SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

KÖRNYEZETTUDOMÁNYI DOKTORI ISKOLA



EGYDIMENZIÓS TITANÁT NANOSZERKEZETEK

MÓDOSÍTÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI

Ph.D. értekezés

MADARÁSZ DÁNIEL

Témavezető: DR. KÓNYA ZOLTÁN

> Szeged 2018

TARTALOM

1.	BEVEZET	ÉS	7
2.	IRODALC	PM, ELŐZMÉNYEK	9
	2.1 Egyd	limenziós titanát nanoszerkezetek	9
	2.1.1	Alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocsövek	9
	2.1.2	Alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanoszálak	14
	2.2 Titan	át nanoszerkezetek ioncsere-tulajdonsága	17
	2.3 Titanát nanoszerkezetek fázisátalakulásai		
	2.4 Felületi savas tulajdonságok módosításának és vizsgálatának lehetőségei 22		
	2.5 Titanát nanoszerkezetek szintézise, jellemzése		
	2.5.1	Titanát nanocső előállítása és a szintézis eredményei	25
	2.5.2	Titanát nanoszálak előállítása és a szintézis eredményei	27
3.	CÉLKITŰ	ZÉS	29
4.	KÍSÉRLE	ΓΙ RÉSZ	30
	4.1 Felhasznált anyagok		30
	4.2 Szint	ézisek, kísérletek	31
	4.2.1	Titanát nanocsövek felületi savas tulajdonságainak módosítása	31
	4.2.2	Titanát nanoszálak felületi savas tulajdonságainak módosítása	31
	4.2.3	Rh/TiONT és Rh/TiONW nanokompozit előállítása	31
	4.2.4	Co gőzfázisú depozíciója TiONW felületére	31
	4.2.5	Vízlágyítás vizsgálata	32
	4.3 Vizs	gálati módszerek	33
	4.3.1	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	33
	4.3.2	Energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS)	34
	4.3.3	Röntgendiffraktometria (XRD)	34
	4.3.4	Nitrogén adszorpciós vizsgálatok	35
	4.3.5	Termogravimetria (TG)	35
	4.3.6	Raman spektroszkópia	35
	4.3.7	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)	36
	4.3.8	Hőmérséklet programozott reakció spektroszkópia (TPRS)	37
	4.3.9	Diffúz reflexiós spektrofotometria (DRS)	37

5.	EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK		
	5.1 Egydimenziós titanát nanoszerkezetek felületi savas tulajdonságainak		
	vizsgálata és módosítása		
	5.1.1 Titanát nanoszálak felületi savas tulajdonságainak vizsgálata és		
	módosítása 39		
	5.1.2 Titanát nanocsövek felületi savas tulajdonságainak vizsgálata és		
	módosítása 41		
	5.2 Ródiummal módosított egydimenziós titanát nanoszerkezetek előállítása és		
hőstabilitásának vizsgálata			
5.3 Titanát nanoszálak felületi módosítása dikobalt-oktakarbonil gőzfázisú			
	leválasztásával		
	5.4 A titanát nanocső ioncsere-tulajdonságának felhasználása vízlágyításban 68		
	5.4.1 Vízlágyítás folyamata és eredményei68		
	5.4.1 Az ionadszorpció kinetikájának vizsgálata72		
6.	ÖSSZEFOGLALÁS		
7.	SUMMARY		
8.	KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS 84		
9.	IRODALOMJEGYZÉK		

Ábrák jegyzéke

1.1. ábra A témában megjelenő publikációk száma éves lebontásban a "titanate" és
"nanotube" keresőszavak használatával (forrás: Web of Science)7
2.1. ábra Kasuga-féle nanocsövek TEM- és SAED-felvétele [2]9
2.2. ábra Wang és munkatársai által kidolgozott képződési mechanizmus sematikus
ábrázolása [4] 10
2.3. ábra Li és munkatársai által talált nanofa [6]11
2.4. ábra A H2Ti3O7 keresztmetszeti vetületei, A) 2x2 elemi cella és
B) a teljes cső képe [7] 12
2.5. ábra A) a TiONT röntgendiffraktogramja és B) a TiONT modell
XRD szimulációja [7]12
2.6. ábra Titanát lapok összekapcsolódási lehetőségei Bavykin szerint:
i) hagymaforma, ii) koncentrikus körök és iii) spirális alak [8]13
2.7. ábra A Kukovecz-féle kristálynövekedési modell sematikus ábrája [9]14
2.8. ábra A titanát nanoszálak Horváth és munkatársai által javasolt
képződési modellje [11]15
2.9. ábra A dehidratáció lehetséges módjának sematikus ábrája réteges titanátokban:
kékkel i) két különböző réteg OH-csoportjai alkotnak egy vízmolekulát
és pirossal ii) a vízkilépés rétegen belül történik [45]21
2.10. ábra A titanát nanocső TEM felvételei
2.11. ábra A titanát nanocső A) és a TiO2 B) röntgendiffraktogramja
2.12. ábra Titanát nanoszálak TEM és HRTEM felvételei
2.13. ábra A titanát nanoszál röntgendiffraktogramja
5.1. ábra A Na- és H-formájú titanát nanoszál in situ piridin adszorpciós FTIR
spektrumai
5.2. ábra Ioncserélt titanát nanocsövek Raman spektrumai; piros szaggatott vonalak a
titanát fázis, míg a kék pontvonalak az anatáz jellemző csúcsait jelölik
(a nyilak az egyes csúcsok eltolódásainak irányát mutatják)41
5.3. ábra Az ioncserélt titanát nanocsövek röntgendiffraktogramjai
5.4. ábra Az ioncserélt titanát nanocsövek TEM felvételei
5.5. ábra Ioncserélt titanát nanocsövek 50 °C-on rögzített in situ piridin adszorpciós
spektrumai

