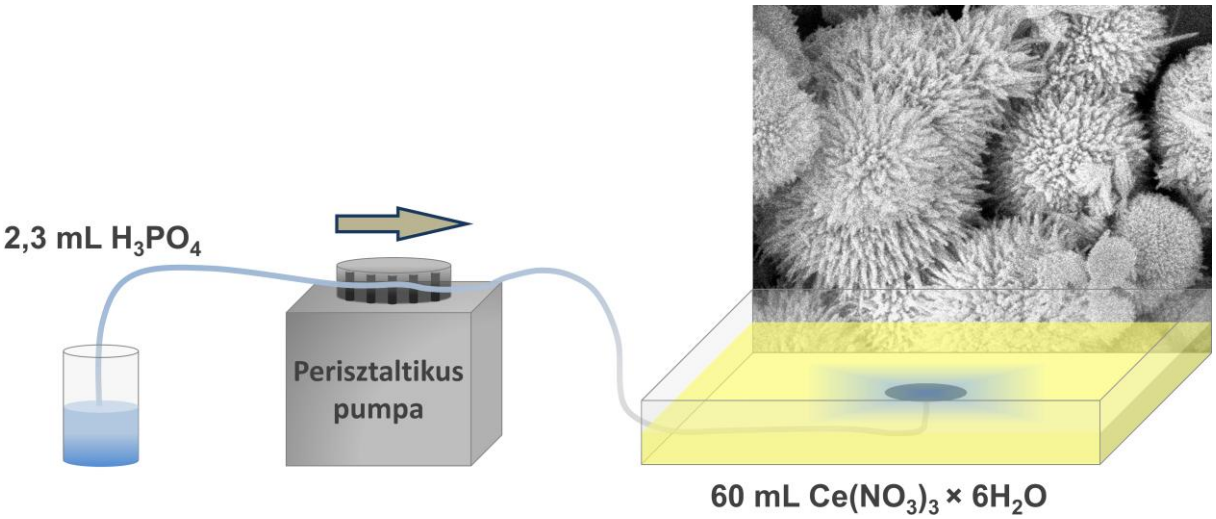
A spektrumon jó láthatóak a Tb^{3+}-ra jellemző $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ átmenetek: 490 ($^7F_6$), 544 ($^7F_5$), 587 ($^7F_4$) és 621 nm ($^7F_3$).[71] A $^7F_4$ átmenetet nagyrészt kitakarja a gerjesztő fényforrás másodrendű szórásából eredő csúcs. A kristályok Ce^{3+}-ionjainak Tb^{3+}-ionokkal szembeni nagy aránya miatt a gerjesztett Ce^{3+}-ionok nem tudják teljes mértékben leadni energiájukat a Tb^{3+}-ionoknak, így a fotolumineszcencia-spektrumon 300 és 400 nm között a Ce^{3+}-ionok elnyúlt emissziós csúcsa is megjelenik.[21,27] Szembetűnő, hogy a hőkezelésmentes és hőkezelt minták lumineszcens intenzitása között 9-szeres, valamint 6-szoros különbség figyelhető meg a nanoszálakat, illetve nanosünöket tekintve. A nem hőkezelt nanoszálak 13–22 %-kal nagyobb intenzitást mutatnak (hullámhossztól függően), mint nanosün társaik, míg a hőkezelt minták esetében a nanosünök rendelkeznek 19–25 %-kal (hullámhossztól függően) nagyobb lumineszcens intenzitással. A tapasztalt különbségek a következőképpen magyarázhatók: a nem hőkezelt és hőkezelt minták közötti különbség a Ce^{3+}-ionok egy részének, hőkezelés hatására Ce^{4+}-ionokká történő oxidációjából ered. A Ce^{4+}-ionok megjelenésével ugyanis a $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ energiaátmenet kedvezményezetté válik a $Ce^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ átmenettel szemben, ami a minta lumineszcens intenzitásának jelentős mértékű csökkenését eredményezi.[27,69,71] A nem hőkezelt minták lumineszcens intenzitása közötti különbséget a minták eltérő kristályvíztatalmával lehet magyarázni. Jól ismert ugyanis, hogy a víz hatékonyan képes kioltani a fotolumineszcens ionok emisszióját.[92,132] Mivel a nanoszálak 1,8 m/m%, a nanosünök pedig 2,6 m/m% kristályvizet tartalmaznak, a nanosünök esetében

nagyobb mértékű intenzitáscsökkenésre lehet számítani. Érdekes az az irodalommal összhangban levő megfigyelés, hogy hőkezelés hatására megjelennek a terbium $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ átmeneteihez tartozó, kék emissziós sávok is (5.21. beszúrt ábra): 384 ($^7F_6$), 416 ($^7F_5$), 438 nm ($^7F_4$).[133]

Összegezve, egyszerű, szobahőmérsékletű eljárást dolgoztunk ki hexagonális cérium-foszfát nanosünök és nanoszálak előállítására. Kísérleteink során vizsgáltuk a prekurzoroldatok adagolási rendjének, és sebességének, illetve a $[Ce^{3+}]:[PO_4^{3-}]$ mólarány változtatásának termékmorfológiára gyakorolt hatását. Megállapítottuk, hogy az alapvető morfológiára az adagolási sebesség van a legnagyobb hatással. A nanoszerkezeteket terbiummal adalékoltuk, majd vizsgáltuk szerkezeti stabilitásukat, illetve szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságaikat. A terbiummal adalékolt minták jelentős stabilitásnövekedést mutattak a terbiummentes mintákhoz képest. A nem hőkezelt minták esetében a nanoszálaknak nagyobb volt a fotolumineszcens intenzitása, mint a nanosünöknek, míg a hőkezelt minták esetében ennek ellenkezőjét tapasztaltuk. A hőkezelt minták jelentősen kisebb intenzitással rendelkeztek, mint a hőkezelést nem kapott minták.

5.3. Hexagonális kristályszerkezetű cérium-foszfát szferulitok áramlásos rendszerben történő előállítása és vizsgálata

A fenti eredményeinkre alapozva tovább folytattuk a cérium-foszfát nanoszerkezetek alacsony hőmérsékletű előállítási lehetőségeinek vizsgálatát. Ezúttal azonban az irodalomban csak kevésbé ismert, áramlásos rendszert alkalmazva. A kísérleti elrendezést az 5.22. ábra szemlélteti.

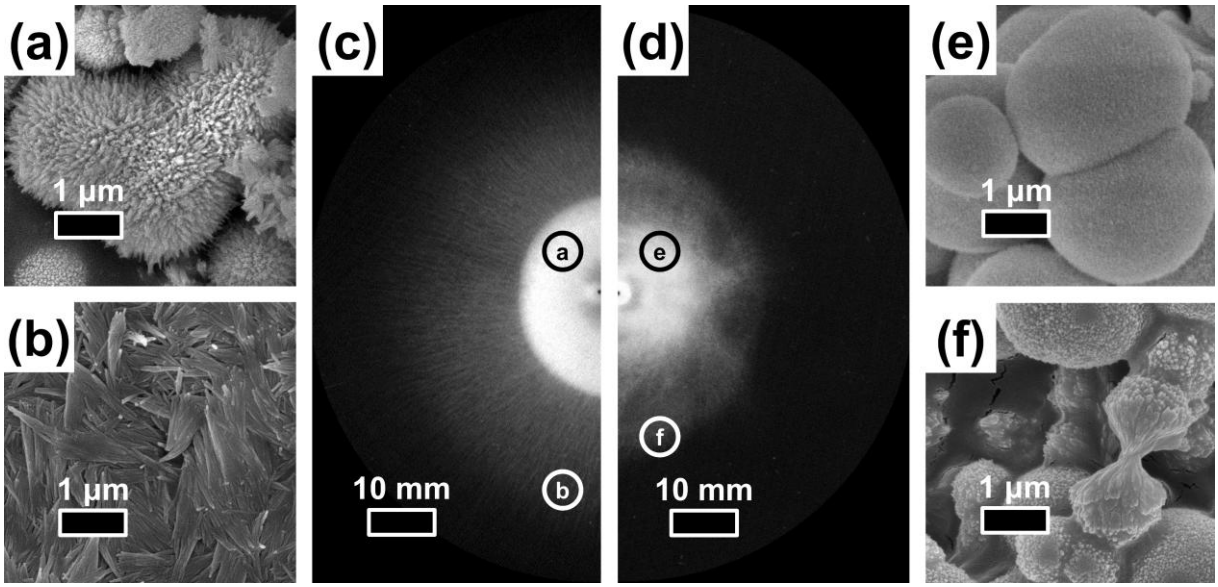


5.22. ábra: A cérium-foszfát szferulitok előállításához használt áramlásos rendszer kísérleti elrendezése.

Az 5.2.3.4 fejezetben tapasztaltakkal ellentétben ennél a rendszernél a prekurzoroldatok adagolási rendje jelentősen befolyásolta a termék szerkezeti sajátságait, illetve kialakulási mechanizmusát. A terméket HRTEM, SEM, EDS, XRD, nitrogénszorpciós, és fluorimetriás vizsgálatoknak vetettük alá. A keletkező csapadék áramlási profilját kamerával rögzítettük felül- és oldalnézetből.

5.3.1. A csapadékkorong zónáinak vizsgálata SEM alkalmazásával

Kísérleteinkhez először a foszforsavoldatot áramoltattuk az edényben levő cérium-nitrát-oldathoz ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}$). A kísérleteket fordított áramlási renddel is elvégeztük ($Ce^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$). Az áramlásos reakció során képződött csapadékmintázatokat, illetve a mintázat különböző részein domináns mikrostruktúrákat az 5.23. ábra szemlélteti. A csapadékkorongokról készült képeken jól látszik, hogy a prekurzoroldatok adagolásának rendje már a makroszkópos áramlási mintázatban is nagy eltéréseket okoz. A ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}$)



5.23. ábra: Cérium-foszfát áramlásvezérelt csapadékképződése ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}$) (c) és ($Ce^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) (d) adagolási rendek esetén. A csapadékkorongok a szintézis 675. másodpercénél lettek fotózva. A SEM képek a csapadékkorongok megfelelő részein domináns mikroszerkezeteket mutatják.

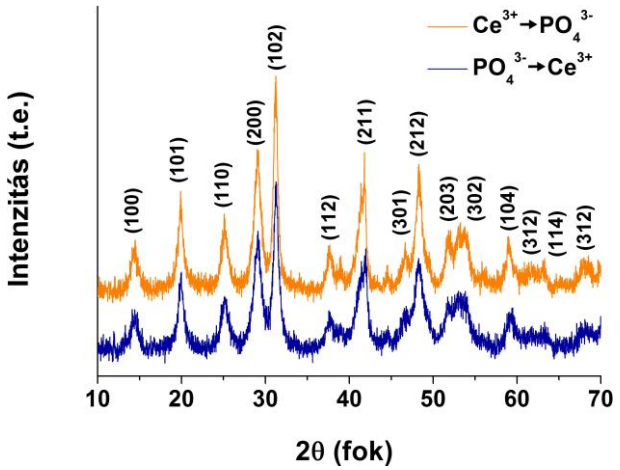
minta esetén a korongot három jól elkülöníthető zónára lehet osztani (5.23. (c) ábra). A bevezetőnyílástól ~5 mm-es sugárban egy csapadékban szegény zóna alakul ki, melyet egy sűrű ~40 mm átmérőjű csapadékgyűrű követ. A csapadékgyűrű külső széléből sugárirányban, az oldat felszínéhez közel úszó, szálas szerkezetű zóna növekszik, mely legkülső átmérője eléri ~100 mm-t. A ($Ce^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) minta esetében a csapadékkorong zónái sokkal nehezebben elkülöníthetők (5.23. (d) ábra). Ebben az esetben diffúz belső zónát figyelhetünk meg, melyből az átmenet a külső szálas régióba éles határvonal nélkül folyamatosan történik. A csapadékkorong legnagyobb átmérője ~60 mm.

A két csapadékkorong különböző zónáiból vett minták SEM-képe is határozott különbségeket mutat. A ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}$) minta esetében a belső zónában 1,6 ± 0,4 µm átmérőjű szferulitok találhatók (5.23. (a) ábra), míg a külső szálas zónát jellemzően 1,2–1,5 µm hosszúságú szálakból összeállt, legyezőszerű képződmények alkotják (5.23. (b) ábra). Ezzel szemben a ($Ce^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) minta belső zónájában 2,6 ± 0,3 µm átmérőjű szferulitokat láthatunk (5.23. (e) ábra), melyek felülete a ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}$) minta szferulitjaival összehasonlítva kevésbé texturált. A külső zónában a legyezőszerű képződmények helyett, kéveszerű részecskéket, és félig kialakult szferulitokat találhatunk (5.23. (f) ábra). A két mintában talált szferulitok eltérő

morfológiai sajátságai alapján feltételezhető, hogy azok különböző mechanizmus szerint keletkeztek, mely állítást a továbbiakban részletes szerkezeti vizsgálatokkal támasztunk alá.

5.3.2. A szferulitok kristályszerkezetének vizsgálata XRD segítségével

A szferulitok szerkezetéről készült röntgendiffraktogramokat a 5.24. ábrán láthatjuk.

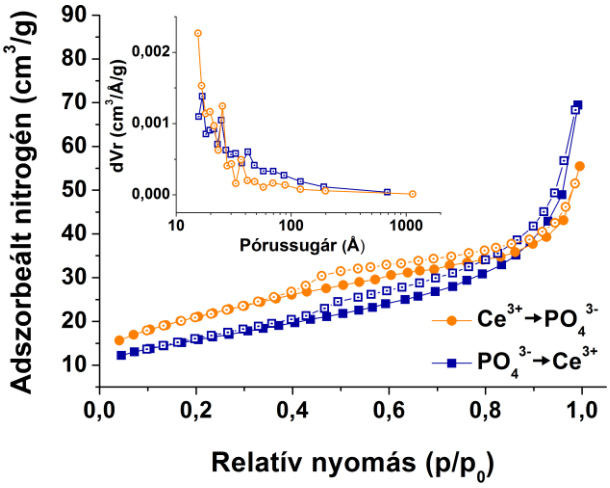


5.24. ábra: Áramlásos rendszerben előállított szferulitok röntgendiffraktogramja.

Bár a szferulitok a SEM-felvételek alapján határozott morfológiai különbségeket mutatnak, kristályszerkezetük teljesen megegyezik. Mindkét minta diffraktogramján a hexagonális fázisra jellemző reflexiókat figyelhetjük meg. A szerkezetre jellemző rácsparaméterek: a = 7.055 Å és c = 6.439 Å (JCPDS-azonosító: 74-1889).

5.3.3. A szferulitok szerkezetének vizsgálata nitrogénszorpció segítségével

Nitrogénszorpciós vizsgálat segítségével a minták felületi sajátságait tudjuk összehasonlítani, beleértve a minták fajlagos felületét, illetve pórusszerkezetét. Mindkét mintáról teljes adszorpciós-deszorpciós izotermát vettünk fel, melyet az 5.25. ábra szemléltet. Az izotermák a IUPAC besorolás szerint IV-es típusúak H3-as típusú hiszterézissel. A minták BJH-pórusméreteloszlását az izoterma adszorpciós ágából számoltuk, így küszöbölve ki a nitrogén véges felületi feszültségéből adódó, a deszorpciós ág esetén fellépő (Tensile Strength Effect, TSE) hibát. Bár a pórusméretek széles tartományon belül (2–100 nm) változnak, az átlagos pórusméret a (PO_4^{3-}→Ce^{3+}) minta esetében 3,9 nm-nek, míg a (Ce^{3+}→PO_4^{3-}) minta esetében 2,3 nm-nek adódott. A mért teljes pórustérfogat és fajlagos felület a (PO_4^{3-}→Ce^{3+})

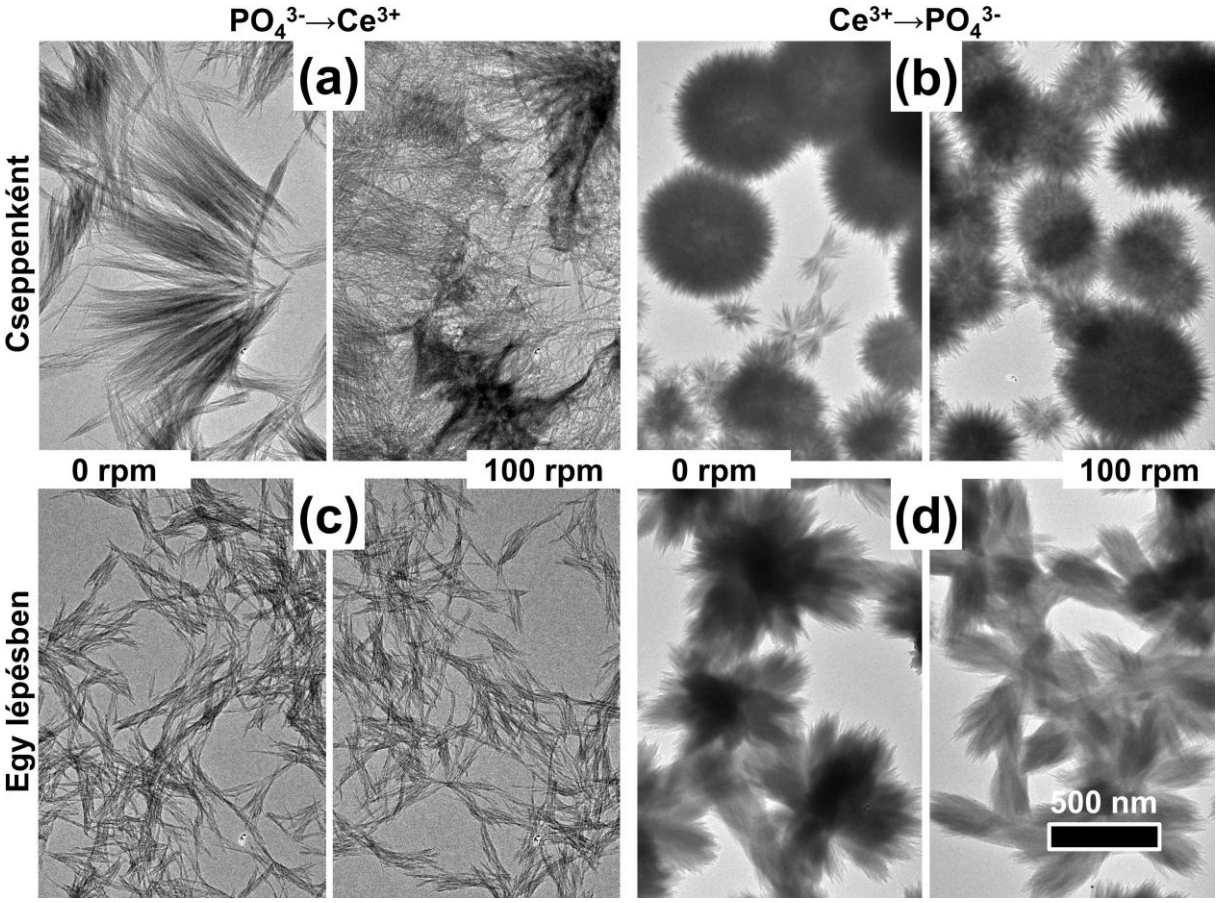


5.25. ábra: Áramlásos rendszerben előállított cérium-foszfát szferulitok nitrogénadszorpciós-deszorpciós izotermái és a hozzájuk tartozó BJH-pórusméreteloszlások (beszúrt ábra).

minta esetében 1,07 × 10^{-1} cm^3/g és 54,5 m^2/g, míg a (Ce^{3+}→PO_4^{3-}) minta esetében 8,6 × 10^{-2} cm^3/g, illetve 73,4 m^2/g. A minták pórusos jellegének számolással történő alátámasztására, a szferulitokkal ekvivalens átmérőjű, sima felületű gömbök fajlagos felületét is meghatároztuk. A számolt fajlagos felület a (PO_4^{3-}→Ce^{3+}) minta esetében 0,9 m^2/g-nak, míg a (Ce^{3+}→PO_4^{3-}) minta esetében 0,6 m^2/g-nak adódott. A közel két nagyságrendnyi eltérés a mért és számolt fajlagos felületek között tovább erősíti feltételezésünket, miszerint a minták pórusos jellegűek.