5.6. ábra Különböző hőmérsékleteken kezelt piridin adszorbeált titanát nanocsövek in
situ FTIR spektrumai; fekete: 50 °C, piros: 100 °C, kék: 150 °C és magenta: 200
°C-on rögzített spektrumok
5.7. ábra A) protonált és C) Rh-mal adalékolt titanát nanocső, valamint B) protonált és
D) Rh-mal adalékolt titanát nanoszál Raman spektrumainak alakulása
a hőkezelés során anatáz referenciaspektrumokkal51
5.8. ábra A) a Na-, H-formájú TiONT és a 200-600 C° hőmérsékleteken kezelt
HTiONT és B) a Na-, H-formájú TiONW és a 200-600 C° hőmérsékleteken
kezelt HTiONW röntgendiffraktogramjai53
5.9. ábra A Rh-mal adalékolt hőkezelt A) nanocsövek és B) nanoszálak
röntgendiffraktogramjai54
5.10. ábra A nyers és Rh-mal adalékolt A) nanocsövek és B) nanoszálak vonatkozó
reflexióinak félértékszélességeinek változása a hőmérséklet függvényében 55
5.11. ábra A HTiONT morfológiai változása a hőkezelés során (TEM felvételek) 56
5.12. ábra A HTiONW és annak 200-600 °C kezelt változatainak TEM felvételei 57
5.13. ábra A 400 °C-on hőkezelt Rh-mal adalékolt A) titanát nanocső és B) titanát
nanoszál TEM felvételei
5.14. ábra A 400 °C-on hőkezelt 2,5 m/m% Rh-mal adalékolt A) titanát nanocsöveken
és B) titanát nanoszálakon mért Rh részecskeméret eloszlások 58
5.15. ábra Az adszorbeált Co2(CO)8 DRIFT spektrumai protonált titanát nanoszálon
1 - 50 °C és az azt követő felfűtés után: 2 – 100 °C, 3 – 150 °C, 4 – 200 °C,
5 – 250 °C, 6 – 300 °C, 7 – 350 °C, 8 – 400 °C
5.16. ábra A kobalt-karbonillal adalékolt TiONW TPRS-görbéje61
5.17. ábra 4 m/m% Co-tartalmú minta TEM felvétele
5.18. ábra A 4 m/m% Co-tartalmú minták Co részecskeméret-eloszlása
A) 330 °C-on és B) 600 °C-on kezelve
5.19. ábra 4% fémtartalmú titán nanoszál Co 2p pályáinak röntgen fotoelektron
spektrumai az egyes kezelési fázisokban: A) kiindulási állapot, B) 10 perces, 330
°C-on végrehajtott kezelés N2 atmoszférában, C) 60 perces, 330 °C-on
végrehajtott oxidáció és D) 60 perces, 330 °C-on végrehajtott redukció [84] 65
5.20. ábra Co ioncsere vagy klaszter képződés a titanát nanoszál felszínén
– szemléltető ábra [99]66
5.21. ábra Az I. kimerítési ciklus áttörési görbéi

5.22. ábra A Ca ²⁺ - és Mg ²⁺ -ionok összkoncentrációjának változása az egyes ciklusok	
során	70
5.23. ábra A Mg ²⁺ - és Ca ²⁺ -ionok áttörési görbéi három kimerítési ciklus során	70
5.24. ábra A titanát nanocső és annak kimerítése után készült röntgendiffraktogramok	
20 5-15° tartományban	72
5.25. ábra A Ca ²⁺ - és Mg ²⁺ -ionok koncentrációváltozása a kinetikai vizsgálatok	
közben: A) az egyes ionok oldatában és B) a két iont együtt tartalmazó	
oldatban	73
5.26. ábra A számolás alapját képező egyszerűsített titanát nanocső modell	75
5.27. ábra A kinetikai vizsgálatok során ioncserélt titanát nanocsövek	
röntgendiffraktogramjai	75
5.28. ábra titanát nanocső és az ioncsere-pozíciók hozzáférhetősége	77