5.3.4. Kontrollkísérletek szakaszos rendszerben

A mikroszerkezetek kialakulásának részletesebb tanulmányozása érdekében szakaszos rendszerben vizsgáltuk az adagolás rendjének, sebességének és a keverésnek a kialakuló szerkezetek morfológiai sajátságaira gyakorolt hatását. Eredményeinket az 5.26. ábra foglalja össze. Szembetűnő, hogy az adagolás rendje ebben az esetben is drasztikusan befolyásolja a kialakuló szerkezetek morfológiai sajátságait. 2,3 mL foszforsavoldat 60 mL cérium-nitrát-oldathoz, cseppenként történő adagolása 400–800 nm hosszúságú és 5–8 nm átmérőjű szálak növekedését eredményezi. Keverés nélkül a szálak egy része legyezőszerű struktúrákba rendeződik, míg enyhe keverés mellett véletlenszerűen orientált szálhalmazt kapunk. Ezen túlmenően néhány, fel nem bomlott tengerisünre emlékeztető aggregátum is visszamarad a mintában (5.26. (a) ábra). A foszforsavoldat cérium-nitrát-oldathoz való, egy



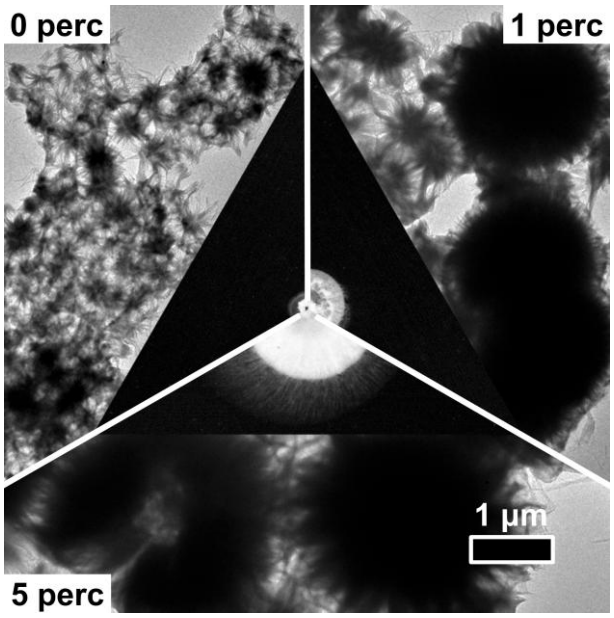
5.26. ábra: Kontrollkísérletek szakaszos rendszerben: az adagolási rend, sebesség és a keverés termékmorfológiára gyakorolt hatásának vizsgálata.

lépésben történő adagolása, keveréstől függetlenül 100–200 nm hosszúságú és 5–8 nm átmérőjű nanorudakat eredményez (5.26. (c) ábra). A cérium-nitrát-oldat foszforsavoldathoz történő cseppenkénti adagolása során tengerisünre emlékeztető szerkezetek alakulnak ki (5.26. (b) ábra). A keverés ebben az esetben jelentősen befolyásolja a szerkezetek méretét. Míg keverés nélkül 300–1000 nm átmérőjű szferulitok keletkeznek, addig keverés hatására átmérőjük 300–500 nm-re csökken. A cérium-nitrát-oldat egy lépésben történő adagolása esetén 700–900 nm átmérőjű virágokra emlékeztető szerkezetek alakulnak ki (5.26. (d) ábra). A keverés ebben az esetben nem módosította számottevően a mikroszerkezetek átmérőjét.

5.3.5. A szferulitok morfogenezisének vizsgálata áramlásos rendszerben

A szferulitok kialakulásának vizsgálatára a már jól bevált szintézis közben, meghatározott időközönként történő mintavételezést és TEM-vizsgálatot alkalmaztuk. A

mintákat minden esetben a növekvő csapadékkorong frontjáról vettük, továbbá felül- és oldalnézetből 3 másodpercenként rögzítettük a csapadék aktuális áramlási viszonyait. A (PO_4^{3-}→Ce^{3+}) minta csapadékkorongjának növekedési fázisait és a frontról vett minták TEM-képeit az 5.27. ábra szemlélteti.



5.27. ábra: (PO_4^{3-}→Ce^{3+}) minta csapadékkorongjának növekedési fázisai (belső háromszög), illetve a csapadékfrontról vett minták TEM-felvételei.

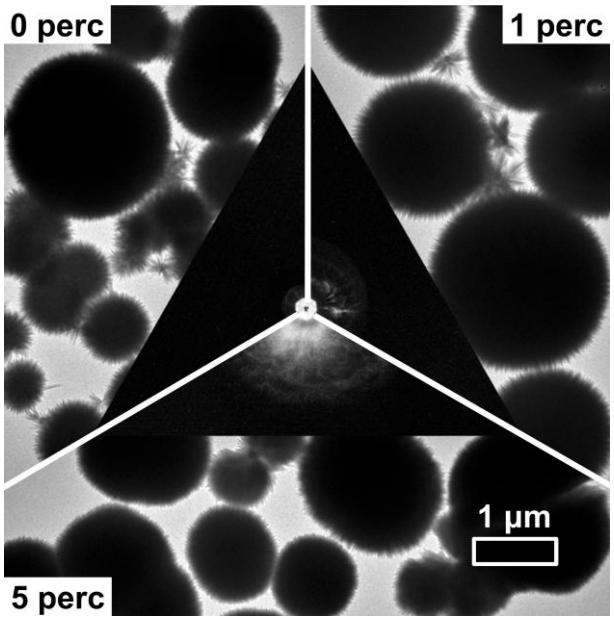
Amint a foszforsavoldat érintkezésbe kerül a cérium-nitrát-oldattal, a cérium-foszfát-csapadék rögtön leválik. Ezt az állapotot a 0 perces minta szemlélteti, mely jól láthatóan pár 100 nm átmérőjű tengerisünszerű alakzatokból áll. Ezek a képződmények szembetűnő hasonlóságot mutatnak az 5.2 fejezetben tárgyalt nanoszerkezetekkel. A szintézisidő előrehaladtával ezek a sünszerű képződmények egyre nagyobb átmérőre tesznek szert (1 perc), mígnem 5 perc után elérik végleges méretüket. Ezt követően a további minták már, kifejlett szferulitok helyett, jellemzően legyezőszerű struktúrákat tartalmaznak. A csapadékkorong növekedéséről készült képek videóvá történő összefűzésével meghatároztuk a csapadékképződés áramlási profilját. Felülnézetből jól látható, hogy első lépésben a belső sűrűbb régió alakul ki, melynek széléből nagyjából 5 perc elteltével sugárirányban szálas struktúrák kezdenek növekedni (5.1. videó). Az áramlási viszonyok oldalnézetből történő vizsgálatához megdupláztuk az oldatmagasságot 6 mm-re.

A felvételeken jól látható, hogy kezdetben a csapadék csak az üvegedény alján növekszik, melynek oka a foszforsav- és cérium-nitrát-oldat sűrűségkülönbsége. 15 másodperc elteltével azonban váratlan módon a csapadék függőleges irányban kezd áramolni. A felszínt elérve ennek egy része visszahullik, a maradék pedig a felszínhez közel sugárirányban terjed tovább (5.2. videó). Ebből a felszínhez közel, sugárirányban terjedő csapadékrétegből a részecskék egy kritikus méretet elérve folyamatosan kiülepednek. A csapadék függőleges irányú áramlása érdekes megfigyelés, melyre potenciális magyarázatot adhat az exoterm csapadékképződési reakcióból fakadó konvektív hőáramlás. Mivel azonban nem figyeltünk meg számottevő hőmérsékletváltozást a csapadékképződési zónában, a választ inkább a kémiai reakcióban kereshetjük.

$$Ce(NO_3)_3 + H_3PO_4 \rightarrow CePO_4 + 3HNO_3 \tag{5.1}$$

A cérium-foszfát kialakulását követően a maradék folyadéknak kisebb lesz a sűrűsége, mint a reakcióelegynek. Az így keletkező felhajtóerő hatására függőleges irányú áramlás jön létre, mely magával ragadja az üvegedény alján terjedő csapadék egy részét. A csapadék függőleges áramlása, majd visszahullása turbulens áramlási viszonyokat hoz létre a beáramlónyílás körül. Ennek hatására a cérium-nitrát-oldat az üvegedény távolabbi részeiből a középpont felé kezd áramolni, így biztosítva aériumprekurzor folyamatos utánpótlását a szintézis teljes időtartama alatt.

A ($Ce^{3+}\rightarrow PO_4^{3-}$) minta csapadékkorogjának növekedési fázisait és a frontról vett minták TEM-képeit az 5.28. ábra szemlélteti. Az erősen savas környezetnek köszönhetően a ($Ce^{3+}\rightarrow PO_4^{3-}$) minta esetben a csapadékképződés sokkal kevésbé intenzív, mint az előző esetében. Érdekes módon már az első mintavétel vizsgálata során is találhatunk mikrométer nagyságú szferulitokat, sok kisebb átmérőjű szferulitembrió társaságában. Az idő előrehaladtával ezek a kisebb szferulitembriók tovább növekednek, nagyjából 5 perc után elérik végső méretüket. A 10–15 perces csapadékfront ezután jellemzően félig kialakult szferulitokat, illetve kévékre emlékeztető részecskéket tartalmaz. A középponttól minél távolabbi zónákat vizsgálunk tehát, annál fejletlenebb szferulitokat találunk bennük. A fordított adagolásnak köszönhetően, a ($Ce^{3+}\rightarrow PO_4^{3-}$) minta esetében az előzőtől teljesen eltérő áramlási profilt figyelhetünk meg.



5.28. ábra: (Ce^{3+}→PO_4^{3-}) minta csapadékkorongjának növekedési fázisai (belső háromszög), illetve a növekedési frontról vett minták TEM-felvétele.

A csapadékképződés először a foszforsavoldat felszínén kezdődik. A felszínen sugárirányban terjedő csapadékzónából a kritikus méretet elért részecskék ülepedni kezdenek és felhőszakadásra emlékeztető áramlási profilt hoznak létre. A felszíni zónában maradó részecskék ugyanakkor sugárirányban továbbterjednek, és az előző mintában is megfigyelt szálas struktúrát hozzák létre (5.3. és 5.4. videó).

5.3.6. A szferulitok növekedési mechanizmusának vizsgálata áramlásos rendszerben

Mivel a (PO_4^{3-}→Ce^{3+}) mintában megfigyelt tengerisün- és legyezőszerű képződmények szerkezeti sajátságai jó egyezést mutatnak a korábban már bemutatott nanosünökkel (5.2 fejezet), kézenfekvő kialakulásukat a már korábban tárgyalt magképződés, aggregáció, majd sugárirányú növekedés mechanizmussal magyarázni. Eszerint először cérium-foszfát magok keletkeznek, melyek felületi energiájuk csökkentése érdekében aggregálódnak, majd az aggregátumok felületéből megindul a sugárirányú szálnövekedés. A kezdetben kialakuló pár száz nanométeres átmérővel rendelkező nanosünök a folyamatos foszforsavadagolás hatására több mikrométeres nagyságúra nőnek. A beáramlónyílás közelében kialakuló turbulens áramlási viszonyok a cérium-nitrát-oldat középpont felé irányuló lassú áramlását eredményezik, így biztosítva a cériumprekurzor lokális koncentrációjának viszonylagos állandóságát. Ahogy azonban a távolabbi régiók cériumban

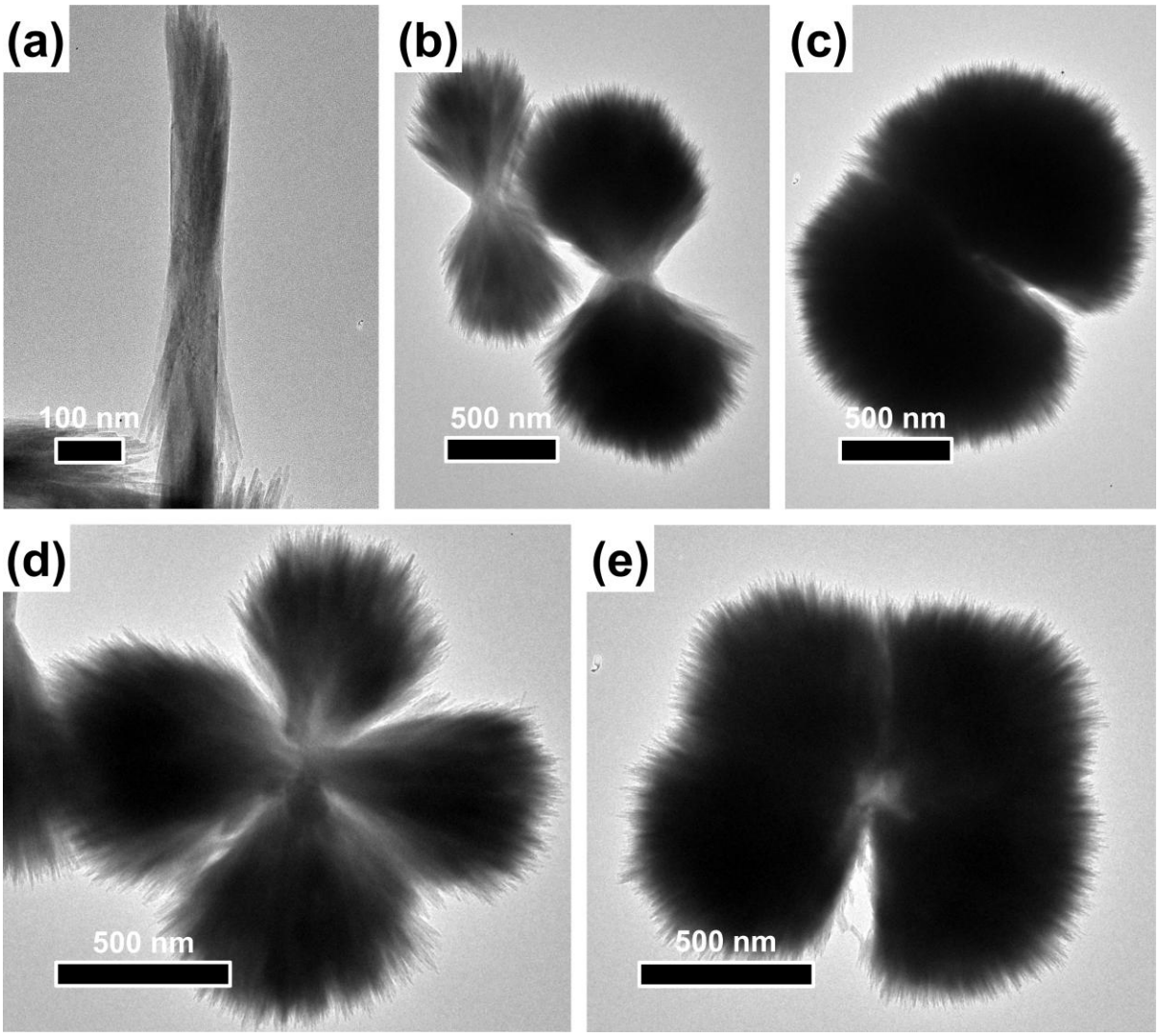
fokozatosan elszegényednek, a csapadékképződési zónában is folyamatosan csökken a cériumprekurzor koncentrációja. Egy adott érték alatt ez már nem elegendő teljesen kifejlett szferulitok kialakulásához. Ettől a ponttól (~10 perc) a legyezőszerű struktúrák keletkezése dominánssá válik a mintában.

A ($Ce^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) mintában talált szferulitok a fentitől teljesen eltérő növekedési mechanizmus jelenlétére utalnak. A csapadékfront előrehaladása során megfigyelt különböző részecskék alapján ebben az esetben a rúdból súlyzó-/kéveszerkezeten át szferulittá történő átalakulást feltételezhetjük. Ez a morfogenezis az esetek túlnyomó részében a kristályhasadásos mechanizmussal hozható összefüggésbe, ahol a különböző morfológiájú részecskék a kristályhasadás folyamatának különböző fázisait reprezentálják. Az irodalom szerint kristályhasadást számos tényező előidézhet: például a gyors kristálynövekedés, reakció-hőmérséklet, pH, az oldat túltelítettsége, kristályanizotrópia, kristályhibák, felületaktív anyagok, vagy szennyeződések jelenléte az oldatban, az oldószer és a prekurzor anyagi minősége, illetve a kristály intrinsic elektromos tere.[11,13,14,83,130,131,134-138] A szferulitszerkezet kialakulása elősegíthető növekedést irányító felületaktív anyagok vagy más adalékok alkalmazásával. Ezek specifikusan kötődnek bizonyos kristálylapokhoz, így stabilizálva a kristályhasadás során kialakuló új felületeket. A mi esetünkben nem alkalmaztunk szerkezetmódosító adalékokat, így a kristályhasadás meglétét sokkal inkább a cérium-foszfát hexagonális kristályszerkezetének sajátságaival, továbbá a foszfátprekurzor lokális koncentrációjával magyarázhatjuk. Az 5.2 fejezetben láthattuk, hogy a hexagonális kristályszerkezetű cérium-foszfát már szobahőmérsékleten is gyors, anizotróp növekedésre képes. A gyors kristálynövekedés hátránya, hogy a folyamat (sebességéből fakadóan) tökéletlenül megy végbe, melynek következtében kristályhibák keletkeznek a szerkezetben. Ezek a hibák a kristály növekedése során a kristályhasadás kiindulópontjaiként szolgálnak. A gyors kristálynövekedésnek továbbá van egy termodinamikai vonzata is: ha a kristály egyensúlyi állapotban van, akkor a tömbi és felületi energiái is egyensúlyban vannak, melyek így meghatároznak egy egyensúlyi kristályméretet. Előfordulhat azonban, hogy a kristály gyors növekedésének köszönhetően túlnövi ezt a méretet és egyfajta metastabil állapotba kerül. Amint ez bekövetkezik a kristályhasadás termodinamikailag kedvezővé válik.[131,139] Nem törvényszerű továbbá, hogy a kristályhasadás egyetlen központi kristályból induljon ki. Megfigyelték ugyanis, hogy a kristálynövekedés kezdeti szakaszában végbemehet a kristálymagok orientált összenövése, hogy így csökkentsék felületi energiájukat. A folyamat során azonban szintén sok kristályhiba keletkezik, mely tovább fokozza a kristályhasadás

valószínűségét.[140-142] Kristályhibák továbbá a savas pH hatására is kialakulhatnak. Ez esetben a kristályok felülete a hidrogénionok kémiai marásának vannak kitéve, mely sok felületi kristályhiba kialakulását eredményezi.[143] A fentiek alapján a cérium-foszfát kristályok gyors növekedése, továbbá az erősen savas pH egyértelműen támogatja a kristályhasadásos elméletet a (Ce^{3+}→PO_4^{3-}) mintában megfigyelt szferulitok kialakulásának magyarázatára.