Alkalmazott rövidítések jegyzéke

1D	egydimenziós
2D	kétdimenziós
3D	háromdimenziós
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BJH	Barrett, Joyner, Halenda
DRIFTS	diffúz reflexiós infravörös spektroszkópia
ED	elektrondiffrakció
EDS	energiadiszperzív röntgenspektrometria
EDTA	etilén-diamin-tetraecetsav
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia
HR-TEM	nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia
MAS-NMR	mágikus szögű forgatásos mágneses magrezonancia
SAED	határolt területű elektrondiffrakció
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
TG	termogravimetria
TiONT	titanát nanocső
TiONW	titanát nanoszál
TPD	hőmérséklet-programozott deszorpció
TPRS	hőmérséklet programozott reakció spektroszkópia
XPS	röntgen fotoelektron-spektroszkópia
XRD	röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat
WHO	Egészségügyi Világszervezet

1. BEVEZETÉS

A nanotechnológia a közelmúltban a tudomány és már-már a mindennapok hívószavává vált. Noha a nanotechnológia nem új keletű, de a technikai fejlődésünk csak a közelmúltra ért arra a szintre, amikor is széles körben elérhetővé váltak olyan vizsgálati módszerek, amelyekkel bepillantást nyerhetünk e csodálatos világ titkaiba. Közhely, de ami egykoron tudományos fantasztikumnak számított, az ma valóság. Egykoron galambok szállították az információt, ma a zsebünkben lapul az egész világ. Nem csoda hát hogy oly nagy érdeklődés fordul a nanovilág változatos szegmensei felé. Munkám során e világ egy kis szeletét, a titanát nanoszerkezetek világát vizsgáltam.

A titanát nanoszerkezetek története 1998-ig nyúlik vissza, amikor is Kasuga és munkatársai először állítottak elő hidrotermális szintézissel titanát nanocsöveket. Az azóta eltelt húsz esztendőben több ezer publikáció született a témában, jelezvén annak nagy jelentőségét és a tudományos világ figyelmét. Pusztán a "titanate" és "nanotube" keresőszavak használatával a Web of Science adatai szerint 1998-tól ez idáig 2539 dolgozatban számoltak be kutatók eredményeikről a világ minden tájáról, de a keresési feltételek bővítésével ez a szám több tízezerre is nőhet (1.1. ábra). A csúcspontot ugyan 2015 jelentette, de ahogy a grafikonon is látható még ez évben is szinte napi szinten jelentek meg publikációk a témában.



1.1. ábra A témában megjelenő publikációk száma éves lebontásban a "titanate" és "nanotube" keresőszavak használatával (forrás: Web of Science)

Dolgozatomban bemutatom a titanát szerkezetek történetét és tulajdonságait. Az Olvasó elé tárok egy eszköztárat, melyben kísérleteimre támaszkodva bemutatom e különleges szerkezetek változatos módosítási lehetőségeit és annak eredményeit.

2. IRODALOM, ELŐZMÉNYEK

2.1 Egydimenziós titanát nanoszerkezetek

2.1.1 Alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocsövek

A titanát nanoszerkezetek, mint a nanocsövek (TiONT) és nanoszálak (TiONW) irodalma immáron közel két évtizedes múltra tekint vissza. Csöveket először Kasuga és munkatársai állítottak elő alkáli hidrotermális módszerrel 1998-ben. Az általuk alkalmazott eljárás a mai napig az egyik legelterjedtebb és talán legegyszerűbb módszer [1]. A folyamat előnye, hogy nem igényel speciális eszközöket és drága vegyszereket, ezeken felül a képződött termék mind morfológiáját, mind méreteloszlását és szerkezetét tekintve is homogén. Kísérleteikben a kiindulási anyagot (rutil szerkezetű TiO2) 10 M koncentrációjú NaOH oldatban szuszpendálták, majd az elegyet 20 órán keresztül 110 °C-on tartva egy autoklávban reagáltatták. Az anyagot leszűrték, majd desztillált vízzel, utána HCl-dal, majd neutralizálás céljából ismét desztillált vízzel mosták át. A kapott mintát transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM), illetve határolt területű elektrondiffrakcióval (SAED) vizsgálva cső morfológiával rendelkező nano méretű objektumokat találtak (2.1. ábra). Az elektrondiffrakció anatáz fázis jelenlétét mutatta. A csövek mindkét oldala nyitott, belső és külső átmérőjük átlagosan 5-8 nm, míg hosszúságuk ~100-200 nm volt. Azóta már sikerült anatáz és brookit szerkezetű, illetve vegyes fázisú (Degussa P25) TiO₂-ból is előállítani titanát nanocsöveket.



2.1. ábra Kasuga-féle nanocsövek TEM- és SAED-felvétele [2]

Kasuga és munkatársai feltételezése szerint a csőszerkezet a hidrotermális eljárás utáni savas mosás hatására alakul ki [2]. A kiindulási oxidban található Ti-O-Ti kötések a szintézis során felszakadnak és Ti-OH, illetve Ti-O-Na kötések keletkeznek. A savas mosás során ezek a kötések szintén felbomlanak, és újra kialakul a Ti-O-Ti kötés. A felszínen lévő Ti-O-Ti kötések erőssége csökken és gyenge elektrosztatikus taszítás jelenik meg. A csővé tekeredés hajtóerejét ezen hatásoknak csökkentése szolgáltatja.

Q. Chen és munkatársai Kasuga receptjét alkalmazták, azonban szintézis utáni mosásnál sósav helyett etanolt használtak, de a termék ez esetben is csöves morfológiájú lett. A kapott eredmény cáfolta Kasuga azon korábbi feltételezését, mely szerint a csöves morfológia a szintézis utáni savas mosás során alakul ki. Chen-ék szerint a csöves szerkezet már a szintézis alatt kialakul, de ennek részletes mechanizmusát nem tisztázták [3].

Wang és munkatársai szerint a kiindulási 3D TiO₂ kristály – kísérleteikben anatáz szerkezetű – szintézis során NaOH hatására 2D lapokká esik szét (2.2. ábra). A szerzők állítása szerint a lapok szélein lévő atomok nagy része telítetlen kötésekkel rendelkezik, melyek nem kedveznek a 2D szerkezetnek. Emiatt a lapok meghajlanak, a kötések telítődnek és így alakul ki az 1D nanocső forma [4].



2.2. ábra Wang és munkatársai által kidolgozott képződési mechanizmus sematikus ábrázolása [4]

Hasonló eredményre jutottak Y. Chen és munkatársai is. Anatáz részecskékből indultak ki, amiről feltételezték, hogy réteges szerkezetű. Kísérleteikben a NaOH koncentrációját változtatták, és figyelték, hogy miként változik a termékek szerkezete. Szerintük a felületen található telítetlen kötések reagálnak az OH⁻-ionokkal, aminek hatására a lapok feltekerednek [5].

Li és munkatársai a titanát nanocsövek képződésére egy háromlépcsős képződési elméletet dolgoztak ki [6]. Szintézismódszerük – hasonlóan a korábbi szerzőkhöz – titán-

dioxidból indul ki, amit 8 M-os NaOH oldatban öregítettek különböző reakcióidők alkalmazásával. Problémásnak találták azon korábbi feltételezéseket, melyek szerint a TiO₂ kristályról kristálylapok válnak le, és ezek tekerednek fel csővé, mondván a TiO₂ egyik allotróp módosulata sem réteges szerkezetű. Kísérleteikben azonban 6 órás reakcióidő alkalmazása mellett megfigyeltek egy 3D TiO₂ kristályról leváló, fára emlékeztető intermedier fázist (2.3. ábra). A közti terméket így "nanofának" nevezték el, szerkezetét rétegesnek vélték, elképzelésük szerint a nanofák jelentik a hiányzó láncszemet a réteges szerkezetű csövek és a tömbi TiO₂ között.



2.3. ábra Li és munkatársai által talált nanofa [6]

Az eddigiekben bemutatott munkákban csak kevés szó esett a nanocsövek kristályszerkezetéről, melyet Kasuga méréseire alapozva anatáz jellegű titán-dioxidként kezelnek. Q. Chen és társai azonban újabb vizsgálatokat végeztek e téren és megállapították, hogy a csövek kristályszerkezete ugyan nehezen azonosítható a kiszélesedett reflexiók miatt, de sem az anatáz sem a rutil kristályszerkezetével nem egyezik. Sőt! A nanocsövek röntgendiffraktogramja egyetlen ismert anyag diffraktogramjával sem mutat pontos egyezést [7]. A csövek elemi összetételét vizsgálva megállapították továbbá, hogy azokat Ti és O mellett H építi fel. Az összetétel- és szerkezetvizsgálataik alapján arra jutottak, hogy a nanocsövekben az atomok kapcsolódási rendje megegyezik a monoklin rendszerben kristályosodó réteges szerkezetű hidrogén-trititanátban (H₂Ti₃O₇) röntgendiffraktogramja közötti különbségekért pedig a rétegek csővé tekeredése a felelős.

Így tehát megállapították, hogy a csövek rétegeit egymáshoz éleiken kapcsolódó TiO_6 oktaéderek hármas egységei alkotják, amelyek csúcsaik megosztásával kapcsolódva formálnak trititanát lapot. Az ily módon hármas egységekből felépülő lap feltekeredésével alakul ki a többfalú nanocső (2.4. ábra).



2.4. ábra A H2Ti3O7 keresztmetszeti vetületei, A) 2x2 elemi cella és B) a teljes cső képe [7]

Eredményeik alapján trititanát lapok "feltekerésével" modellezték a nanocső szerkezetét. Az általuk végzett XRD mérések és a modellről készült XRD szimuláció mintázata igen jó egyezést mutatott (2.5. ábra), ami megerősíti korábbi megállapításaik helyességét.