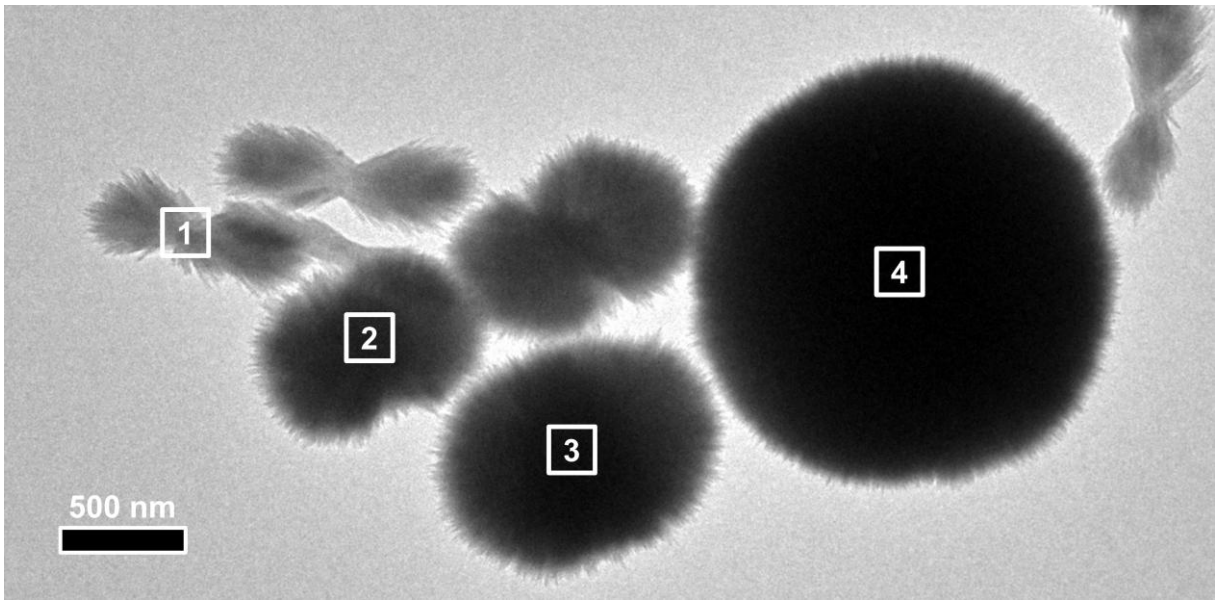
Érdekes összefüggéseket találhatunk továbbá a különböző protonáltságú foszfátionok és a kristályhasadás között. A 0–5-ös pH-tartományra végzett egyensúlyi számítások alapján megállapítottuk, hogy 1,7-es pH alatt a foszfátionok teljesen protonált, H_3PO_4 formájukban vannak jelen. 1,7-es érték felett azonban a kétszeresen protonált, $H_2PO_4^-$ foszfátok koncentrációja drasztikus mértékben emelkedik. A 60 mL 0,2 M-os foszforsavoldat pH-ja 1,45. Egy jól kevert rendszerben ha ehhez a foszforsavoldathoz a teljes mennyiségű cérium-nitrát-oldatot (2,3 mL) hozzáadjuk, akkor a pH 1,46-ra kell nőjön. Az áramlásos rendszerben azonban más a helyzet, ugyanis itt nincs tökéletes keveredés. Ebben az esetben a kéveszerű szerkezettel rendelkező részecskék megjelenése elsősorban a csapadékképződési zóna lokális kémiai környezetének megváltozásával magyarázható. A (Ce^{3+}→PO_4^{3-}) minta oldalnézetből rögzített áramlási profilján jól látható, hogy a beáramlónyílás körül nem alakul ki a (PO_4^{3-}→Ce^{3+}) mintában megfigyelhető turbulens áramlás. A csapadékképződési zóna foszforsavtartalma tehát viszonylag gyorsan csökkeni kezd, mely kettős következménnyel jár: egyrészt csökken a zóna foszfátkoncentrációja, így túltelítettsége, másrészt pedig emelkedik a pH-ja. Mindkét folyamat a kristálynövekedés és ezáltal a kristályhasadás lassulását eredményezi, melynek hatására nagyszámú félig kialakult szferulit, és kéveszerű részecske keletkezik. Érdekes korreláció, hogy alacsony pH-n (< 1,7), a teljesen protonált H_3PO_4 jelenlétében jól fejlett szferulitok keletkeznek, míg a pH emelkedésével (> 1,7) megjelenő, kétszeresen protonált $H_2PO_4^-$ jelenlétében, a kristályhasadás lassulásával kéveszerű részecskék keletkeznek.

A 10 perces mintánál szembetűnő a szferulitok és egyéb fejletlenebb struktúrák megjelenése közötti váltás. A kristályhasadásos mechanizmus alátámasztása érdekében, ezért a 10 perces mintát választottuk a részecskék morfológiai, illetve rácsszerkezeti tulajdonságainak HRTEM-vizsgálatára. A mintában talált érdekes struktúrákat az 5.29. ábra mutatja. Ahogy korábban szó volt róla, a kezdetben kialakuló részecskék hajlamosak lehetnek orientált módon összenőni, így csökkentve a felületi energiájukat. Az 5.29. (a) ábrán egy ilyen, a kristályhasadás korai fázisában lévő nanorúdköteget láthatunk. Amint beindul a kristályhasadás, a köteg két vége elkezd „bokrosodni”, azaz a szálak a köteg mindkét végén



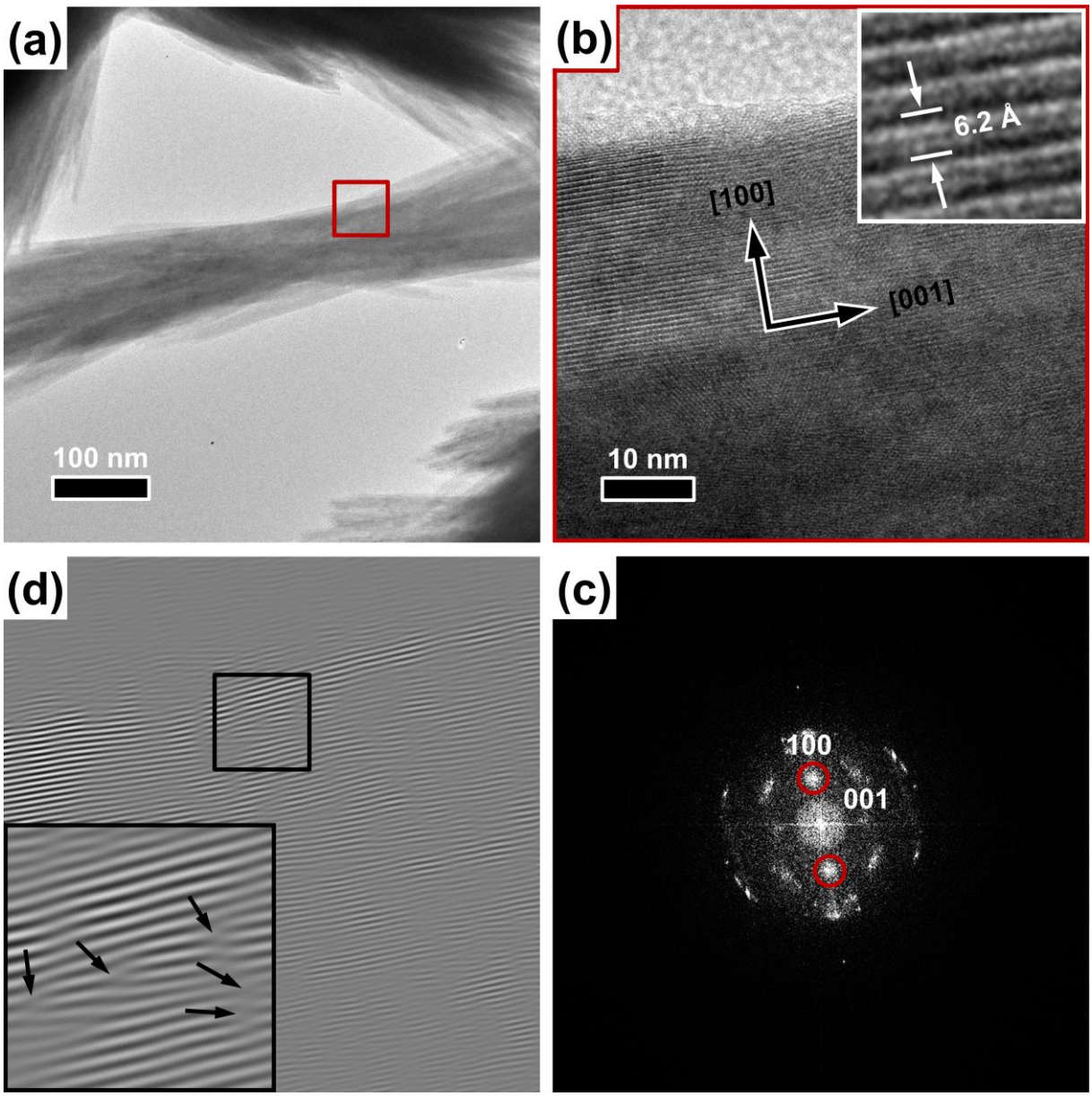
5.29. ábra: A szferulitszerkezet kialakulásának különböző állomásait képviselő részecskék TEM-felvétele: rúd (a), kéve (b), szferulit (c). A (d) és (e) képek ikerkristályokat mutatnak a kristályhasadás különböző fázisaiban.

hasadnak, majd kihajlanak. Ennek eredményeként alakulnak ki az 5.29. (b) ábrán látható kéveszerű részecskék. A folyamat addig ismétlődik, amíg a kéve két vége horizontálisan össze nem ér és ezzel gömbbé záródva kialakítják a szferulitszerkezetet (5.29. (c) ábra). A kristályhasadás mellett megfigyelhető ikerkristályok kialakulása is. Az 5.29. (d), (e) ábrán különböző kristályhasadási fázisban lévő ikerkristályokat láthatunk. A szerencsés véletlennek köszönhetően az 5.30. ábrán a kristályhasadás majdnem összes, időrendben egymást követő fázisát megfigyelhetjük egyetlen TEM-felvételen.



5.30. ábra: Kristályhasadásos szferulitképződés időrendben egymást követő fázisai egyetlen TEM-felvételen.

A morfológiai bizonyítékokon felül, további kristályhasadásra utaló nyomokat kerestünk a kristályok szubnanométeres szerkezetében is. Említettük korábban, hogy a kristályhasadás kiváltó okai között szerepelnek a kristályokban kialakuló folytonossági hibák. Ha feltételezzük tehát, hogy a szferulitok kristályhasadásos mechanizmussal alakultak ki, akkor nagy valószínűséggel fogunk találni kristályhibákat szerkezetükben. Ennek igazolására az 5.29. (a) ábrán is látható, korai kristályhasadási stádiumban lévő kristályt kerestünk. A kristályhibák keresésének folyamatát az 5.31. ábra szemlélteti. Első lépésben a kristályon kiválasztottunk egy megfelelő területet, ahonnan feltételezhetően a kristály hasadása indult (5.31. (a) ábra). Ezután elkészítettük a terület nagyfelbontású képét (5.31. (b) ábra). Érdemes megjegyezni, hogy a kristály nem tökéletesen orientált, mely egyrészt a szerkezet meghajlásának, másrészt korlátozott technikai lehetőségeinknek köszönhető. Az 5.31. (b) beszúrt ábrán fehér négyzettel megjelölt területet kinagyítva láthatóvá válnak a kristály orientált (100) síkjai. A síkok közötti távolság 6,2 Å. Az (100) síkokra merőleges (001) síkok sajnos már kevésbé, csak egy-egy kisebb területen láthatóak, mely arra utal, hogy a kristály a [001]-es irányban kevésbé orientált. A Fourier-transzformált képen mindkét síksereghez tartozó Fourier-komponens megfigyelhető, melyek egymással 90°-os szöget zárnak be. Az (100) síksereghez tartozó Fourier-komponensből inverz Fourier-transzformációval készült képen az amorf szénháttér zajától mentesen láthatjuk az (100) síkokat. A transzformáció után



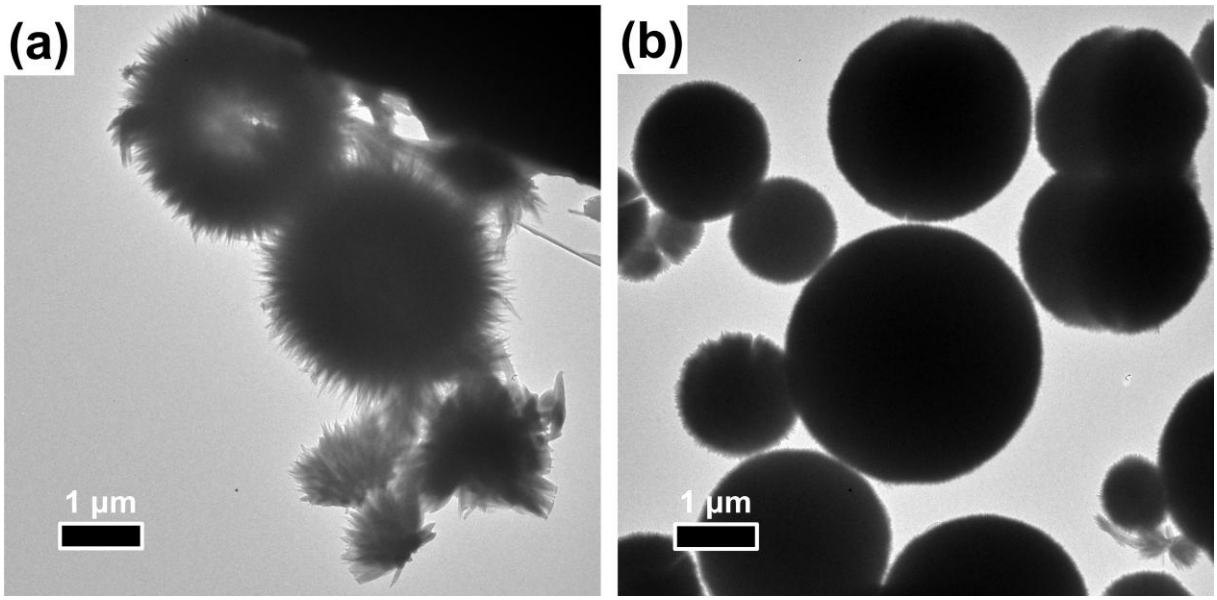
5.31. ábra: Éldiszlokációk kimutatásának lépései HRTEM segítségével: a vizsgálathoz megfelelő terület kiválasztása (a), a terület nagyfelbontású képének elkészítése (b), a nagyfelbontású kép Fourier-transzformálása (c), majd az (100) síksereghez tartozó Fourier-komponensek inverz Fourier-transzformálása (d). A fekete nyilak jól kivehető éldiszlokációkat jelölnek.

immár a síkok mentén keletkezett kristályhibák is sokkal látványosabban előtűnnek (5.31. (d) ábra). A fekete négyzettel határolt területet kinagyítva, pár nanométeres távolságra egymástól, egy sor éldiszlokációt figyelhetünk meg. A fentiek alapján megállapítható, hogy a kristályt megközelítőleg a [010] irányból nézzük, a szálak a [001]-es kristálytani irányban nyúlnak

meg, míg arra merőlegesen az (100) lapok mentén hasadnak. Megjegyzendő, hogy az ábrán jelölt kristálytani irányok a kristály tökéletlen orientáltsága miatt csak hozzávetőlegesek.

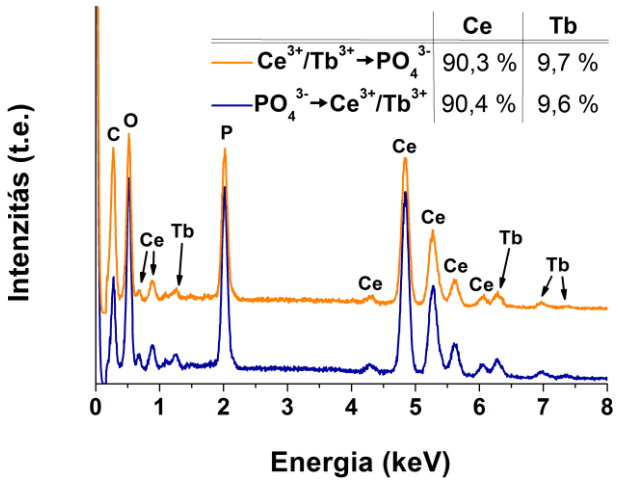
5.3.7. A szferulitok szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságainak vizsgálata

A funkcionális anyagok szerkezetfüggő fizikai tulajdonságainak vizsgálata napjaink egyik fontos kutatási területe. Mivel a cérium-foszfát könnyen adalékolható terbiumionokkal, a szferulitok szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságainak vizsgálata kézenfekvő választásnak tűnt. A vizsgálatokhoz 10 m/m% terbiummal adalékolt mintákat készítettünk, az eredeti kísérleti paramétereket alkalmazva. A terbiumionok szerkezetbe történő beépülése nem okozott számottevő különbséget a minták alapvető szerkezeti tulajdonságaiban (5.32. ábra).



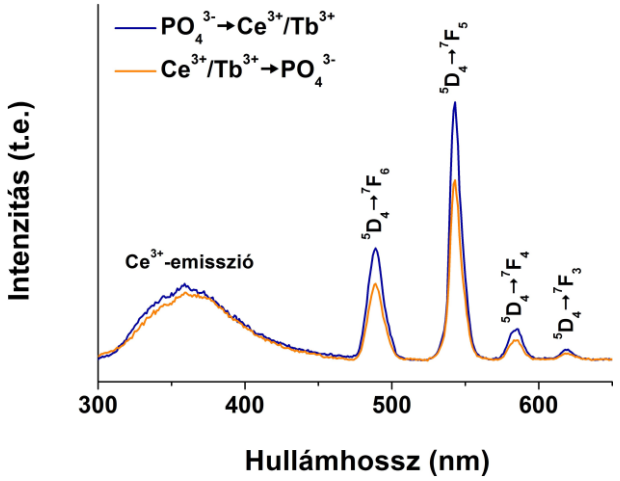
5.32. ábra: Terbiummal adalékolt (PO_4^{3-}→Ce^{3+}/Tb^{3+}) (a) és (Ce^{3+}/Tb^{3+}→PO_4^{3-}) (b) minták TEM-felvételei.

Az adalékolás sikerességét energiadiszperzív röntgenspektroszkópiával ellenőriztük. Mérési eredményeinket az 5.33. ábra szemlélteti. Az EDS-spektrumok Ce, Tb, P és O csúcsokat tartalmaznak, a C csúcs a minta rögzítéséhez használt kétoldalú szénragasztóból származik. A spektrumok kiértékeléséből kapott [Ce^{3+}]:[Tb^{3+}] atomszázalékos arány a (PO_4^{3-}→Ce^{3+}/Tb^{3+}) minta esetében 90,4:9,6, míg a (Ce^{3+}/Tb^{3+}→PO_4^{3-}) minta esetében 90,3:9,7.



5.33. ábra: Terbiummal adalékolt szferulitok energiadiszperzív röntgenspektrumai, illetve a spektrumok kiértékeléséből kapott $[Ce^{3+}]:[Tb^{3+}]$ atomszázalékos arányok.

Az 5.34. ábrán a minták fotolumineszcencia-spektrumait láthatjuk, melyen jól megfigyelhetők a terbiumra jellemző $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ átmenetek: 490 ($^7F_6$), 544 ($^7F_5$), 587 ($^7F_4$) és 621 nm ($^7F_3$). Szembetűnő, hogy a ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}/Tb^{3+}$) minta lumineszcens intenzitása 30–35 %-kal nagyobb, mint a ($Ce^{3+}/Tb^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) mintáé. Ez az intenzitáskülönbség az EDS-sel mért $[Ce^{3+}]:[Tb^{3+}]$ atomszázalékos arányok alapján nem magyarázható, a különbség okai sokkal inkább a szferulitok eltérő kialakulási és szerkezeti sajátságaiban keresendők.



5.34. ábra: Terbiummal adalékolt szferulitok fluoreszcencia-spektrumai.

Ez a megfigyelés tovább erősíti eredeti feltételezésünket, miszerint a szferulitok eltérő mechanizmus szerint alakultak ki. Jól ismert tény, hogy egy kristály annál intenzívebb

emisszióra képes, minél tökéletesebb a kristályszerkezete, vagyis minél kevesebb kristályhibát tartalmaz. A kristályhibák ugyanis erőteljesen hozzájárulnak a kristályok lumineszcens intenzitásának kioltásához. A ($Ce^{3+}/Tb^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) minta esetében kristályhasadásos mechanizmust feltételezünk, továbbá be is bizonyítottuk, hogy ezek a kristályok jelentős számú kristályhibát tartalmaznak. Megalapozottan várhatjuk tehát, hogy ennek a mintának a lumineszcens intenzitása alacsonyabb lesz, mint a magképződés és sugárirányú növekedéses mechanizmussal kialakult ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}/Tb^{3+}$) minta lumineszcens intenzitása. A szferulitok kialakulási mechanizmusa, illetve eltérő szerkezetük tehát jelentős befolyással vannak fizikai tulajdonságaikra.