Habár Chen és munkatársai részletes szerkezetvizsgálati eredményeket publikáltak, a csövek képződési mechanizmusára nem találtak megoldást; erre Bavykin és munkatársai vállalkoztak. Elméletük szerint kezdeti lépésként az oldatban csírák jelennek meg, amelyek aztán továbbépülnek rétegeket alkotva. Mivel a csíraképződést követően a már meglévő lapok továbbépülése a preferált az új lapok kialakulásával szemben, ezért az oldatban egy időben lesznek jelen különböző szélességű lapok. Ezek a lapok a felületi energiájuk csökkentése érdekében egymással párhuzamosan rendeződve összekapcsolódnak, kialakítva ezzel a réteges szerkezetet. Következő lépésben a sík kristálylapok feltekerednek, amely folyamat hajtóerejéül az egyes rétegek eltérő szélessége szolgál. A mechanizmus során tehát több lap együttes épülésével és feltekeredésével alakul ki a végleges szerkezet. A meggörbült rétegek összekapcsolódása különböző módokon történhet, melyeket a 2.6. ábra szemléltet.



2.6. ábra Titanát lapok összekapcsolódási lehetőségei Bavykin szerint. i) hagymaforma, ii) koncentrikus körök és iii) spirális alak [8]

Ha az összekapcsolódás nem teljes, akkor hagymaforma alakul ki (i), tökéletes illeszkedés esetén koncentrikus körök jönnek létre (ii), elcsúszott illeszkedés esetén pedig spirális alak keletkezik (iii) [8].

Az eddig bemutatott képződési mechanizmusok megegyeztek abban, hogy a tömbi fázisú kristályból lúg hatására 2D lapok keletkeznek és ezek leválásából, illetve feltekeredéséből keletkezik a "nanotekercs". Ezt cáfolta meg a Kukovecz és munkatársai által végzett kísérletsorozat [9]. Ha a nanocső valóban trititanát lapok feltekeredésével alakul ki, akkor, ha kiindulási anyagként eleve réteges felépítésű Na₂Ti₃O₇-ot használunk, annak lúgos körülmények között exfoliációt követően nanocsővé kell alakulnia. Ezzel szemben azt tapasztalták, hogy a nanocsövek kialakulása még a folyamatnak kedvezőbb, erélyes körülmények közt (190 °C, 10 M NaOH, 240 h) sem történt meg. Helyette 20 nm széles és 300 nm hosszú titanát nanocsíkok keletkeztek, így kísérleti eredményeikre alapozva egy új képződési mechanizmust javasoltak (2.7. ábra).



2.7. ábra A Kukovecz-féle kristálynövekedési modell sematikus ábrája [9]

A szuszpenzióban az anatáz kristály felszínéről leválik egy apró kristályrészlet, ami maga után hagy egy teraszt a szemcsén. A levált darabka trititanát lappá kristályosodik, majd nanohurokká tekeredik fel, ami kristálynövekedési gócként funkcionál. A nanocső keresztmetszeti vetületét a kristálynövekedési gócként működő nanohurok alakja határozza meg. Mivel a hurkok hossza és átmérője néhány nanométer, ezért hajlékonyak és felvehetik a hagyma, a koncentrikus kör vagy a spirális alakzatot is. Az anatáz tömbi fázisa TiO₆ oktaéder egységekre esik szét, melyek a továbbiakban a kristálynövekedés folyamatának építőköveiként hasznosulnak, vagyis a gócot tovább építve a nanocső növekedéséhez járulnak hozzá. Az anatáz részecskék és a nanocsövek szimultán vannak jelen a szuszpenzióban, aktuális arányukat a kristálynövekedés és az anatáz oldódási sebességének viszonya határozza meg. A reakció végén azonban már csak nanocsöveket találunk a mintában.

2.1.2 Alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanoszálak

A titanát nanoszálak szintézismódszerének és képződési elméletének kidolgozása tanszékünk nevéhez fűződik [10]. A szálak előállítása nagyban hasonlít a titanát nanocső szintézismódszeréhez. TiO₂-ot 10 M NaOH-dal reagáltatunk legalább 150 °C-os hőmérsékleten autoklávban, de a nanocső szintézisétől eltérően az autoklávot rövidebb tengelye mentén nagy sebességgel forgatjuk.

Az eredményül kapott nano-objektumok szerkezetükben eltérnek a titanát nanocsövektől. A titanát nanoszálakat párhuzamos, sík rétegek építik fel, szerkezetük

tömör, nem üreges. Átmérőjük jellemzően 50-80 nm, míg hosszuk általában µm-es nagyságrendbe esik, akár 3-5 µm is lehet.

Horváth és munkatársai által tanszékünkön kidolgozott elmélet szerint a titanát nanoszálak kialakulása reakcióelegyben képződő titanát nanocsövek а összekapcsolódásával megy végbe [10]. A nanocsövek ezért közti terméknek tekinthetők, hiszen kiindulási anyagául szolgálnak más morfológiával és szerkezettel rendelkező, termodinamikailag stabilabb nano-objektumoknak. A felállított modell szerint a nanocsövek a kialakulásuk után a tömény NaOH oldatban aggregátumokat képeznek. A forgatás hatására a véletlenszerűen elhelyezkedő anizotrop nanocsövek a szuszpenzió áramlásának irányába orientálódnak és aggregátumokat alkotnak, amiken belül 5-8 nanocsőből álló, egymással lazán kapcsolódó elsődleges kötegeket képeznek. Az így kialakult kötegek a továbbiakban egymás után rendeződve hosszanti irányban is növekednek. A nanocsövek összekapcsolódásának folyamatát a 2.8. ábra mutatja.



2.8. ábra A titanát nanoszálak Horváth és munkatársai által javasolt képződési modellje [11]

A nanocsövek hengerpalástjait tömény lúgos közegben "lógó" hidroxilcsoportok borítják. Az aggregáció során a hengerpalástok kapcsolódási pontjai egy vonalat alkotnak, ahol a telítetlen lógó kötések kondenzáció útján oxokötést kialakítva kémiailag is összekapcsolják a szerkezetet. A kötések kialakításáért felelős hajtóerőt az irányított kristálynövekedési elmélet (*oriented attachment*) magyarázza, amely alapján, ha

Irodalom, előzmények

kristálytanilag hasonló felületek a megfelelő módon közel kerülnek egymáshoz, akkor azok között hajtóerő lép fel kötés kialakítására. A mechanizmus termodinamikai alapja a szilárd-folyadék, vagy szilárd-gáz határfelület megszűnése, amelynek következtében a rendszer összes energiája csökken. A nanocsövek spirális szerkezete bizonyos flexibilitással rendelkezik, így a két cső összekapcsolódásának vonala mellett elhelyezkedő OH-csoportok is egymáshoz képesek kapcsolódni. Ezután további kötések kerülnek egymás közelébe, és a folyamat így folytatódik. A nagyszámú kapcsolódás után a szerkezet lépésről lépésre torzul, ami mechanikai feszültséget indukál a szerkezetben. A továbbiakban a spirális keresztmetszet ellipszoid alakot vesz fel, majd egyre jobban összenyomódik, a belső csatornákat borító lógó kötések is egymás vonzáskörzetébe kerülnek, mely hatására a belső csatorna fokozatosan eltűnik. A belső csőfalakon ébredő vonzóerő oly mértékben túlfeszíti a szerkezetet, hogy a morfológiai változások, az átkristályosodás felgyorsul, a szerkezet összeroppan, kialakítva ezzel a réteges struktúrát.

Az elmélet helyességét igazolják indirekt módon Kozma és munkatársai által végzett mechanokémiai vizsgálatok is [12]. Kísérleteikben a nanoszálak szintézisét abban a stádiumban szakították meg, ahol a nanocsövek már kötegekbe rendeződtek, a kialakuló szerkezet már szálformát öltött, de a csövek szőnyegszerűen feltekeredett szerkezetének összeroppanása még nem történt meg. Ekkor az így előállított nanoszerkezeteket bolygó golyósmalomban őrölték, aminek következtében a szálas morfológiából visszajutottak a nanocsövek megjelenéséhez.

Az első szintézisek, majd szerkezetvizsgálati próbálkozások óta a témában született publikációkat tanulmányozva azt látjuk, hogy a réteges szerkezetű titanát nanoobjektumok (titanát nanocső és titanát nanoszál egyaránt) pontos kristályszerkezetének leírása igen nehéz feladat. Az irodalom áttekintésével megállapíthatjuk, hogy a különböző kutatócsoportok által közel azonos szintézis paraméterek mellett előállított struktúrák szerkezete ugyan nagyon hasonló, de azok leírása során rendre különböző összetétellel és kristályszerkezettel találkozhatunk [13-21]. Konszenzus szerint ezen vegyületek vázát negatívan töltött TiO₆ oktaéderek építik, melyek oldalaikon, éleiken vagy csúcsaikon keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A váz negatív töltését ioncsere-pozíciókban lévő kationok kompenzálják. A szerkezet Ti:O aránya az előállítás pontos körülményeinek függvényében változhat. Általános összegképletük M_{2n}Ti_mO_{2m+n} xH₂O, ahol M kation, tipikusan Na⁺ vagy K⁺ a szintézis után, illetve H⁺ vagy egyéb kation a szintézist követő mosás vagy ioncsere hatására. Mindezek értelmében tehát úgy tekinthetünk ezen szerkezetekre, mint titán polisavak sói, azaz nátrium-trititanát (Na₂Ti₃O₇), tetratitán-sav (H₂Ti₄O₉), kálium-pentatitanát (K₂Ti₅O₁₁) vagy nátrium-hexatitanát (Na₂Ti₆O₁₃), stb. Az említett titánvegyületek mindegyike monoklin kristályszerkezetben kristályosodik, rétegeiket TiO₆ oktaéderek hármas egységei adják, felépítésükben igen hasonlatosak, így adott esetben egy nanocsövet vagy nanoszálat több különböző kristályszerkezetű domén is alkothat, amelyek az idő múlásával egymásba is alakulhatnak. Egy másik elképzelés szerint viszont a nanocsövek és nanoszálak kristályszerkezete ortorombos, H₂Ti₂O₄(OH)₂ képlettel leírható dititán-sav és azzal rokon lepidokrit (H_xTi_{2-x/4}□_{x/4}O₄(OH)₂, ahol □ vakancia) felépítésű. Utóbbi vegyületeket planárisan elhelyezkedő, egymással éleiken kapcsolódó TiO₆ oktaéderek rétegei építik fel [22].