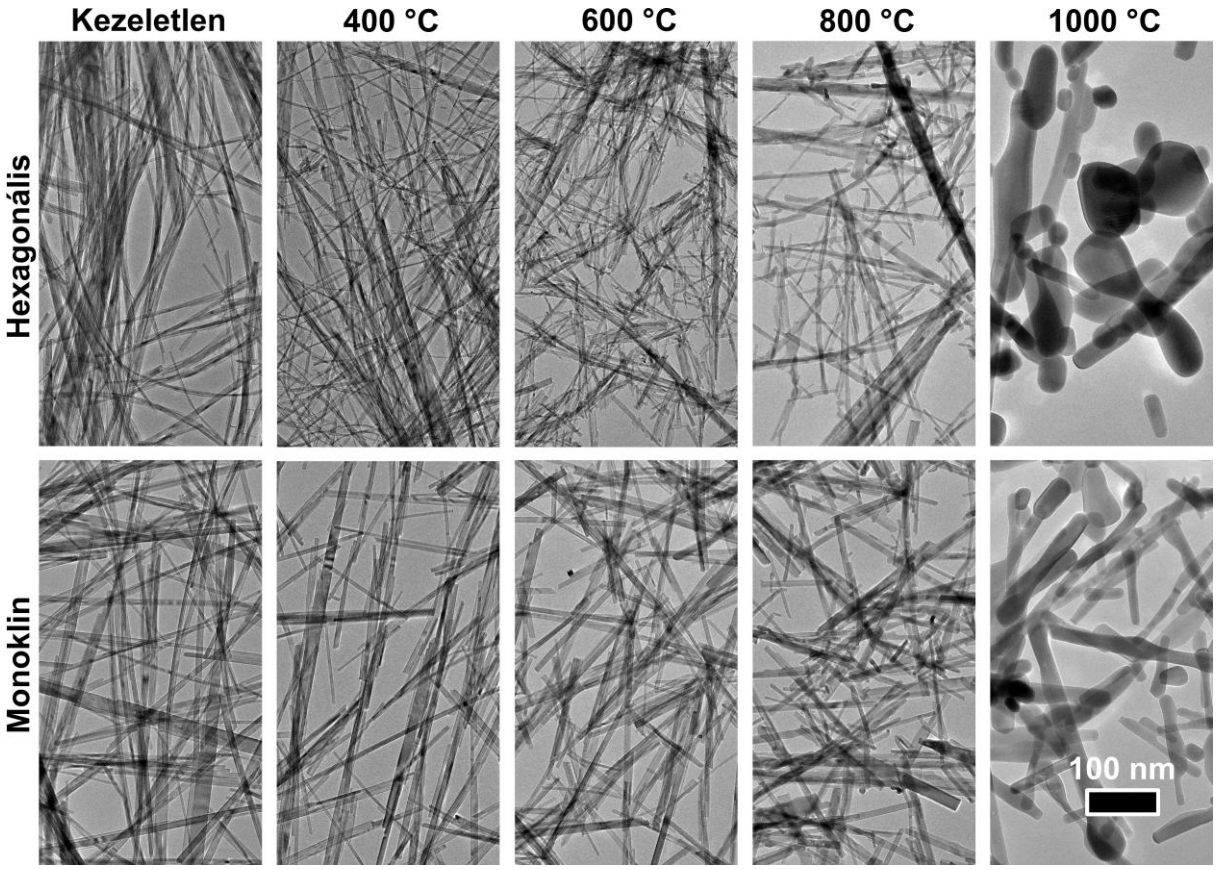
Összefoglalva, egyszerű, szobahőmérsékletű szintézissel állítottunk elő különböző szerkezeti felépítésű, cérium-foszfát szferulitokat, áramlásos rendszerben. Megállapítottuk, hogy a prekurzorok adagolási rendje, jelentősen befolyásolja a szferulitok kialakulási mechanizmusát, ezáltal pedig azok szerkezeti sajátságait. A szferulitokat terbiummal adalékoltuk, majd vizsgáltuk szerkezetfüggő fotolumineszcens tulajdonságaikat. A kristályhasadással kialakult szferulitok jelentősen kisebb fotolumineszcens intenzitással rendelkeztek, mint a magképződés, majd sugárirányú növekedést követő társaik.

5.4. Cérium-foszfát nanoszálak termikus stabilitásának vizsgálata

Az utolsó fejezetben hexagonális és monoklin cérium-foszfát nanoszálak protonvezetési tulajdonságait hasonlítjuk össze. Ennek a témának az előkészítését szolgálja ez a fejezet. Bár protonvezetési kísérleteinket szobahőmérsékleten végeztük, egyes mérésekhez magas hőmérsékletű előkezelést kellett alkalmazzunk. A nanoszálak magas hőmérsékletű szerkezeti stabilitásának vizsgálata tehát elengedhetetlen a pontos összehasonlítás érdekében. Kísérleteinkhez az 5.1 és 5.2-es fejezetben bemutatott monoklin és hexagonális nanoszálakat használtuk. A mintákat 1 órás hőkezelésnek vetettük alá levegő-atmoszférában, 400–1000 °C-os hőmérséklet-tartományban. A nanoszálak szerkezetében bekövetkező változásokat nitrogénszorpciós, XRD, Raman- és IR-spektroszkópiás módszerekkel vizsgáltuk.

5.4.1. A nanoszálak szerkezeti változásainak vizsgálata TEM alkalmazásával

A hőkezelés nanoszálak morfológiájára gyakorolt hatását az 5.35. ábra szemlélteti.

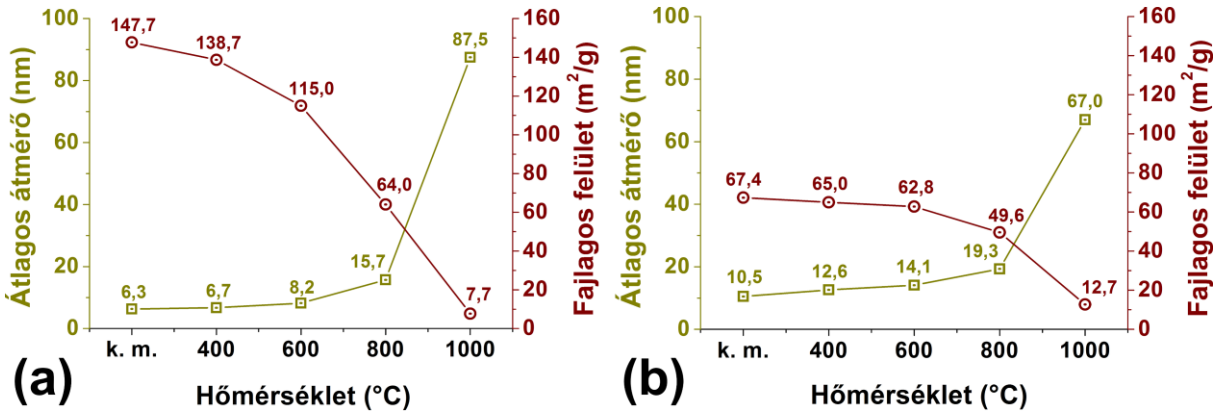


5.35. ábra: Különböző hőmérsékleten égetett hexagonális és monoklin nanoszálak TEM-felvétele.

A TEM-felvételeken jól látható, hogy mind a hexagonális, mind pedig a monoklin nanoszálak képesek megtartani morfológiájukat egészen 600 °C-ig. 800 °C-os hőkezelés hatására a szálak kezdik elveszíteni jól definiált egydimenziós szerkezetüket, majd 1000 °C-os hőkezelés következtében a szálas struktúra összeomlik. Mindkét mintában a szálak olvadását és szinterelődését figyelhetjük meg, azonban ez a folyamat a hexagonális nanoszálak esetében sokkal látványosabb, mint a monoklin szálak esetében.

5.4.2. A nanoszálak szerkezeti változásainak vizsgálata nitrogénszorpció segítségével

A TEM-felvételek tanúsága szerint a nanoszálak szerkezete a hőkezelés hatására drasztikusan megváltozik. A fajlagos felület változását nitrogénszorpciós vizsgálatokkal követtük nyomon, melyet az 5.36. ábra szemléltet. Az ábrán a fajlagos felületek mellett a részecskék átlagos átmérőit is feltüntettük.



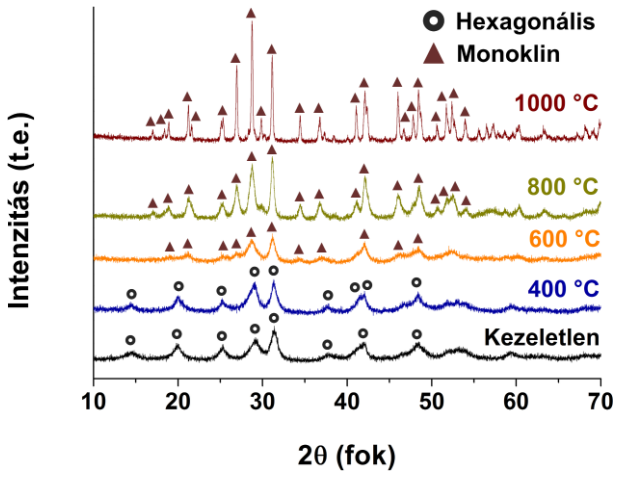
5.36. ábra: Hexagonális (a) és monoklin (b) nanoszálak BET-módszerrel meghatározott fajlagos felületének és átlagos átmérőjének változása az égetés hőmérsékletének függvényében.

A hexagonális minta esetében a kezeletlen nanoszálak 147,7 m^2/g-os fajlagos felülettel és 6,3 nm-es átlagos átmérővel rendelkeznek. Monoklin szálak esetében a kiindulási fajlagos felület 67,4 m^2/g az átlagos szálátmérő pedig 10,5 nm. 600 °C-os hőkezelésig a szálak átlagos átmérői csak kis mértékben nőnek, a hexagonális mintánál 8,2 nm-re, a monoklinnél pedig 14,1 nm-re. A fajlagos felületek esetében már más a helyzet. A monoklin nanoszálak fajlagos felülete 62,8 m^2/g-ra csökkenve viszonylag enyhe változást mutat, azonban a hexagonális nanoszálak 115,0 m^2/g-os fajlagos felületre történő visszaesése jelentős változásnak tekinthető. A 800 °C-os hőkezelést követően mind a szálak átlagos

átmérője, mind pedig a fajlagos felülete meredek változásnak indul. Az 1000 °C-os hőkezelés hatására a hexagonális nanoszálak elérik végleges, 7,7 m^2/g-os fajlagos felületüket és 87,5 nm-es átlagos átmérőjüket, míg monoklin társaik a 12,7 m^2/g-os fajlagos felületet és 67,0 nm-es átlagos átmérőt.

5.4.3. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata XRD alkalmazásával

Ismerve, hogy a cérium-foszfát monoklin szerkezete a magas hőmérsékleten stabil fázis, nem meglepő, hogy a monoklin szálaknál sem a röntgendiffrakciós (leszámítva a krisztallitméretek növekedéséből fakadó félértékszélesség-csökkenést), sem pedig a spektroszkópiás vizsgálatoknál nem tapasztaltunk számottevő változást. Ebből kifolyólag a monoklin nanoszálak kristályszerkezeti változásaival nem foglalkozunk a továbbiakban. A hexagonális nanoszálak átkristályosodását az 5.37. ábra szemlélteti.



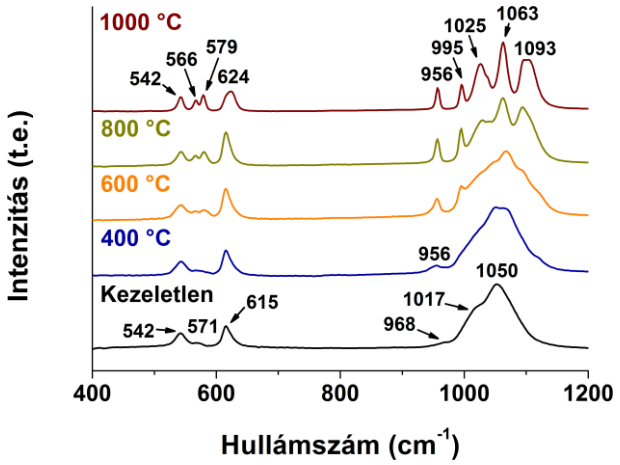
5.37. ábra: Különböző hőmérsékleten égetett hexagonális nanoszálak röntgendiffraktogramjai.

A kezeletlen minta diffraktogramján jól megfigyelhetők a hexagonális kristályszerkezetre jellemző reflexiók. Az égetés hőmérsékletének emelése a hexagonális kristályszerkezet monoklin szerkezetbe történő fokozatos átkristályosodását eredményezi. 400 °C-os hőkezelést követően láthatjuk, hogy a diffraktogram még mindig csak a hexagonális szerkezetre jellemző reflexiókat mutatja. A 600 °C-on hőkezelt minta esetében a hexagonális csúcsok már nem kivehetők, a diffraktogamon csak a monoklin kristályszerkezetre jellemző reflexiókat láthatjuk. Eszerint a minta 400 és 600 °C között teljesen átkristályosodik. 600 °C felett már csak a reflexiók intenzitásának növekedése, illetve

félértékszélességük csökkenése figyelhető meg. A minták kristályossága és a krisztallitméret tehát a hőmérséklettel fokozatosan nő.

5.4.4. A nanoszálak átkristályosodásának vizsgálata IR- és Raman-spektroszkópia segítségével

A röntgendiffraktometriás mérések alátámasztására Raman- és IR-spektroszkópiás méréseket végeztünk. Tapasztalataink szerint ugyanis ezek a technikák jóval érzékenyebben kimutatják a szerkezetben bekövetkező változásokat, mint a röntgendiffraktometria. A hőkezelt nanoszálak IR-spektrumait az 5.38. ábra szemlélteti.



5.38. ábra: Különböző hőmérsékleten égetett hexagonális nanoszálak IR-spektrumai.

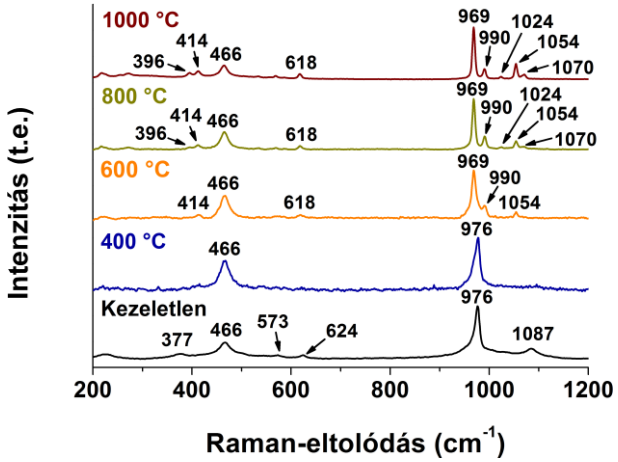
A kezeletlen minta IR-spektruma a hexagonális kristályszerkezetre jellemző, P–O elnyelési sávokat mutatja. Az kis hullámszámtartományban látható 542 cm^{-1}, 571 cm^{-1} és 615 cm^{-1}-es sávok a foszfátcsoport hajlítórezgései (ν_4), míg a nagyobb hullámszámoknál megfigyelhető 967 cm^{-1}-es sáv a foszfátcsoport szimmetrikus (ν_1), az 1017 cm^{-1} és 1050 cm^{-1}-es sávok pedig az antiszimmetrikus nyújtórezgései (ν_3). Az égetés hőmérsékletének emelésével a hexagonális szerkezetre jellemző nyújtórezgések 1017 cm^{-1}-nél és 968 cm^{-1}-nél szinte teljesen eltűnnek. Ugyanakkor 956 cm^{-1}-nél új sáv jelenik meg, mely a monoklin kristályszerkezetben a foszfátcsoport jellemző antiszimmetrikus nyújtórezgése (ν_1). Látható tehát, hogy IR-spektroszkópiával az XRD-vel még nem detektálható szerkezeti átalakulások is kimutathatóvá válnak, pontosítva ezzel az átkristályosodásról szerzett információinkat. Ezek alapján a hexagonális szerkezet az XRD-nél mért 600 °C-nál jóval alacsonyabb hőmérsékleten, már 400 °C-on elkezd átrendeződni. Az égetés hőmérsékletét tovább növelve

a spektrumok fokozatosan elvesztik hexagonális kristályszerkezetre jellemző karakterisztikájukat, mígnem 800 °C-os hőkezelést követően tisztán kirajzolódnak a monoklin szerkezetre jellemző foszfát elnyelési sávok, melyet az 5.1. táblázat foglal össze.

Hexagonális	Monoklin	Asszignáció
1052	1104	
1020	1096	
	1062	ν_3
	1025	
	995	
967	956	ν_1
615	623	
569	579	ν_4
542	567	
	542	

5.1. táblázat: Hexagonális és monoklin kristályszerkezetre jellemző tapasztalati IR-spektroszkópiás frekvenciák (cm^{-1}).

Az IR-spektroszkópiás méréseket kiegészítendő Raman-spektroszkópiás méréseket is végeztünk. A különböző hőmérsékleten égetett minták Raman-spektrumát az 5.39. ábra mutatja.



5.39. ábra: Különböző hőmérsékleten égetett hexagonális nanoszálak Raman-spektrumai.

Raman-spektroszkópiás méréseink alátámasztják IR-spektroszkópiás eredményeinket. A kezeletlen minta spektrumán látható Raman-eltolódások mind a

hexagonális szerkezetre jellemző Raman-aktív foszfátrezgésekből származó sávok. A kis Raman-eltolódások tartományában található 377 cm^{-1}-es és 466 cm^{-1}-es sávok a foszfátcsoport szimmetrikus, míg az 573 cm^{-1}-es és 624 cm^{-1}-es sávok az antiszimmetrikus hajlítórezgéseiből származnak. A nagyobb Raman-eltolódások tartományában látható két további sáv a foszfátcsoport nyújtórezgései: a 976 cm^{-1}-es a szimmetrikus, míg az 1087 cm^{-1}-es az antiszimmetrikus. Az égetés hőmérsékletének 400 °C-ra emelésével ez esetben is megfigyelhetjük bizonyos hexagonális szerkezetre jellemző sávok eltűnését (377 cm^{-1}, 573 cm^{-1}, 624 cm^{-1}, 1087 cm^{-1}), mely egyértelműen a hexagonális kristályszerkezet átrendeződésére utal. A hőmérséklet emelésével a spektrumokon fokozatosan megjelennek, majd megerősödnek a monoklin kristályszerkezetre jellemző foszfátrezgések, melyeket az 5.2. táblázat foglal össze.

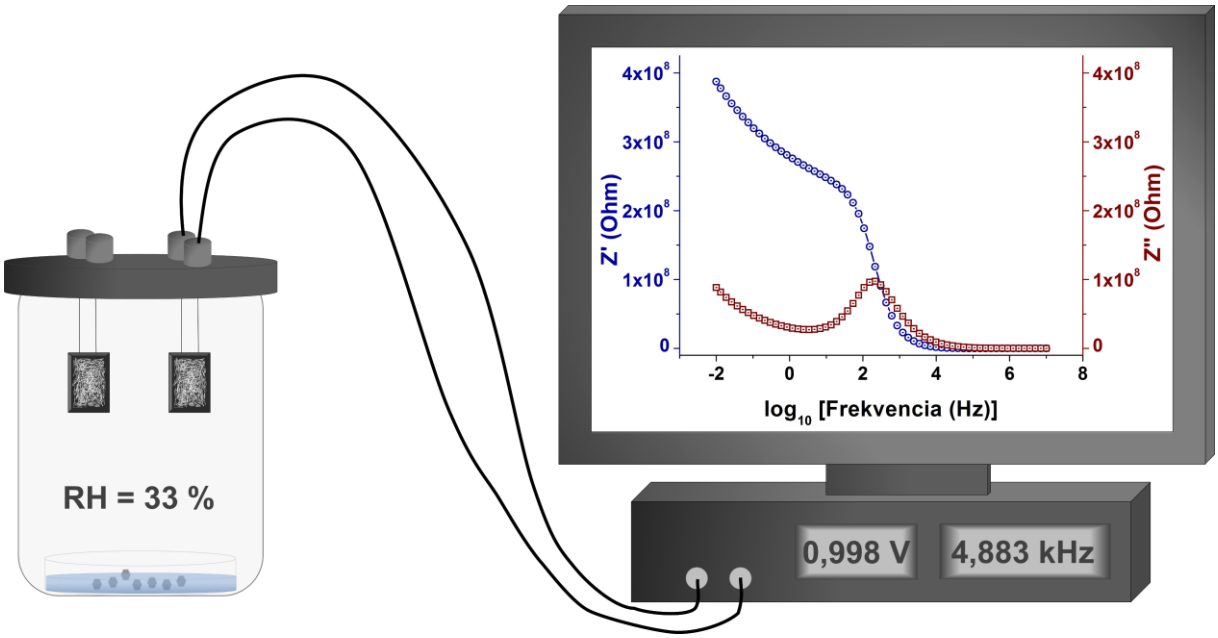
Hexagonális	Monoklin	Asszignáció
1085	1070 1054 1024 990	ν_3
976	969	ν_1
624 573	618	ν_4
466 377	466 414 396	ν_2

5.2. táblázat: Hexagonális és monoklin kristályszerkezetre jellemző tapasztalati Raman-spektroszkópiás frekvenciák (cm^{-1}).

Összefoglalva a tapasztaltakat a hexagonális nanoszálak morfológiai stabilitása nem meglepő módon elmaradt a monoklin szálakétól. Ezt mutatja a szálas szerkezet gyorsabb elvesztése, illetve a fajlagos felület meredekebb csökkenése. A monoklin nanoszálak esetében a hőkezelés hatására már nem volt tapasztalható semmilyen kristályszerkezeti átalakulás. A hexagonális nanoszálak az XRD-mérések alapján 400 és 600 °C között átkristályosodtak monoklin szerkezetbe. A spektroszkópiás mérések azonban kimutatták, hogy a nanoszálak már sokkal alacsonyabb, 400 °C-os hőmérsékleten elkezdtek részlegesen átalakulni. Ezek az eredmények fontos információval szolgálnak későbbi méréseink pontos kivitelezése szempontjából.

5.5. Cérium-foszfát nanoszálak kristályszerkezet-függő protonvezetési tulajdonságainak vizsgálata

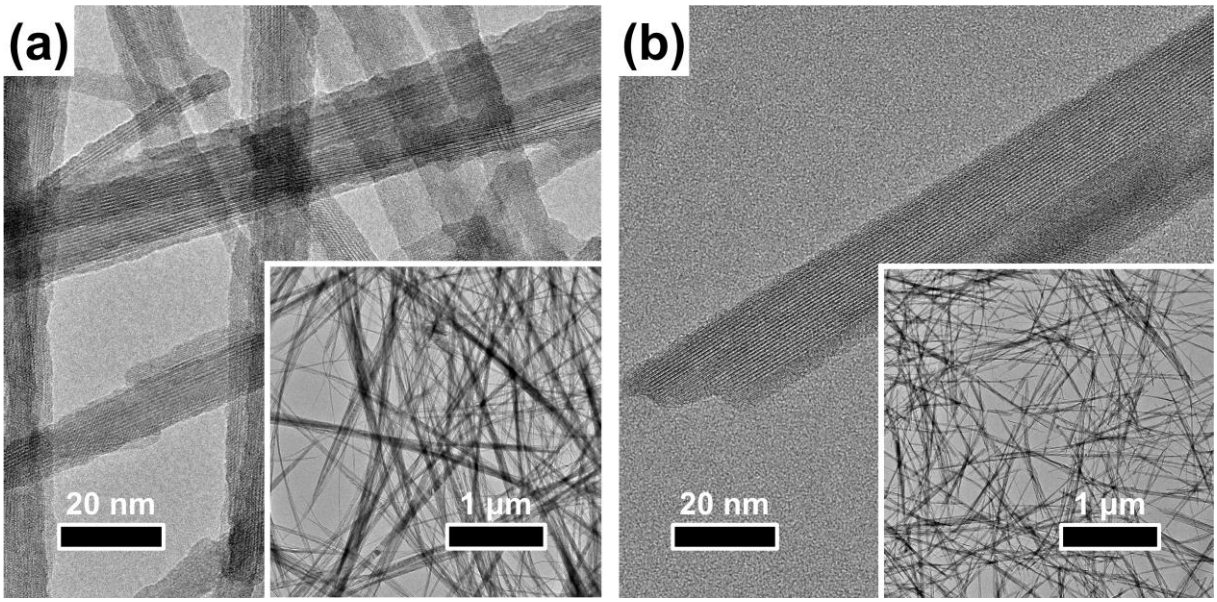
A nanoszálak kristályszerkezet-függő protonvezetési tulajdonságait szobahőmérsékleten vizsgáltuk. Ennek megfelelően a nanoszálak szerkezeti jellemzésére alkalmazott módszereket is igyekeztünk a mérési paraméterekhez hasonló enyhe körülmények között végezni. A nanoszálak nitrogén- és vízszorpciós fajlagos felületének meghatározásához a minták vákuumban történő előkezelését nem 200 °C-on 2 órán keresztül, hanem 25 °C-on 24 órán keresztül végeztük. A protonvezetési vizsgálatokhoz a nanoszálakból friss mintákat állítottunk elő, melyeket külön jellemeztünk.



5.40. ábra: Az impedanciaspektroszkópiás mérések sematikus elrendezése.

5.5.1. A nanoszálak morfológiai vizsgálata TEM alkalmazásával

A hexagonális és monoklin cérium-foszfát nanoszálak egy-egy tipikus TEM-felvételét az 5.41. ábra mutatja. A hexagonális nanoszálak átlagos átmérője 6,3 ± 2,5 nm. A szálak hajlamosak kötegekbe rendeződni, melyek átlagos átmérője 60–80 nm, de elérhetik a 100 nm-t is. A monoklin nanoszálak átlagos átmérője ezzel szemben 17,3 ± 7,7 nm.

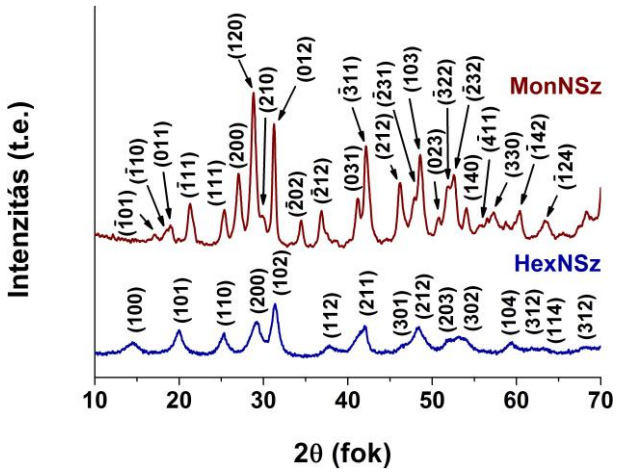


5.41. ábra: Hexagonális (a) és monoklin (b) nanoszálak nagyfelbontású és áttekintő (beszúrt kép) TEM-felvételei.

A hexagonális nanoszálkötegek és a monoklin szálak hossz/átmérő aránya 40 és 60 között változik. A nagyfelbontású képeket vizsgálva szembetűnő, hogy a hexagonális nanoszálak sokkal egyenetlenebb, durvább felülettel rendelkeznek, mint monoklin társaik. Ez elsősorban az eltérő szintézismódszer következménye. A hexagonális nanoszálak érzékenyek az erősen savas környezetre, ahol a hidrogénionok kémiai marásának köszönhetően felületük csipkézetté válik.[143] A monoklin nanoszálak ezzel szemben hidrotermális körülmények között alakulnak ki, mely nagyfokú kristályosságot eredményez. Ez nagy valószínűséggel közrejátszik abban, hogy a monoklin szerkezet jelentősen ellenállóbb a savas környezettel szemben, mint a hexagonális.[20,144] Ennek köszönhetően a monoklin szálak felülete simább lesz.

5.5.2. A nanoszálak kristályszerkezetének vizsgálata XRD segítségével

A nanoszálakról készített diffraktogramokat az 5.42. ábra szemlélteti. A szobahőmérsékletű szintézissel előállított nanoszálak diffraktogramja hexagonális kristályszerkezetre jellemző reflexiókat mutat, melynek cellaparaméterei: a = 7,055 Å és c = 6,439 Å (JCPDS-azonosító: 74-1889).

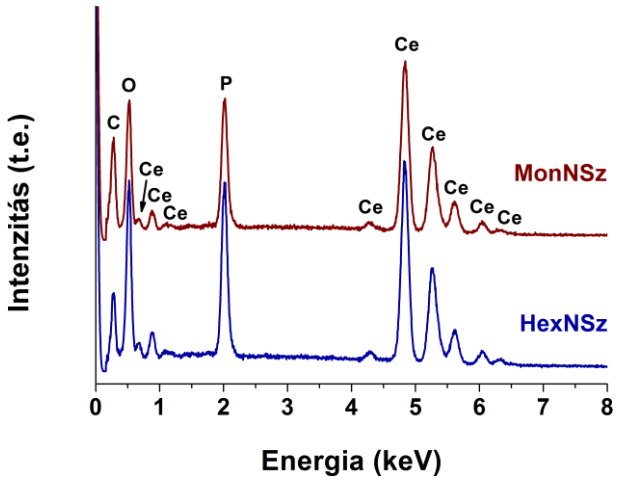


5.42. ábra: Hexagonális és monoklin nanoszálak röntgendiffraktogramja.

A hidrotermális eljárással készített nanoszálak diffraktogramja ezzel szemben tisztán, monoklin kristályszerkezetre jellemző reflexiókat mutat a = 6,777 Å, b = 6,993 Å, és c = 6,445 Å cellaparaméterekkel (JCPDS-azonosító: 84-0247).

5.5.3. A nanoszálak elemi összetételének vizsgálata EDS segítségével

A minták elemi összetételéről és tisztaságáról EDS-mérésekkel győződtünk meg. A minták EDS-spektrumát az 5.43. ábra szemlélteti.

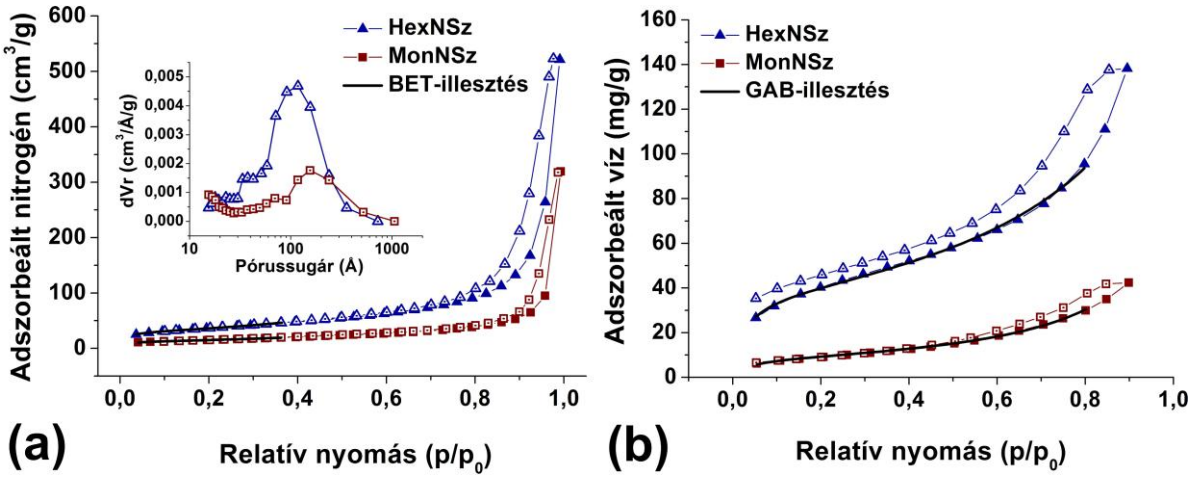


5.43. ábra: Hexagonális és monoklin nanoszálak energiadiszperzív röntgenspektruma.

Az EDS-mérések alapján mindkét minta Ce, P és O elemekből áll. A C csúcs a minta rögzítéséhez használt kétoldalú szénragasztó jele. A mintákban nem találtunk egyéb, szennyeződésre utaló jeleket.

5.5.4. A nanoszálak felületének és póruszerkezetének vizsgálata nitrogén- és vízszorpció segítségével

Az előállított nanoszálak felületi és pórusszerkezeti sajátságait nitrogén- és vízszorpciós mérésekkel vizsgáltuk. A nanoszálakról készült teljes nitrogénadszorpciós-deszorpciós izotermákat, illetve a hozzájuk tartozó BJH-pórusméreteloszlásokat az 5.44. (a) ábra szemlélteti. A IUPAC besorolás szerint mindkét izoterma IV-es típusú H1 típusú hiszterézissel. A BJH-pórusméreteloszlást az adszorpciós ágból számoltuk, így küszöbölve ki az úgynevezett TSE-hiba megjelenését. Mindkét görbét egy széles aszimmetrikus csúcs dominálja, melynek maximuma a hexagonális nanoszálak esetében 11,0 nm-nél, míg a monoklinek esetében 17,3 nm-nél található. Ezek a pórusok a nanoszálak véletlenszerű orientációja során kialakuló, szálak közötti térből erednek. A hexagonális szálak esetében határozott vállat figyelhetünk meg az eloszlási görbén a 3–5 nm-es pórusok tartományában, mely valószínűleg a nanoszálkötegekben, az érdes felületű szálak által bezárt pórusoknak tulajdonítható. A nanoszálak különböző páratartalmakon megkötött vízmennyiségének meghatározásához vízszorpciós méréseket is végeztünk. A mért vízadszorpciós-deszorpciós izotermákat az 5.44. (b) ábra mutatja. A nanoszálak fajlagos felületének meghatározását elvégeztük mind a nitrogén-, mind pedig a vízszorpciós izotermákra. A számoláshoz szükséges monomolekulásborítottság-értékeket az adszorpciós ágak BET-, illetve GAB-egyenlettel történő illesztésével határoztuk meg, melyet az 5.44. ábra szemléltet. A GAB-módszerrel számolt fajlagos felületek minden esetben nagyjából 10 %-kal nagyobbak, mint a BET-módszerrel számoltak. Mind a nitrogén-, mind pedig a vízszorpciós mérések esetében a hexagonális nanoszálak jelentősen nagyobb felülettel rendelkeznek, mint monoklin társaik. Ez vélhetően kisebb átlagos átmérőjükkel és sokkal érdesebb felületükkel magyarázható. A nanoszálak fajlagos felületei közötti szorzófaktor érdekes eltérést mutat a nitrogén- és vízszorpciós mérések esetén. A nitrogénszorpciós fajlagos felületek esetében a szorzófaktor ~2,3, míg a vízszorpciósaknál a különbség ~4,3-szoros. Az eltérés nem meglepő, Fripiat és szerzőtársai is kimutatták tanulmányukban,[145] hogy a vízszorpciós mérésből történő fajlagosfelület-meghatározás kevésbé pontos.



5.44. ábra: Hexagonális és monoklin nanoszálak nitrogén- (a), és vízadszorpciós-deszorpciós izotermái (b), illetve a nitrogénszorpciós izotermákhoz tartozó BJH-pórusméreteloszlások.

A nitrogénszorpciós mérésekkel ellentétben, vízszorpció esetén a felület kémiai jellege jelentős mértékben módosíthatja az adszorpciós tulajdonságokat, ezáltal pedig a számolt fajlagos felületet. Ezt szem előtt tartva későbbi számolásainkhoz a nitrogénszorpciós mérésekből számolt fajlagos felületet használjuk. A BET- és GAB-módszerrel meghatározott fajlagosfelület-értékeket az 5.3. táblázat foglalja össze.

Minta	$SSA_{H2O}GAB$ (m^2/g)	$SSA_{H2O}BET$ (m^2/g)	$SSA_{N2}GAB$ (m^2/g)	$SSA_{N2}BET$ (m^2/g)
HexNSz	130,7 ± 7,9	119,1 ± 3,9	143,5 ± 3,4	130,2 ± 1,7
MonNSz	30,4 ± 2,1	27,6 ± 0,3	62,0 ± 3,9	54,6 ± 0,7

5.3. táblázat: Hexagonális és monoklin nanoszálak nitrogén- és vízszorpciós mérésekből, BET-, illetve GAB-módszerrel meghatározott fajlagos felületei.

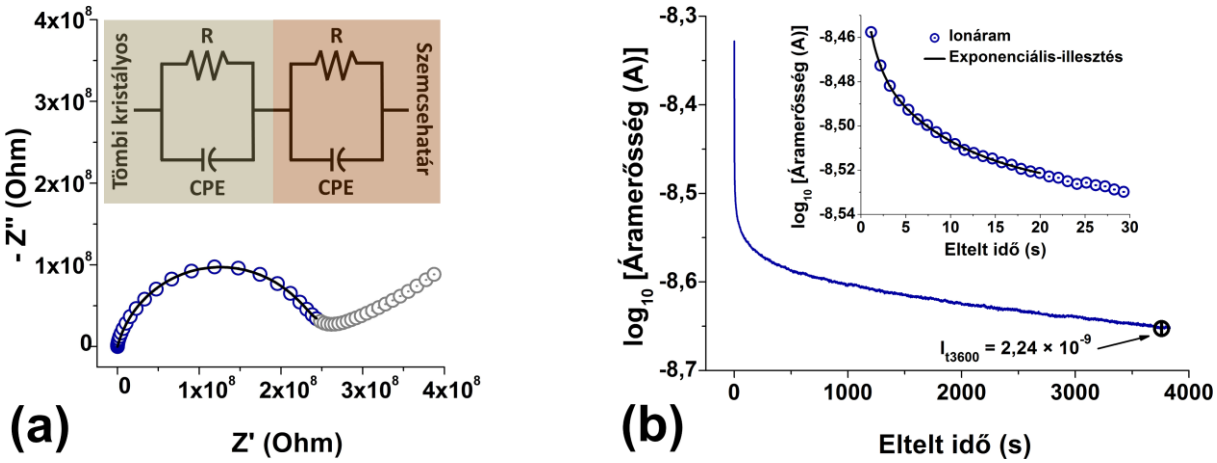
5.5.5. A nanoszálak felületi savasságának vizsgálata NH_3-TPD segítségével

Egy anyag elektromos vezetési tulajdonságait nagy mértékben befolyásolja felületének kémiai jellege. A felület savassága, beleértve az anyag felületén eredetileg jelen levő vagy utólag immobilizált csoportok savi disszociációs állandójának értékét (pK_a), jelentős mértékben módosíthatja a protonvezetési tulajdonságokat.[107,115,146-149] Korábban már kimutatták, hogy a ritkaföldfém-foszfátok, különösen a cérium-foszfát, felülete eredendően savas karakterű, mely jól kihasználható például katalízisben.[43] A nanoszálak felületi

savasságát NH_3-TPD segítségével határoztuk meg. A hexagonális nanoszálak teljes ammóniafogyasztása 0,58 mmol/g-nak, míg a monoklineké 0,25 mmol/g-nak adódott. Látszólag tehát a hexagonális nanoszálak monoklin társaiknál jelentősen savasabb jellegűek. Azonban ha a teljes ammóniafogyasztás-értékeket normáljuk a szálak fajlagos felületére, mindkét nanoszálra azonos, 0,004 mmol/m^2-es értéket kapunk. Az 1 nm^2 felületre adszorbeált ammóniamolekulák számát könnyen számolhatjuk az Avogadro-állandó és a molekula felületigényének ismeretében (~14,0 $Å^2$).[150] Az ammónia felületi borítottsága mindkét nanoszál esetében 2,4 molekula/nm^2-nek adódott, mely jelentősen kisebb, mint a számolt elméleti maximális 7,1 molekula/nm^2. A TPD-mérésekből tehát megállapítható, hogy a nanoszálak kristályszerkezettől függetlenül azonos felületi savcentrumsűrűséggel rendelkeznek.

5.5.6. A nanoszálak protonvezetési tulajdonságainak vizsgálata

A nanoszálak elektromos vezetési tulajdonságait egymást kiegészítő elektrodinamikus (impedanciaspektroszkópia), illetve elektrosztatikus (tranziens ionáram) módszerekkel vizsgáltuk. Az 5.45. ábra a 33 %-os páratartalmon mért hexagonális minta impedanciaspektrumát, illetve tranziens ionáram görbéjét szemlélteti.



5.45. ábra: Hexagonális nanoszálak impedanciaspektruma Nyquist-ábrázolásban (a), illetve tranziens ionáram görbéje (b). A beszúrt ábrák az impedanciaspektrum illesztéséhez használt ekvivalens hálózatot, illetve a tranziens ionáram görbe megillesztett exponenciális szakaszát szemléltetik. A görbéket 33 %-os páratartalom mellett rögzítettük.