Mint látjuk tehát az irodalomban kissé ellentmondásos, illetve párhuzamos elméletek léteznek a titanát nanocsövek és nanoszálak pontos összetételét és kristályszerkezetét illetően. Ennek oka lehet, hogy az említett vegyületek szerkezete igen hasonló egymással, emellett a nano méretből fakadóan a röntgendiffraktogramokon megjelenő reflexiók kiszélesednek, átfednek. Ezeken a felül csővé alakulás során a rétegek feltekeredése torzítja az anyavegyület rácsát, ami tovább nehezíti a szerkezet pontos azonosítást. Az itt részletezett okok miatt a nanocsövek és nanoszálak szerkezetét csak, mint "titanát" fogom említeni.

2.2 Titanát nanoszerkezetek ioncsere-tulajdonsága

A nemkívánatos ionok eltávolítása ivóvízből, talajvízből, ipari szennyvizekből igen fontos témakör mind lakossági mind ipari és környezetvédelmi szempontból. A világon számos területen küzdenek nehézfémionokkal és/vagy radioaktív ionokkal szennyezett vizek tisztításával. Súlyos környezeti károkat okozott a 2011-ben bekövetkezett fukusimai katasztrófa, amely során több millió tonnányi tengervíz szenvedett radioaktív szennyezést. A víz állandó keménységét okozó Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok a felelősek a vízvezetékekben, hőcserélőkben, háztartási és ipari berendezésekben kialakuló vízkőért, ami csőelzáródást, hőleadás hatásfokának romlását, illetve detergensek hatékonyságának csökkenését okozza. Vízlágyításra számos lehetőség áll rendelkezésre, mint pl.: ioncsere, nano-szűrés, desztilláció, ultratisztítás, elektro-

deionizáció [23-26]. A felsorolt technikák közül kiemelkedően népszerű az ioncsere, amely könnyen kivitelezhető, folyamata egyszerű, hatékony ugyanakkor olcsó. A titanát nanocső nagy fajlagos felülete (kb. 230 m² g⁻¹) és az ioncsere-tulajdonsága együttesen ígéretes anyagot sejtet.

A titanát nanoszerkezetek ioncsere-tulajdonsága már ismert. Szerkezeti oka, hogy a rétegek TiO₆ oktaéderek által épített váza negatív töltésű, e negatív töltést a rétegek közötti ioncsere-pozíciókban lévő kationok semlegesítik [8, 27]. Alkalmaztak már korábban titanátokat a teljesség igénye nélkül pl.: Cr⁴⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, alkálifémionok, nemesfémionok ioncsere-folyamataiban [28-33]. Ha a szerkezetet trititanátként azonosítjuk és sztöchiometrikus ioncsere-reakciót feltételezünk (Na₂Ti₃O₇ +M^{x+} \leftrightarrow M_{2/x}Ti₃O₇ + 2Na⁺), akkor a titanát nanocső elméleti ioncsere-kapacitása 5,8 mmol g⁻¹ egy-, és 2,9 mmol g⁻¹ kétértékű ionok esetén (10 m/m% szerkezeti víztartalommal számolva).

Li és munkatársai réteges trititanát szerkezetek ioncsere-tulajdonságait vizsgálták, és rávilágítottak, hogy a megfelelő ionpárok kiválasztásával szelektív és nagyhatékonyságú ioncserélő anyag birtokába juthatunk. Kísérleteikben egy, kettő és három értékű kationok affinitását mérték. Megállapításaik szerint az ioncsere mértékét a kationok értékűsége, ionsugara, és keménysége határozza meg [34]. Ag⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ és Eu³⁺ ionokkal végzett kísérleteikben gyors lefutású reakciókról számoltak be (30-120 perc). Az ioncsere rövid idő alatt csaknem teljes, a visszamaradó ionok koncentrációja 10⁻⁴-10⁻⁵ mmol L⁻¹, ami nehézfémek esetén a WHO által ivóvízre meghatározott értékhatár alatt van [35]. Általános megállapításuk szerint minél nagyobb a becserélendő kation töltése, annál nagyobb lehet az ioncsere-kapacitás.

A Lewis-féle sav-bázis elmélet Pearson általi továbbfejlesztése szerint mind a Lewis savak (pl. fémionok), mind az elektrondonor Lewis-féle bázisok (pl. ligandumok) két-két csoportra, kemény savakra és bázisokra, illetve lágy savakra és lágy bázisokra oszthatók [36]. Az elmélet szerint kemény savak kemény bázisokkal, míg lágy savak lágy bázisokkal képeznek erős kötéseket. A Na⁺-ionok kemény savak, az Ag⁺-ionok ellenben lágy Lewis savak, ezért az erős bázis víz, a Na⁺ ionokkal erősebb kötést létesít, így az Ag⁺ ioncsere a rétegek dehidratálódásához vezet. Ahol az ionok keménysége közel

egyenlő, (Cu²⁺, Pb²⁺) ott az ionsugarat találták döntő faktornak: kisebb ionsugár, nagyobb ioncsere-kapacitást eredményez.