Az impedanciaspektrum ábrázolásához az úgynevezett Nyquist-diagramot használtuk, ahol a komplex impedancia (Z^*) képzetes részének negatív értéke ($-Z''$) van a valós rész (Z') függvényében ábrázolva. Egy ellenállásból és egy kapacitásból álló RC-kör a Nyquist-diagramon szabályos félkört kell rajzoljon. Az RC-kör egyetlen jól definiált relaxációs idővel jellemezhető, melyet a Debye-modell ír le. Ezzel szemben a nem ideális, valós rendszerek esetében nagyon ritka, hogy szabályos félkört kapjunk. Sokkal valószínűbb, hogy a félkör valamilyen irányban torzul, valamint az *x*-tengely irányába lapítottá válik. Egy ilyen rendszert nem tudunk egyetlen relaxációs idővel jellemezni, leírására sokkal alkalmasabb a relaxációs idők eloszlását használni. Következésképpen, az RC-kör tisztán kapacitív tagját egy konstans fázisú elemmel (CPE) szokás helyettesíteni. A mi esetünkben a komplexim pedancia-spektrumot jól lehet modellezni két sorba kapcsolt párhuzamos R–CPE körrel, melynek ekvivalens hálózatát az 5.45. (a) panel beszúrt ábrája mutatja. A modell megalkotásánál feltételeztük, hogy az aszimmetrikus félkör kialakulása a tömbi kristályokban és a szemcsehatárokon lezajló töltésátviteli folyamatok eredménye. Ezt a modellt már több esetben sikeresen alkalmazták az irodalomban hasonló, rosszul definiálható rendszerek (véletlenszerűen orientált nanoszálak, vagy szemcsék halmazának) leírására.[45,100,151-153] Az említett ekvivalens hálózat impedanciáját két Cole–Cole-egyenlet összegével tudjuk kifejezni a következők szerint:

$$Z^* = \frac{R_{szh}}{1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{szh})^{\alpha_{szh}}} + \frac{R_{kr}}{1 + (i \cdot \omega \cdot \tau_{kr})^{\alpha_{kr}}}, \tag{5.2}$$

ahol „*szh*” és „*kr*” a szemcsehatár és tömbi kristályos kifejezések rövidítései, *R* az ellenállás, *i* az imaginárius egység, α a CPE kitevője ($0 < \alpha < 1$), ω a mérési körfrekvencia, τ pedig a relaxációs idő. A minták vezetőképességét az 5.2. egyenletből kapott kumulatív ellenállásból számítottuk. A Nyquist-diagram alacsonyfrekvenciás „farkát” kihagytuk az illesztésből, tárgyalását pedig mellőztük, ugyanis eredete jelenleg is vita tárgyát képezi az irodalomban. Az alacsonyfrekvenciás „farok” megjelenését egyrészt az elektród-minta határfelületén lejátszódó kémiai reakciókkal, másrészt a Jonscher által leírt ugráló típusú elektromos vezetés által kiváltott diffúziólimitált töltésátviteli folyamatokkal próbálják magyarázni.[154,155] Matematikai leírására konstans fázisú elemet használnak, melynek α kitevőjét 0,5-nek véve Warburg diffúziós elemről, $0 < \alpha < 1$ esetén pedig az úgynevezett alacsonyfrekvenciás diszperzióról (kvázi dc vezetésről) beszélünk. Alacsony frekvenciákon az elektrokémiai kettősréteg kiépülése is megtörténik, melyet elektródpolarizációnak is nevezünk. Ez tovább

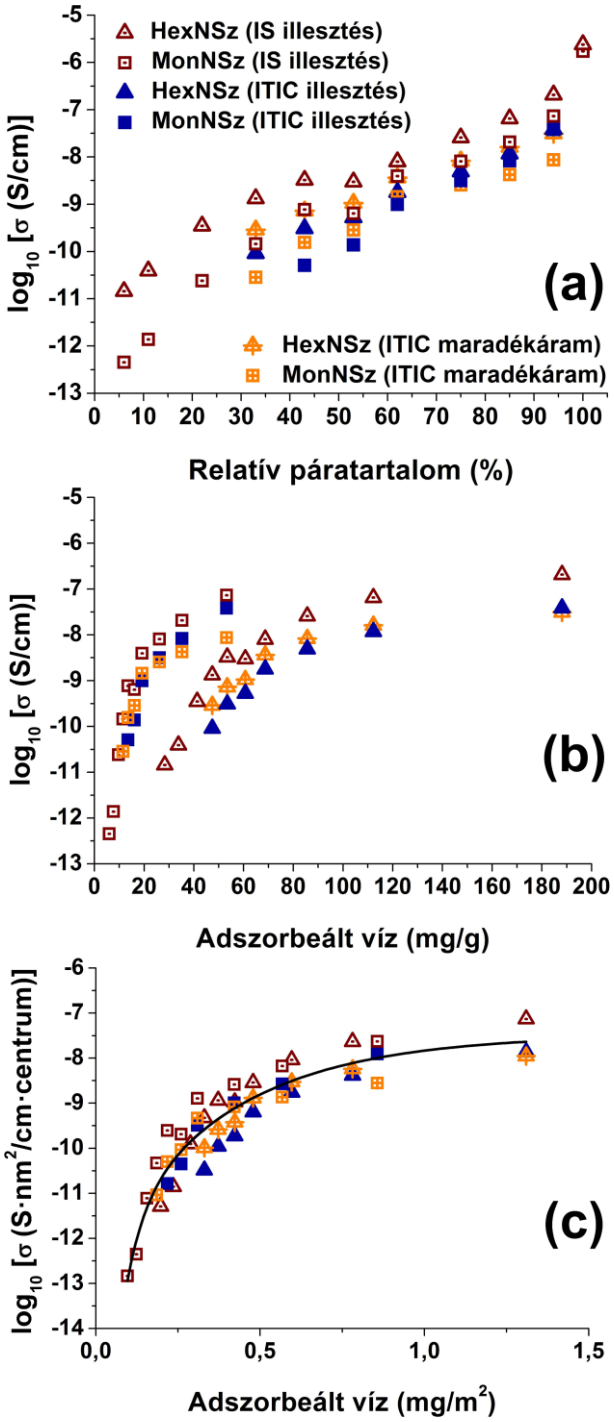
nehezíti a tartomány kiértékelését. Az impedanciaspektroszkópiás méréseket kiegészítve tranziens ionáram módszerrel is meghatároztuk a minták vezetőképességét.

Az 5.45. (b) ábrán a 33 %-os páratartalmon mért hexagonális mintában 0 V-ról 3 V-ra történő potenciálugrás hatására folyó áram lecsengési görbéjét láthatjuk. A beszúrt ábra az első 20 másodperces exponenciális szakasz illesztését szemlélteti. Az illesztéshez a következő egyenletet használtuk:

$$I\ t\ = \frac{A \cdot \sigma_{dc} \cdot U}{d} \cdot \exp\ -\frac{\mu \cdot U}{d^2} \cdot t\ , \tag{5.3}$$

ahol A az elektród felülete, d az elektródok közötti távolság, σ_{dc} a dc vezetőképesség, t az U potenciál kapcsolása után eltelt idő, μ pedig a töltéshordozók mobilitása. Az illesztés mellett az egy óra elteltével mért maradékáramból is számoltunk vezetőképességet. A nanoszálak vezetőképességében tapasztalható különbségeket az 5.46. ábra mutatja. Az 5.46. (a) ábrán a nanoszálak páratartalom-függő vezetőképességét láthatjuk. Alacsony páratartalmon a hexagonális nanoszálak nagyjából 2 nagyságrenddel nagyobb vezetőképességgel rendelkeznek, mint monoklin társaik. Ez a különbség a nagyobb páratartalmak felé haladva fokozatosan eltűnik. ~80 RH% felett a vezetőképességek közötti különbség minimálisra csökken, majd 100 RH%-on az értékek szinte teljesen megegyeznek. Az IS- és ITIC-mérések között a teljes méréstartományban nagyjából 1 nagyságrendnyi különbséget tapasztalhatunk. Ez nem meglepő, tekintve az alapvető méréstechnikai különbségeket, illetve az ITIC-mérés bizonytalanságát.[156] Bár az 5.46. (a) ábra biztosítja a legjobb összehasonlítást, ha alkalmazás szempontjából vizsgáljuk a nanoszálak vezetőképességét, a különbségek mélyebb megértése érdekében további ábrázolási módokat is alkalmaztunk. Az 5.46. (b) ábrán a vezetőképességet a szálak felületére adszorbeálódott vízmennyiségek függvényében ábrázoltuk. Ebben a reprezentációban megfordul az 5.46. (a) ábrán tapasztalt tendencia. A monoklin nanoszálak kis adszorbeált mennyiségek mellett ~3 nagyságrenddel nagyobb vezetőképességet mutatnak hexagonális társaikkal szemben. Az ábrát tovább tanulmányozva láthatjuk, hogy a monoklin nanoszálak csak sokkal nagyobb relatív páratartalom mellett képesek ugyanazt a mennyiségű vizet megkötni, mint hexagonális társaik. Számszerűen a hexagonális nanoszálak 6 RH% mellett 30 mg/g vizet képesek megkötni, míg ugyanezen mennyiség monoklin szálakra történő adszorpciójához 75 RH%-ra van szükség. A szálak fajlagos felületében tapasztalható különbségeket figyelembe véve (mely ~4,3-szor, illetve ~2,3-szor nagyobb a hexagonális nanoszálak esetében, a víz-, illetve nitrogénszorpciós méréseket tekintve) 30 mg/g adszorbeált

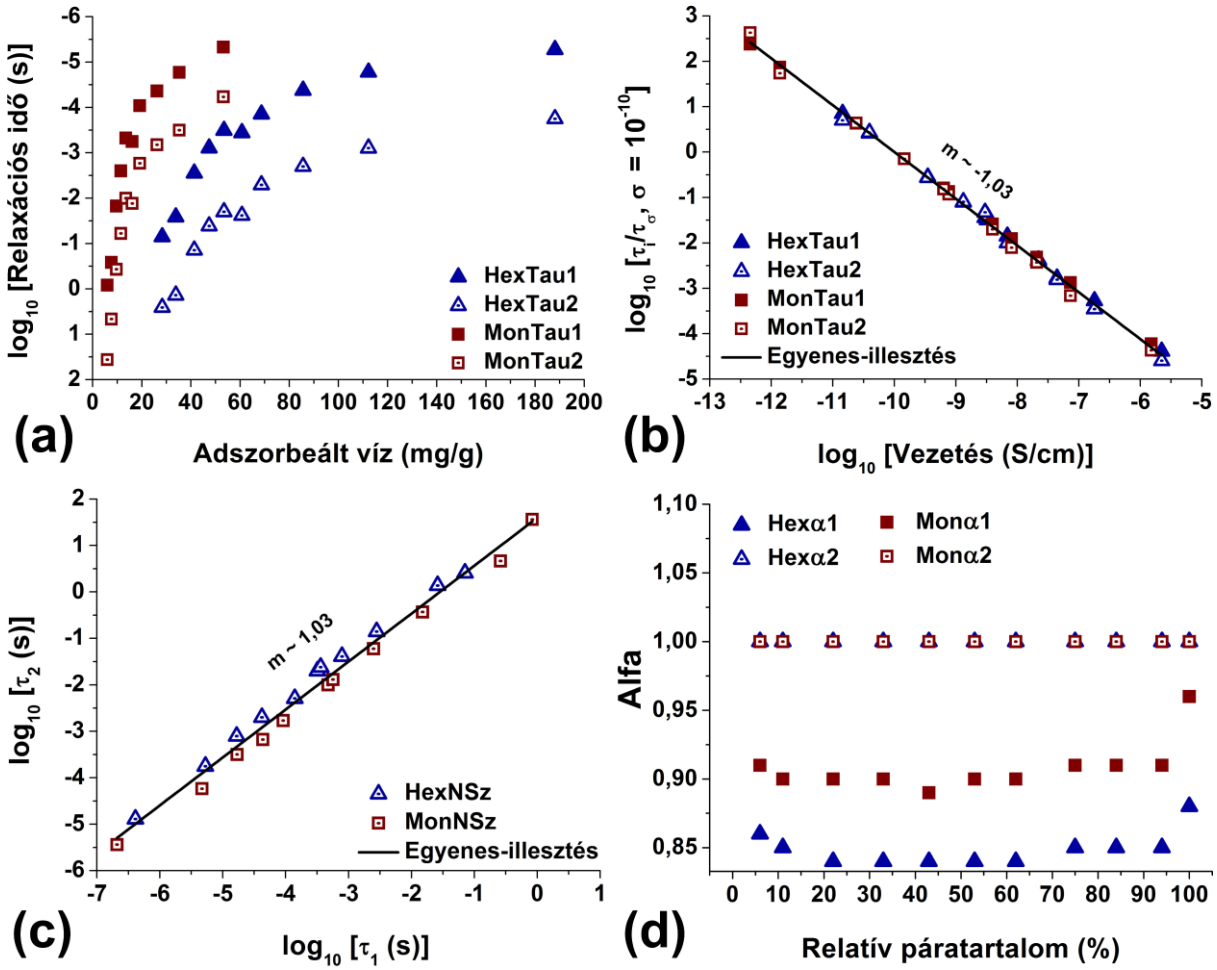
vízmennyiség a monoklin nanoszálak felületén elég lehet egy, vagy akár több összefüggő vízréteg kialakulásához is.



5.46. ábra: Hexagonális és monoklin cérium-foszfát nanoszálak vezetőképessége a relatív páratartalom (a), illetve az adszorbeált vízmennyiség (b) függvényében. Felületi savcentrumok számsűrűségére normalizált vezetőképesség ábrázolása, a fajlagos felületekkel normalizált adszorbeált vízmennyiségek függvényében (c).

Ugyanezen mennyiség a hexagonális szálak esetében feltételezhetően csak szigetszerű vízfoltok kialakulására elegendő. Megjegyzendő továbbá, hogy a hexagonális nanoszálak esetében ~2–3-szor több felületen adszorbeált vízre volt szükség, hogy elérjék ugyanazt a vezetőképességet, mint amit a monoklin nanoszálak. 2×10^{-8} S/cm vezetőképesség eléréséhez például a hexagonális nanoszálaknak 85 mg/g adszorbeált vízmennyiségre volt szükségük, míg a monoklin szálak már 35 mg/g mellett elérték ezt az értéket. Az adszorbeált mennyiségek között megfigyelt ~2,4-szeres szorzófaktor jó korrelációt mutat a nitrogénszorpciós fajlagos felületek közötti ~2,3-szoros szorzófaktorral, mely azt sugallja, hogy a felületnek fontos szerepe van a vezetőképesség-értékek, illetve a vezetési folyamat alakításában. Hogy ezt a feltételezésünket alátámasszuk, az egységnyi területre eső savcentrumok vezetőképességét (a vezetőképességet normáltuk a felületi savcentrumok számsűrűségére) ábrázoltuk az egységnyi felületre eső adszorbeált vízmennyiségek függvényében (az adszorbeált mennyiségeket normáltuk a nitrogénszorpciós fajlagos felületekre). Ebben az ábrázolásban a korábban különböző lefutású görbék mestergörbévé álltak össze, melynek értékei kristályszerkezettől függetlenül jellemzőek a cérium-foszfát nanoszálakra. Ez a megfigyelés tovább erősíti az irodalomban széleskörűen javasolt nézőpontot, miszerint a felület kémiai jellege fontos szerepet tölt be az anyagok elektromos vezetésében.[146]

A vezetési folyamatok pontosabb megértése érdekében tovább vizsgáltuk az illesztéshez használt ekvivalens hálózat paramétereit. Az 5.47. (a) ábrán a relaxációs idők adszorbeált vízmennyiség függvényében mutatott változását figyelhetjük meg. A relaxációs idők 4 nagyságrendnyit változnak a vizsgált tartományon, lefutásuk pedig hasonló a vezetőképesség kontra adszorbeált vízmennyiség görbékéhez. A dielektromos folyamatok közötti összefüggés felderítése érdekében a relaxációs időket először a vezetőképesség (5.47. (b) ábra), majd egymás függvényében ábrázoltuk (5.47. (c) ábra). Az 5.47. (b) ábrán az időállandókat a $\log_{10}(\sigma) = -10$-nél felvett értékekre normáltuk a könnyebb átláthatóság érdekében. Az így kialakult mestergörbék lineáris függése és egységnyi meredeksége jól demonstrálja az elsőre függetlennek tűnő folyamatok szoros kapcsolatát. A relaxációs idők vezetőképességhez viszonyított egyforma függése a vezetés azonos eredetét mutatja, míg egymástól való függésük azt sugallja, hogy valójában ugyanazt a folyamatot látjuk, csak más-más perspektívából. Hasonló jelenséget hidrofil titanát nanoszálak esetében is találtak.[157] A relaxációk eredete jelenleg is élénk vita tárgyát képezi a szakirodalomban.



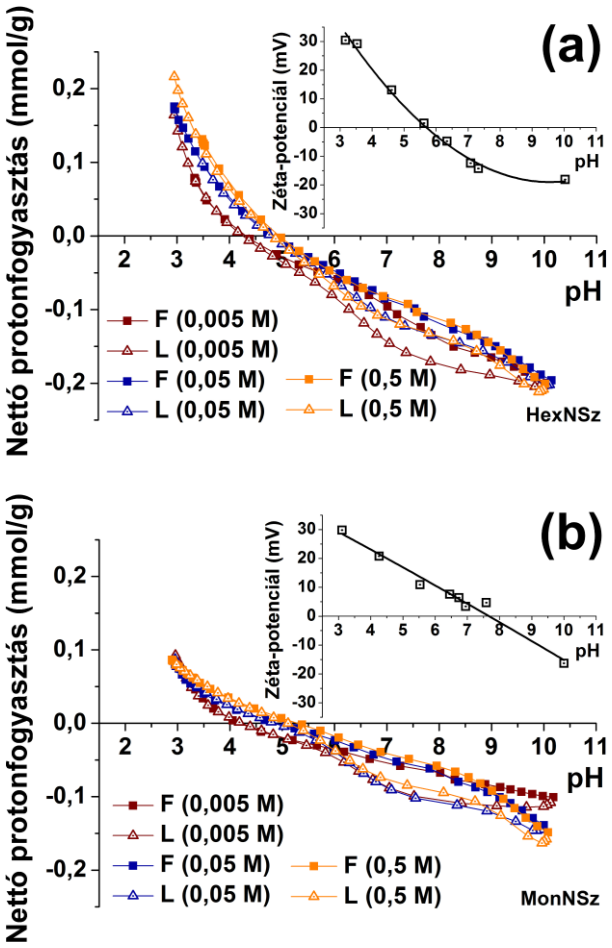
5.47. ábra: A relaxációs idők változása az adszorbeált vízmennyiség (a), a vezetőképesség (b) és egymás függvényében (c), továbbá a CPE-exponens változása a relatív páratartalom függvényében (d).

Potenciális alternatívák a relaxációk magyarázatára az adszorbeálódott molekulák dipólus relaxációja, a határfelületeken bekövetkező töltésfelhalmozódás, valamint a minta ionos összetevőinek relaxációja.[156,158-161] Az 5.2. egyenletben szereplő CPE-kitevő (α) értéke felelős a Nyquist-diagramon a tapasztalati görbe lapítottságáért. $\alpha = 1$ esetén a CPE tökéletes kondenzátorként viselkedik, azonban nem-ideális rendszerekben értéke jellemzően 0,8 és 1 közé esik. Az általunk alkalmazott ekvivalens hálózatban az α_{kr} értéke mindkét nanoszál esetében 1-nek adódott, vagyis a hálózat ezen része helyettesíthető egy egyszerű RC-körrel. α_{szh} értéke ezzel szemben a hexagonális szálak esetében ~0,85-nek, míg a monoklin szálak esetében ~0,9-nek adódott. A CPE-viselkedés jól ismert jelenség az irodalomban és széleskörűen alkalmazzák a legkülönbözőbb rendszerek leírására, eredete azonban jelenleg is

heves vita tárgyát képezi. A jelenséget többek között próbálták magyarázni az elektródok felületének mikro-, és nanoméretű inhomogenitásaival, ionos szennyeződések adszorpciójával, nemlineáris diffúzió jelenlétével, továbbá az elektród felületén fellépő egyenetlen árameloszlással.[162] Egyes tanulmányok szerint a nagyobb fajlagos felület, ezáltal pedig az ionok diszperzebb adszorpciója, az α értékének növekedését eredményezi.[163] Pormintákon végzett vizsgálatok kimutatták, hogy a felület érdessége, a szemcseméret, és a szemcsék határfelülete szintén hozzájárulhatnak a CPE-viselkedés kialakulásához.[162,164,165] Jorcin és szerzőtársai kimutatták, hogy az időállandók elektród felülete menti, vagy arra merőleges irányú eloszlása szintén okozhatja a CPE-jelenség kialakulását.[166,167] Bár komoly ellentmondások olvashatók az irodalomban a CPE-viselkedés eredetének magyarázatára, az biztosan állítható, hogy egy olyan inhomogén rendszerben, ahol a különböző méretű és felületi érdességű nanoszálak, véletlenszerű orientációban, különböző mértékben érintkeznek egymással, szintén számíthatunk a relaxációs idők eloszlásos megjelenésére.

5.5.7. A nanoszálak nettó protonfogyasztásának vizsgálata potenciometriás titrálás segítségével

A TPD-eredmények alátámasztása érdekében további vizsgálatokat végeztünk, melyek során a cérium-foszfát nanoszálak nettó protonfogyasztását potenciometriás titrálás alkalmazásával határoztuk meg. A titrálásokat három különböző háttérelektrolit-koncentráció mellett végeztük (0,005 M, 0,05 M, 0,5 M). Háttérelektrolitként NaCl vizes oldatát használtuk. Az 5.48. ábra a nanoszálak különböző háttérelektrolit-koncentrációk mellett mért nettó protonfogyasztását ábrázolja a pH függvényében. A különböző ionerősség mellett mért görbék kristályszerkezettől függetlenül ~0,05 mmol/g protonfogyasztásnál csomósodási ponttal rendelkeznek, ami arra utal, hogy a felület protonálódásán kívül más folyamatok is részt vesznek a protonálódási/deprotonálódási reakciókban. A titrálási görbéket tovább vizsgálva láthatjuk, hogy ~6-os és ~10-es pH között hiszterézishurok alakul ki, mely a negatív protonfogyasztási tartományba eső csomósodási ponttal együtt valamilyen savszennyeződésre utal a mintákban.[168] A cérium-foszfát nanoszálak szintézise során mindkét esetben foszforsavat használtunk foszfátprekurzorként, így elképzelhető, hogy az alapos mosás ellenére is maradt némi savszennyeződés a nanoszálak felületén. Hasonló megfigyelést mások is tettek lantán-foszfát nanoszálak előállítása során.[169] Tanulmányukban a szerzők csak 1400 °C-os hőkezelés alkalmazásával tudták teljes mértékben eltávolítani a felületre adszorbeálódott foszforsavat.



5.48. ábra: Hexagonális és monoklin nanoszálak pH-függő nettó protonfogyasztás, illetve zéta-potenciál görbéi. Az F és L a titrálási görbe pH skálán „felfelé” és „lefelé” tartó szakaszát jelöli.

Esetünkben ilyen magas hőkezelés nem jöhetett számításba, hiszen az 5.4-es fejezetben már bemutattuk milyen drasztikus hatással van a magas hőmérséklet a nanoszálak szerkezetére, különösképpen a hexagonális nanoszálak esetében.[170] Bár a desztillált vízzel és etanollal történő alapos mosás nem alkalmas a foszforsavszennyeződés egészének mintából történő eltávolítására, a módszer széleskörű alkalmazása miatt maradtunk ennél a tisztítási eljárásnál a könnyebb irodalmi összehasonlíthatóság érdekében.

Tovább vizsgálva a titrálási görbéket, mindkét nanoszál esetében jelentős protonfogyasztást figyelhetünk meg ~4,5-ös pH alatt. A $FePO_4$ irodalomban leírt protonálódási/deprotonálódási folyamatait alapul véve a $CePO_4$ rendszerre hasonlóképpen felírhatjuk a következő reakciókat:[171]

$$\equiv Ce–OH_2^+ \leftrightarrow \equiv Ce–OH + H^+ \leftrightarrow \equiv Ce–O^- + 2H^+ \quad (5.4)$$

$$>P–OH \leftrightarrow >P–O^- + H^+ \quad (5.5)$$

Ez alapján a modell alapján feltételezhető, hogy ~4,5-ös pH alatt a pozitívan töltött felületet jellemzően $\equiv Ce–OH_2^+$ felületi csoportok alkotják. A minták zéta-potenciál mérése szintén igazolja ezeknek a pozitívan töltött felületi csoportoknak a jelenlétét. A zéta-potenciál görbék előjelváltása a hexagonális nanoszálak esetén ~5,5-ös, míg a monoklineknél ~7,5-ös pH-nál következik be. A minták potenciometriás titrálási görbéinek *x*-tengellyel alkotott metszéspontjai és a zéta-potenciál görbék *x*-tengellyel alkotott metszéspontjai között megfigyelhető 1, illetve 2 egységnyi eltérés (a hexagonális, valamint a monoklin nanoszálak esetében) szintén a mintában jelen levő savszennyeződésre utal (a nettó protonfogyasztás alacsonyabb pH-n lesz 0, mint a zéta-potenciál görbék előjelváltási pH-ja).

A potenciometriás titrálási görbék alacsony pH-n megfigyelhető lefutásából arra következtethetünk, hogy a nanoszálak ~3-as pH alatt lassú oldódásnak indulnak. Ez a folyamat különösen szembetűnő a hexagonális nanoszálak esetében. A folyamat zavaró hatásának kiküszöbölése érdekében a nanoszálak protonált felületének nettó protonfogyasztását 4-es pH-ra határoztuk meg. A hexagonális nanoszálak nettó protonfogyasztása 0,005 M-os háttérelektrolit-koncentráció mellett 0,018 mmol/g, míg a monoklin nanoszálaké 0,008 mmol/g. Az ionerősség növelésével (0,5 M NaCl) a protonfogyasztások is nőttek, köszönhetően a kloridionok töltésárnyékoló hatásának. A hexagonális nanoszálak protonfogyasztása ez esetben 0,074 mmol/g, míg a monoklineké 0,034 mmol/g. Ha a hexagonális nanoszálak protonfogyasztását elosztjuk a monoklin nanoszálak protonfogyasztásával, mindkét ionerősség mellett nagyjából ugyanakkora értéket kapunk (0,005 M→2,3 és 0,5 M→2,2). A két nanoszál protonfogyasztásának aránya 4-es pH-n tehát független az ionerősségtől, vagyis a nanoszálak felületi ≡Ce–OH-csoportjai kristályszerkezettől függetlenül nagyon hasonló viselkedést mutatnak. Mivel a felületi ≡Ce–OH-csoportok protonálódása a legnagyobb ionerősség mellett maximális, további számolásainkhoz a 0,5 M háttérelektrolit-koncentráció mellett mért nettó protonfogyasztásokat használtuk. Hasonlóan a TPD-méréseknél végzett számolásainkhoz a fajlagos felülettel korrigált nettó protonfogyasztások ez esetben is szinte teljesen megegyeztek (hexagonális nanoszálak: $5{,}2 \times 10^{-4}$ mmol/m^2, monoklin nanoszálak: $5{,}5 \times 10^{-4}$ mmol/m^2). Ezek az értékek azonban 1 nagyságrenddel eltérnek a TPD-nél számolt értékeinktől, mely

feltételezhetően a felületi ≡Ce–OH-csoportok részleges protonálódásával magyarázható. Az azonos töltésű, szomszédos felületi csoportok között ugyanis taszítóerő lép fel, így azoknak csupán ~10 %-a protonálódik ténylegesen. A jelenség jól ismert a szakirodalomból.[172] A fentieket figyelembe véve és a megfelelő korrekciókat elvégezve a potenciometriás titrálásokból és TPD-mérésekből számolt értékek jó egyezést mutatnak.

Röviden összefoglalva, a különböző kristályszerkezettel rendelkező cérium-foszfát nanoszálakon független módszerekkel végzett méréseink alapján elmondhatjuk, hogy a szálak alacsony hőmérsékletű elektromos vezetése alapvetően azonos, kristályszerkezettől független protonvezetési mechanizmussal írható le. A fent bemutatott eredmények hozzájárulhatnak a kristályos anyagok alacsony hőmérsékletű protonvezetési tulajdonságainak jobb megértéséhez, ezáltal pedig nagyobb hatékonyságú tüzelőanyagcella-membránok fejlesztéséhez.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A nanostrukturált anyagok tudatos előállítása napjainkra már évtizedes múltra visszatekintő tudományterület. Ez idő alatt számos módszer látott napvilágot 0–3D nanoanyagok kontrollált szintézisére. Jelenlegi profitorientált gazdaságunk azonban a funkcionalitás mellett az előállítás költségeire is nagy hangsúlyt fektet. A szintetikus eljárások kidolgozásánál egyre inkább előtérbe kerülnek a zöldkémiai, illetve a költséghatékony, kis energiabefektetést igénylő eljárások. A szintézis optimalizálásán túl a kutatók nagy hangsúlyt fektetnek a nanoanyagok tömbihez képest megváltozott szerkezetfüggő fizikai tulajdonságainak vizsgálatára is. Dolgozatomban ezeket az elveket követve igyekeztem bemutatni hexagonális és monoklin kristályszerkezetű cérium-foszfát nanoszerkezeteken végzett kutatásaimat.

A monoklin nanoszálak hidrotermális szintézisének vizsgálata során új, az irodalomban eddig nem tárgyalt megfigyeléseket tettünk a szálak kialakulásával kapcsolatban. Raman-spektroszkópiás és termogravimetriás mérésekkel megmutattuk, hogy a nanoszálak sokkal gyorsabban átkristályosodnak, mint ahogy azt eddig gondolták, továbbá nagyfelbontású elektronmikroszkópia alkalmazásával rávilágítottunk a szálak oldalirányú növekedésének mechanizmusára.

A monoklin nanoszálak előállításánál megfigyelt tengerisünszerű képződményekből kiindulva vizsgálni kezdtük ezen nanostruktúrák kialakulásának feltételeit. Kísérleteinkkel rámutattunk, hogy a prekurzorkoncentrációk megfelelő megválasztásával már szobahőmérsékleten, mindenféle adalékanyag nélkül nanosünöket állíthatunk elő. Fontos megfigyelésünk továbbá, hogy az adagolás sebességének csökkentésével, a tengerisünszerű szerkezet helyett nanoszálak kialakulását segítettük elő. Megállapítottuk, hogy a nanosünök a magképződés, aggregáció, majd sugárirányú növekedés, míg a nanoszálak egyfajta módosított oldódás/visszakristályosodás mechanizmus szerint jöttek létre. 10 m/m% terbium szerkezetbe történő beépítésével zölden fluoreszkáló részecskéket hoztunk létre, egyúttal jelentős mértékben megnöveltük a nanoszerkezetek hőkezeléssel szemben tanúsított stabilitását.

A szobahőmérsékletű kísérleteinket folytatva, szerkezetileg különböző, hexagonális cérium-foszfát szferulitokat állítottunk elő áramlásos rendszerben. A szferulitok kétféle mechanizmus szerint alakultak ki, melyek egyszerűen az adagolási rend változtatásával befolyásolhatók. A szferulitok mikro- és nanoszerkezeti sajátságai alapján a ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}$) minta esetében a már említett magképződés, aggregáció, majd sugárirányú növekedéses

mechanizmust, míg a ($Ce^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) mintánál a kristályhasadásos mechanizmust feltételeztük. A szferulitok 10 m/m% terbiummal történő adalékolását követően a fotolumineszcens tulajdonságokban tapasztalt eltérések szintén a különböző kialakulási mechanizmusokat támasztották alá.

A hexagonális nanoszálak termikus stabilitásának spektroszkópiás vizsgálatával megmutattuk, hogy a röntgendiffraktometriával mérthez képest sokkal alacsonyabb hőmérsékleten megkezdődik a kristályszerkezet átrendeződése.

A hexagonális és monoklin nanoszálak szobahőmérsékletű protonvezetési tulajdonságainak vizsgálata során kimutattuk, hogy a páratartalom függvényében vizsgálva a hexagonális nanoszálak jobb vezetőképességgel rendelkeznek, mint monoklin társaik. Érdekes módon a vezetőképességek adszorbeált vízmennyiségek függvényében történő ábrázolása a monoklin nanoszálak jelentősen jobb vezetőképességét mutatta, elsősorban alacsony adszorbeált mennyiségek esetén. A felületi savcentrum számsűrűségek és a nitrogénszorpciós fajlagos felületek figyelembevételével, az eredetileg külön futó görbék mestergörbévé álltak össze, immár kristályszerkezettől független vezetőképességet mutatva. A relaxációs idők vezetőképességtől és egymástól való erős függése egy kristályszerkezettől független, alacsony hőmérsékletű vezetési mechanizmus jelenlétére utal a cérium-foszfát nanoszálakban.

7. SUMMARY

The intentional preparation of nanostructured materials dates back to the early 90's. Since then several methods have been developed for the controlled synthesis of 0–3D nanomaterials. Beside functionality the cost of preparation has crucial significance in our profit oriented economy. The aspects of green chemistry seem to play an increasing role in the newly developed environmentally and economically benign synthesis methods of nanomaterials. Beside the optimization of preparative work the investigation of structure related physical properties of nanomaterials is a hot topic in nowadays' research. In my thesis, the examination of hexagonal and monoclinic cerium phosphate nanostructures was demonstrated keeping the above aspects in mind.

New details of the development mechanism of monoclinic nanowires were revealed. Raman spectroscopic and thermogravimetric measurements proved that the recrystallization process of the nanowires occurs much faster than it was put forward in the literature. Detailed electronmicroscopic examination of the growth process shed ligth on an interesting thickening mechanism of the nanowires. Beside the common thickening process the coalescence of the nanowires along the (100) facets was also observed.

The observed urchin-like structures in the hydrothermal synthesis of monoclinic nanowires inspired us to further investigate the requirements for the development of these nanostructures. It was demonstrated that these exotic nanoparticles can be prepared at ambient temperature without the addition of any structure directing agent simply by adjusting the precursors concentration. A major finding that the formation of nanourchins can easily be shifted to the formation of nanowires simply by moderating the admixture rate of the precursor solutions. The seeding, aggregation, then radiating mechanism was suggested for the development of nanourchins, while nanowires may evolved by a modified dissolution/recrystallization process. Green-light emitting nanoparticles were obtained by doping 10 wt% terbium into the cerium phosphate sturctures. Terbium doping also increased the thermal stability of the nanostructures.

The development of structurally different hexagonal cerium phosphate spherulites was demonstrated by using a flow driven precipitation system. The formation of the spherulites occurred by two entirely different mechanisms. The shift between the mechanism can easily be triggered by the reverse pumping of the precursor solutions. According to the micro-, nanoscopic features of the spherulites the seeding, aggregation, then radiating growth

mechanism was suggested for the formation of ($PO_4^{3-} \rightarrow Ce^{3+}$) sample, while the crystal splitting mechanism was suggested for the development of ($Ce^{3+} \rightarrow PO_4^{3-}$) sample. The differences in the samples' photoluminescence properties after 10 wt% of terbium doping also support the idea that the spherulites developed by two fundamentally different mechanisms.

Spectroscopic investigation on the recrystallization of hexagonal nanowires revealed that the crystal structure starts to rearrange at much lower temperature than expected according to previous XRD study.

Room temperature humidity dependent proton conduction study of hexagonal and monoclinic nanowires revealed that hexagonal nanowires have higher conductivity than monoclinic ones. Interestingly, when conductivity was plotted against the adsorbed amount of water monoclinic nanowires featured much better conductivity than their hexagonal counterparts, especially at low adsorbed amounts. The differences in the obtained raw conductivity vs. adsorbed amount plots diminished when specific surface area and acid center density were also taken into account. The initially distinct characteristics collapsed into one master curve. The identical dependency of relaxation times on conductivity and their strong interdependency implies a crystal structure independent low temperature proton conduction mechanism in cerium phosphate nanowires.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Elsősorban köszönettel tartozom témavezetőmnek *Dr. Kónya Zoltán* tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy tanácsaival, biztató szavaival végigvezetett a doktori fokozat megszerzéséig vezető rögös úton. Köszönöm *Dr. Kukovecz Ákos* egyetemi docensnek a publikációim megírásához adott tanácsait és tevékeny segítségét. Munkájával nagy mértékben hozzájárult írói készségem fejlesztéséhez ezáltal pedig publikációim színvonalának emeléséhez. Szeretném továbbá megköszönni *Dr. Kiricsi Imre* néhai tanszékvezetőnek, hogy lehetőséget biztosított számomra az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken folytatott munkám megkezdéséhez.

Köszönöm *Dr. Haspel Henriknek* a segítőkészséget és türelmet, amit irányomba mutatott. Közös munkánk során sokat tanultam, mind a kísérlettervezésről, mind pedig az eredmények alapos kiértékeléséről. Segítsége nélkül ez a dolgozat nem jöhetett volna létre.

Köszönöm *Dr. Tombácz Etelkának* és *Dr. Tóth Ildikónak* a potenciometriás titrálásos méréseket és hogy szakértelmükkel hozzájárultak dolgozatom színvonalának emeléséhez.

Köszönöm *Dr. László Krisztinának*, hogy biztosította számunkra a dolgozatom szempontjából kulcsfontosságú vízadszorpciós méréseket.

Szeretném megköszönni *Dr. Tóth Ágotának* és *Dr. Horváth Dezsőnek*, hogy együtt dolgozhattunk. Nekik köszönhetően a cikkírás és a kísérleti munka újabb perspektíváit ismerhettem meg. Köszönöm továbbá *Tóth-Szeles Eszternek* a közös munkát és hogy emlékeztetett, a kísérleti munka szórakoztató is lehet.

Köszönöm *Dr. Kiss Jánosnak* a belém vetett bizalmát és az eredményes közös munkát.

Köszönettel tartozom *Simon Tímea* tanszéki technókosnak hasznos észrevételeiért, melyekkel új magaslatokba emelte a szórakoztató tudomány fogalmát. Köszönöm melegszívű kollégáimnak és egyben barátaimnak *Kozma Gábornak, Madarász Dánielnek* és *Szenti Imrének,* hogy végig mellettem álltak. Lelkesítő szavaik nélkül ma nem írnám ezeket a sorokat. Külön köszönöm *Kozma Gábornak,* hogy írói válság közepette mindig ki tudott segíteni a legfrappánsabb angol kifejezésekkel. Köszönöm *Szenti Imrének*, hogy példamutató jellemével összetartotta csapatunkat. Köszönöm *Madarász Dániel* padtársamnak, hogy az internet iránti nyughatatlan érdeklődésével és nyugodt természetével elősegítette alkotó

munkámat. Köszönöm a tanszék összes volt és jelenlegi dolgozójának az időt, amit rám szántak, hogy segítsék munkámat és persze köszönöm, hogy veletek kellemes munkahelyi légkörben dolgozhattam. Valamint köszönöm Puskás Róbertnek.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék nagy köszönetet mondani *szüleimnek, testvéremnek* és az egész *családomnak*, hogy hittek bennem, kitartottak mellettem, támogattak és biztattak még a legnehezebb időszakokban is. Nélkületek nem sikerült volna!

IRODALOMJEGYZÉK

1. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 353–389.
2. C. Z. Li, H. X. He, A. Bogozi, J. S. Bunch, N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*, 1333–1335.
3. E. C. Walter, F. Favier, R. M. Penner, *Anal. Chem.*, **2002**, *74*, 1546–1553.
4. Q. Wang, B. Liu, X. Wang, S. Ran, L. Wang, D. Chen, G. Shen, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 21647–21653.
5. B. Liu, X. Wang, B. Liu, Q. Wang, D. Tan, W. Song, X. Hou, D. Chen, G. Shen, *Nano Res.*, **2013**, *6*, 525–534.
6. V. M. Guerin, J. Elias, T. T. Nguyen, L. Philippe, T. Pauporte, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 12948–12955.
7. R. Wang, X. Yan, J. Lang, Z. Zheng, P. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 12724–12732.
8. J. Chao, X. Xu, H. Huang, Z. Liu, B. Liang, X. Wang, S. Ran, D. Chen, G. Shen, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 6654–6658.
9. B. Meng, Z. Zhao, Y. Chen, X. Wang, Y. Li, J. Qiu, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 12396–12399.
10. Y. Zheng, K. Liu, H. Qiao, Y. Zhang, Y. Song, M. Yang, Y. Huang, N. Guo, Y. Jia, H. You, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 1786–1788.
11. N. Niu, D. Wang, S. Huang, C. Li, F. He, S. Gai, X. Li, P. Yang, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 1744–1752.
12. M. Yang, H. You, Y. Zheng, K. Liu, G. Jia, Y. Song, Y. Huang, L. Zhang, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 11559–11565.
13. Q. Zhao, Y. Zheng, N. Guo, Y. Jia, H. Qiao, W. Lv, H. You, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 6659–6664.
14. K. Liu, H. You, Y. Zheng, G. Jia, L. Zhang, Y. Huang, M. Yang, Y. Song, H. Zhang, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 2622–2628.
15. W. Hao, S. Chen, Y. Cai, L. Zhang, Z. Li, S. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 13801–13804.
16. J. Bai, X. Li, G. Liu, Y. Qian, S. Xiong, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 3012–3020.
17. J. Qu, C.-Y. Cao, Y.-L. Hong, C.-Q. Chen, P.-P. Zhu, W.-G. Song, Z.-Y. Wu, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 3562–3567.
18. X. Wang, H. Huang, B. Liu, B. Liang, C. Zhang, Q. Ji, D. Chen, G. Shen, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 5330–5335.
19. B. Wang, H. Wu, L. Yu, R. Xu, T.-T. Lim, X. W. Lou, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 1111–1116.
20. C. H. Huang, *Rare Earth Coordination Chemistry: Fundamentals and Applications*, Wiley, Singapore, 1st edn., 2010.
21. K. Kömpe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Möller, M. Haase, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5513–5516.
22. J. Bao, R. Yu, J. Zhang, D. Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *Scr. Mater.*, **2010**, *62*, 133–136.
23. Z. Ling, L. Xiaoming, L. Xiangdong, L. Qin, L. Jiayan, Z. Siyuan, M. Jian, C. Xueqiang, *Nanotechnology*, **2006**, *17*, 4217.
24. L. Yuebin, S. Zhong, M. Lun, Z. Xing, Y. Mingzhen, G. J. Alan, L. Zuli, C. Wei, *Nanotechnology*, **2010**, *21*, 125604.
25. Y.-P. Fang, A.-W. Xu, W.-F. Dong, *Small*, **2005**, *1*, 967–971.

26. S. Lin, Y. Yuan, H. Wang, R. Jia, X. Yang, S. Liu, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **2009**, *20*, 899–904.
27. Q. Li, V. W.-W. Yam, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3486–3489.
28. F. Zhang, S. S. Wong, *ACS Nano*, **2010**, *4*, 99–112.
29. D. Weihua, W. Xiaojun, R. Xinguang, *Nanotechnology*, **2010**, *21*, 075709.
30. D. Weihua, S. Naoto, Z. Haibo, S. Yoshio, *Nanotechnology*, **2010**, *21*, 365501.
31. M. Ling, Y. Lige, Z. Bo, C. Chenxin, *Nanotechnology*, **2009**, *20*, 035502.
32. A. Shiralizadeh Dezfuli, M. R. Ganjali, P. Norouzi, *Mater. Sci. Eng., C*, **2014**, *42*, 774–781.
33. M. Rappaz, M. M. Abraham, J. O. Ramey, L. A. Boatner, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **1981**, *23*, 1012–1030.
34. G. Alberti, U. Constantino, F. Di Gregorio, P. Galli, E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1968**, *30*, 295–304.
35. A. Nilchi, A. Khanchi, M. Ghanadi Maragheh, *Talanta*, **2002**, *56*, 383–393.
36. K. G. Varshney, M. Z. A. Rafiquee, A. Somya, *Colloids Surf., A*, **2007**, *301*, 69–72.
37. K. G. Varshney, A. Agrawal, S. C. Mojumdar, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2007**, *90*, 731–734.
38. K. G. Varshney, A. Agrawal, S. C. Mojumdar, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2005**, *81*, 183–189.
39. K. G. Varshney, N. Tayal, U. Gupta, *Colloids Surf., A*, **1998**, *145*, 71–81.
40. Y. Takita, K.-i. Sano, T. Muraya, H. Nishiguchi, N. Kawata, M. Ito, T. Akbay, T. Ishihara, *Appl. Catal., A*, **1998**, *170*, 23–31.
41. Y. Takita, X. Qing, A. Takami, H. Nishiguchi, K. Nagaoka, *Appl. Catal., A*, **2005**, *296*, 63–69.
42. Y. Zhang, J. Wang, T. Zhang, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5307–5309.
43. H. Onoda, H. Nariai, A. Moriwaki, H. Maki, I. Motooka, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 1754–1760.
44. F. Romero-Sarria, M. I. Domínguez, M. A. Centeno, J. A. Odriozola, *Appl. Catal., B*, **2011**, *107*, 268–273.
45. M.-V. Le, D.-S. Tsai, C.-Y. Yang, W.-H. Chung, H.-Y. Lee, *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*, 6654–6660.
46. Z.-G. Yan, Y.-W. Zhang, L.-P. You, R. Si, C.-H. Yan, *Solid State Commun.*, **2004**, *130*, 125–129.
47. Z.-G. Yan, Y.-W. Zhang, L.-P. You, R. Si, C.-H. Yan, *J. Cryst. Growth*, **2004**, *262*, 408–414.
48. Y.-P. Fang, A.-W. Xu, R.-Q. Song, H.-X. Zhang, L.-P. You, J. C. Yu, H.-Q. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 16025–16034.
49. Y.-W. Zhang, Z.-G. Yan, L.-P. You, R. Si, C.-H. Yan, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, *2003*, 4099–4104.
50. R. Yan, X. Sun, X. Wang, Q. Peng, Y. Li, *Chem. – Eur. J.*, **2005**, *11*, 2183–2195.
51. Y. Zhang, H. Guan, *J. Cryst. Growth*, **2003**, *256*, 156–161.
52. P. Xu, R. Yu, L. Zong, J. Wang, D. Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *J. Nanopart. Res.*, **2013**, *15*, 1–8.
53. W. Bu, Z. Hua, H. Chen, J. Shi, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 14461–14464.
54. M. Guan, J. Sun, T. Shang, Q. Zhou, J. Han, A. Ji, *J. Mater. Sci. Technol.*, **2010**, *26*, 45–48.
55. G. Chen, S. Sun, W. Zhao, S. Xu, T. You, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 20217–20221.
56. D. Palma-Ramírez, M. A. Domínguez-Crespo, A. M. Torres-Huerta, H. Dorantes-Rosales, E. Ramírez-Meneses, E. Rodríguez, *J. Alloys Compd.*, **2015**, *643, Supplement 1*, S209–S218.

57. S. Doktycz, K. Suslick, *Science*, **1990**, *247*, 1067–1069.
58. E. B. FLINT, K. S. SUSLICK, *Science*, **1991**, *253*, 1397–1399.
59. W. Yu, G. Li, L. Zhou, *J. Rare Earths*, **2010**, *28*, 171–175.
60. Y.-y. Fan, Z.-c. Hu, J. Yang, C. Zhang, L. Zhu, *Appl. Surf. Sci.*, **2013**, *266*, 22–26.
61. S. S. Brown, H.-J. Im, A. J. Rondinone, S. Dai, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *292*, 127–132.
62. C. Yu, M. Yu, C. Li, X. Liu, J. Yang, P. Yang, J. Lin, *J. Solid State Chem.*, **2009**, *182*, 339–347.
63. K. Rajesh, P. Mukundan, P. K. Pillai, V. R. Nair, K. G. K. Warrier, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 2700–2705.
64. C. Minhua, H. Changwen, W. Qingyin, G. Caixin, Q. Yanjuan, W. Enbo, *Nanotechnology*, **2005**, *16*, 282.
65. Y. Xing, M. Li, S. A. Davis, S. Mann, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *110*, 1111–1113.
66. C. Zhang, J. Chen, X. Zhu, Y. Zhou, D. Li, *Chem. Mater.*, **2009**, *21*, 3570–3575.
67. S. Chall, S. S. Mati, S. Rakshit, S. C. Bhattacharya, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 25146–25159.
68. M. Jiang, T. Ohnuki, N. Kozai, K. Tanaka, Y. Suzuki, F. Sakamoto, E. Kamiishi, S. Utsunomiya, *Chem. Geol.*, **2010**, *277*, 61–69.
69. G. Chen, H. Zhao, F. Rosei, D. Ma, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 10031–10038.
70. X. Wang, M. Gao, *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1360–1365.
71. M. Kitsuda, S. Fujihara, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 8808–8815.
72. L. Qian, W. Du, Q. Gong, X. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, **2009**, *114*, 479–484.
73. W. Di, X. Wang, H. Zhao, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2007**, *7*, 3624–3628.
74. S. Lucas, E. Champion, D. Bregiroux, D. Bernache-Assollant, F. Audubert, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 1302–1311.
75. M. Yang, H. You, K. Liu, Y. Zheng, N. Guo, H. Zhang, *Inorg. Chem.*, **2010**, *49*, 4996–5002.
76. C. Tang, Y. Bando, D. Golberg, R. Ma, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 576–579.
77. M. N. Maleev, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **1972**, *18*, 1–16.
78. J. Tao, H. Pan, J. Wang, J. Wu, B. Wang, X. Xu, R. Tang, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 14929–14933.
79. J. Xiang, H. Cao, J. H. Warner, A. A. R. Watt, *Cryst. Growth Des.*, **2008**, *8*, 4583–4588.
80. R. Yu, L. Yan, P. Zheng, J. Chen, X. Xing, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 19896–19900.
81. J. Wei, Z. Yang, Y. Yang, *CrystEngComm*, **2011**, *13*, 2418–2424.
82. P. Simon, D. Zahn, H. Lichte, R. Kniep, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 1911–1915.
83. S. Busch, H. Dolhaine, A. DuChesne, S. Heinz, O. Hochrein, F. Laeri, O. Podebrad, U. Vietze, T. Weiland, R. Kniep, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, *1999*, 1643–1653.
84. M.-H. Liu, Y.-H. Tseng, H. F. Greer, W. Zhou, C.-Y. Mou, *Chem. – Eur. J.*, **2012**, *18*, 16104–16113.
85. S.-H. Yu, H. Cölfen, A.-W. Xu, W. Dong, *Cryst. Growth Des.*, **2004**, *4*, 33–37.
86. L. Ma, W.-X. Chen, Y.-F. Zheng, Z.-D. Xu, *Mater. Res. Bull.*, **2008**, *43*, 2840–2849.
87. X. Zhang, M. Zhang, Y. Zhu, P. Wang, F. Xue, J. Gu, H. Bi, Y. Qian, *Mater. Res. Bull.*, **2010**, *45*, 1324–1329.
88. Y. Xu, Y. Ni, X. Ma, J. Hong, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 271–276.
89. J. Bao, R. Yu, J. Zhang, X. Yang, D. Wang, J. Deng, J. Chen, X. Xing, *CrystEngComm*, **2009**, *11*, 1630–1634.

90. M. T. Schatzmann, M. L. Mecartney, P. E. D. Morgan, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 5720–5722.
91. X. Liu, Q. Wang, Z. Gao, J. Sun, J. Shen, *Cryst. Growth Des.*, **2009**, *9*, 3707–3713.
92. A. I. Becerro, S. Rodríguez-Liviano, A. J. Fernández-Carrión, M. Ocaña, *Cryst. Growth Des.*, **2013**, *13*, 526–535.
93. H. Zhu, G. Ou, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, *121*, 414–418.
94. G. Li, L. Li, M. Li, Y. Song, H. Zou, L. Zou, X. Xu, S. Gan, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, *133*, 263–268.
95. J. Fang, Y. Guo, G. Lu, C. L. Raston, K. S. Iyer, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 817–819.
96. Z. Fu, W. Bu, *Solid State Sci.*, **2008**, *10*, 1062–1067.
97. R. Devanathan, *Energy Environ. Sci.*, **2008**, *1*, 101–119.
98. N. P. Brandon, S. Skinner, B. C. H. Steele, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2003**, *33*, 183–213.
99. D. Truffier-Boutry, A. De Geyer, L. Guetaz, O. Diat, G. Gebel, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 8259–8264.
100. J. Stankiewicz, M. Tomás, I. T. Dobrinovitch, E. Forcén-Vázquez, L. R. Falvello, *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 5282–5287.
101. T. Ogawa, K. Kamiguchi, T. Tamaki, H. Imai, T. Yamaguchi, *Anal. Chem.*, **2014**, *86*, 9362–9366.
102. T. Ogawa, T. Aonuma, T. Tamaki, H. Ohashi, H. Ushiyama, K. Yamashita, T. Yamaguchi, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4878–4887.
103. T. Ogawa, H. Ushiyama, J.-M. Lee, T. Yamaguchi, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 5599–5606.
104. T. Ogawa, H. Ohashi, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 13814–13817.
105. Z. Li, G. He, B. Zhang, Y. Cao, H. Wu, Z. Jiang, Z. Tiantian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 9799–9807.
106. Y. G. Jin, S. Z. Qiao, Z. P. Xu, Z. Yan, Y. Huang, J. C. Diniz da Costa, G. Q. Lu, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 2363–2372.
107. H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingol, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 1764–1773.
108. X. Sun, S. Wang, Z. Wang, X. Ye, T. Wen, F. Huang, *Solid State Ionics*, **2008**, *179*, 1138–1141.
109. R. Thakkar, U. Chudasama, *Electrochim. Acta*, **2009**, *54*, 2720–2726.
110. W. H. J. Hogarth, S. S. Muir, A. K. Whittaker, J. C. Diniz da Costa, J. Drennan, G. Q. Lu, *Solid State Ionics*, **2007**, *177*, 3389–3394.
111. G. Alberti, M. Casciola, S. Cavalaglio, R. Vivani, *Solid State Ionics*, **1999**, *125*, 91–97.
112. S. M. Haile, H. Liu, R. A. Secco, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 727–736.
113. A. L. Swint, P. W. Bohn, *Langmuir*, **2004**, *20*, 4076–4084.
114. S. P. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, *2*, 7637–7655.
115. F. M. Vichi, M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1762–1770.
116. F. Costantino, A. Donnadio, M. Casciola, *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 6992–7000.
117. M. Nagao, T. Kamiya, P. Heo, A. Tomita, T. Hibino, M. Sano, *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*, A1604–A1609.
118. K. Toyoura, N. Hatada, Y. Nose, I. Tanaka, K. Matsunaga, T. Uda, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 19117–19124.
119. S. Phadke, J. C. Nino, M. S. Islam, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 25388–25394.

120. N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **2003**, *162–163*, 161–165.
121. K. Amezawa, H. Maekawa, Y. Tomii, N. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **2001**, *145*, 233–240.
122. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 85th edn., 2004.
123. S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309–319.
124. E. O. Timmermann, *Colloids Surf., A*, **2003**, *220*, 235–260.
125. M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, Hoboken, NJ, 1st edn., 2011.
126. D. Uy, A. E. O'Neill, L. Xu, W. H. Weber, R. W. McCabe, *Appl. Catal., B*, **2003**, *41*, 269–278.
127. H. Assaaoudi, A. Ennaciri, A. Rulmont, *Vib. Spectrosc.*, **2001**, *25*, 81–90.
128. G. M. Begun, C. E. Bamberger, *J. Raman Spectrosc.*, **1982**, *13*, 284–289.
129. K. E. Murphy, M. B. Altman, B. Wunderlich, *J. Appl. Phys.*, **1977**, *48*, 4122–4131.
130. A. T. Kelly, I. Rusakova, T. Ould-Ely, C. Hofmann, A. Lüttge, K. H. Whitmire, *Nano Lett.*, **2007**, *7*, 2920–2925.
131. J. Tang, A. P. Alivisatos, *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 2701–2706.
132. W. Di, X. Wang, P. Zhu, B. Chen, *J. Solid State Chem.*, **2007**, *180*, 467–473.
133. Q. Wang, Y. Li, *J. Non-Cryst. Solids*, **2011**, *357*, 1008–1012.
134. Q. Liu, Y. Zhou, Z. Tian, X. Chen, J. Gao, Z. Zou, *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 2033–2038.
135. K. Liu, H. You, Y. Zheng, G. Jia, Y. Huang, M. Yang, Y. Song, L. Zhang, H. Zhang, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, *10*, 16–19.
136. L. Z. Pei, Y. Q. Pei, Y. K. Xie, C. Z. Yuan, D. K. Li, Q.-F. Zhang, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 4262–4265.
137. J. Ma, J. Yang, L. Jiao, T. Wang, J. Lian, X. Duan, W. Zheng, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 10100–10108.
138. S. I. Cha, K. H. Hwang, Y. H. Kim, M. J. Yun, S. H. Seo, Y. J. Shin, J. H. Moon, D. Y. Lee, *Nanoscale*, **2013**, *5*, 753–758.
139. C. Mondal, J. Pal, K. K. Pal, A. K. Sasmal, M. Ganguly, A. Roy, P. K. Manna, T. Pal, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 5034–5041.
140. J. Zhang, J. Shi, J. Tan, X. Wang, M. Gong, *CrystEngComm*, **2010**, *12*, 1079–1085.
141. G. Xiao, Q. Dong, Y. Wang, Y. Sui, J. Ning, Z. Liu, W. Tian, B. Liu, G. Zou, B. Zou, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 234–240.
142. S. Wu, J. Zhang, L. Shi, S. Tang, Y. Li, L. Jiang, Q. Cui, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 8209–8215.
143. X. Cao, Y. Xie, L. Li, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 202–206.
144. L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, Dordrecht, NL, 4th edn., 2011.
145. J. J. Fripiat, A. Jelli, G. Poncelet, J. André, *J. Phys. Chem.*, **1965**, *69*, 2185–2197.
146. N. Bibent, A. Mehdi, G. Silly, F. Henn, S. Devautour-Vinot, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, *2011*, 3214–3225.
147. K.-D. Kreuer, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 610–641.
148. S. Hara, S. Takano, M. Miyayama, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5634–5639.
149. A. Planchais, S. Devautour-Vinot, F. Salles, F. Ragon, T. Devic, C. Serre, G. Maurin, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 14441–14448.
150. A. L. McClellan, H. F. Harnsberger, *J. Colloid Interface Sci.*, **1967**, *23*, 577–599.
151. F. Ren, Y. Ling, J. Feng, *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, *256*, 3735–3739.
152. S. S. Bhella, L. M. Kuti, Q. Li, V. Thangadurai, *Dalton Trans.*, **2009**, 9520–9528.

153. K. Karoui, A. B. Rhaiem, F. Hlel, M. Arous, K. Guidara, *Mater. Chem. Phys.*, **2012**, *133*, 1–7.
154. K. J. Andrew, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, *32*, R57–R70.
155. A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics, London, 1st edn., 1983.
156. H. Haspel, N. Laufer, V. Bugris, R. Ambrus, P. Szabó-Révész, Á. Kukovecz, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 18999–19009.
157. H. Haspel, V. Bugris, Á. Kukovecz, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 16686–16697.
158. M. Zachariah, E. Mitsari, M. Romanini, P. Zygouri, D. Gournis, M. D. Barrio, J. L. Tamarit, R. Macovez, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 685–694.
159. R. Macovez, E. Mitsari, M. Zachariah, M. Romanini, P. Zygouri, D. Gournis, J. L. Tamarit, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 4941–4950.
160. S. Cerveny, G. A. Schwartz, J. Otegui, J. Colmenero, J. Loichen, S. Westermann, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, *116*, 24340–24349.
161. L. M. Sáiz, S. Cerveny, *J. Non-Cryst. Solids*, **2015**, *407*, 486–493.
162. E. Barsoukov, J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, Wiley, Hoboken, NJ, 2nd edn., 2005.
163. A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*, Springer, New York, 1st edn., 2014.
164. K. Huang, R. S. Tichy, J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1998**, *81*, 2576–2580.
165. J.-H. Park, C.-S. Kim, B.-C. Choi, J.-H. Jeong, B. K. Moon, H.-J. Seo, I.-W. Kim, J.-S. Kim, *Solid State Commun.*, **2003**, *127*, 315–318.
166. J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, **2006**, *51*, 1473–1479.
167. V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley, Hoboken, NJ, 1st edn., 2012.
168. M. Szekeres, E. Tombácz, *Colloids Surf., A*, **2012**, *414*, 302–313.
169. S. Lucas, E. Champion, D. Bernache-Assollant, G. Leroy, *J. Solid State Chem.*, **2004**, *177*, 1312–1320.
170. P. Pusztai, T. Simon, Á. Kukovecz, Z. Kónya, *J. Mol. Struct.*, **2013**, *1044*, 94–98.
171. G. De Tommaso, M. Iuliano, *J. Chem. Eng. Data*, **2011**, *57*, 52–59.
172. R. James, G. Parks, in *Surf. Colloid Sci.*, ed. E. Matijević, Springer, 1st edn., 1982, vol. 12, ch. 2, pp. 119–216.