Liu és munkatársai trititanátként azonosított nanocsöveken végeztek ioncsere kísérleteket nehézfémionok felhasználásával. Kísérleteikben vizsgálták a kiválasztott nehézfémionok kompetícióját [37]. Eredményeik szerint a nanocsövek adszorpciós kapacitásai a következő sorrend mentén alakultak: $Pb^{2+} >> Cd^{2+} > Cu^{2+} >> Cr^{3+}$, amely sorrend fordítottan követi a vizsgált ionok hidratációs energiáit. Megállapították továbbá, hogy amikor a nanocsövek a nehézfémionokat és alkáli-, illetve alkáliföldfém kationokat (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ és Mg²⁺) egyszerre tartalmazó oldatba merülnek, akkor utóbbi ionok gátolják a nehézfémionok adszorpcióját a titanát nanocsöveken.

2.3 Titanát nanoszerkezetek fázisátalakulásai

A titanát nanoszerkezetek fázisátalakulásának előidézése több módszerrel is lehetséges. Zhu és munkatársai trititanátként azonosított H-formájú (protonált) nanocsöveket és nanoszálakat állítottak elő. Megfigyelték, hogy azok savas kezelés hatására, a savkoncentráció függvényében anatáz vagy rutil szerkezetű titán-dioxiddá alakíthatók akár alacsony hőmérsékleten is [38]. Marinkovic és munkatársai ioncserélt (H⁺, Co²⁺, Fe²⁺) 1D réteges titanát nanoszerkezeteket vizsgáltak hasonlóan savas körülmények között H₂SO₄ alkalmazásával [39]. Vizsgálataik szerint a Na- és Coformájú szerkezetek egyaránt a rutil szerkezetét vették fel, míg a protonált forma 70%ban anatáz, 30%-ban rutil szerkezetű volt. A vassal ioncserélt minták viszont részben ellenálltak a savas kezelésnek, ott 13%-ban megőrizték a kiindulási titanát fázisra jellemző szerkezetet. Mao és munkatársai titanát nanocsövek és titanát nanoszálak morfológiai különbségeinek stabilitásra gyakorolt hatását vizsgálták [40]. Kísérleteikben nanocsöveket és nanoszálakat kezeltek semleges pH-n 170 °C-on autoklávban. Megfigyelésük szerint a nanocsövekből monodiszperz méreteloszlású anatáz szerkezetű nanorészecskék keletkeztek. A nanoszálak szintén átkristályosodtak, viszont megőrizték eredeti szálas morfológiájukat.

Kozma és munkatársai trititanát nanocsöveket őröltek bolygó golyósmalomban, vizsgálataik során megállapították, hogy mechanokémiai úton 4130 Jg⁻¹ kumulatív energia közlése néhány nanométeres rutil nanorészecskéket eredményez [12].

Nedves és mechanokémiai módszerek mellett hőhatással is előidézhető a kristályszerkezet átalakulása. Morgado és munkatársai protonált trititanát nanocsövek fázisátalakulásait vizsgálták. Vizsgálataik szerint a nanocsövek morfológiájuk megőrzése mellett a β-TiO₂ kristályszerkezetét veszik fel több vízvesztést követő köztes lépés után [41]. A folyamat 120-400 °C hőmérséklettartományban játszódik le. A hőkezelést tovább folytatva már az anatáz fázis dominál a még jelen lévő β-TiO₂ mellett. Na-formájú nanocsövek hőkezelése hasonló eredményre vezet. A kristályszerkezet átalakulása 400 °C-on indul meg, amit morfológiai változás, a csöves szerkezet összeomlása is kísér [42]. Cortes és munkatársai inert (N₂) és levegő atmoszféra alatt tanulmányozta a protonált titanát nanocsövek fázisátalakulásait. Állításuk szerint N₂ atmoszféra alkalmazásával már 250 °C-on bekövetkezik az anatázzá történő átkristályosodás, míg levegőn csak 400 °C fellett kezdődik meg ez a folyamat [43].

Mint tudjuk, a szintézist követően TiO₆ oktaéderek által épített váz negatív töltését Na⁺-ionok kompenzálják, amelyek a szintézist követően, a mosási paraméterek függvényében részlegesen vagy teljes egészükben protonokra cserélődnek. A Na⁺/H⁺ionok aránya befolyással van a kristályszerkezet hőstabilitására. Lee és munkatársai három különböző Na⁺/H⁺ arányú (~0, 1,21 és 7,23 m/m% Na⁺-tartalom) titanát [44]. Az előállított szerkezeteket °C nanocsövet állítottak elő 200-800 hőmérséklettartományban kezelték levegő atmoszférán. Ahogyan azt már korábban is láttuk, a savas kezeléssel teljes mértékben protonált minta elvesztette réteges szerkezetét, és már szobahőmérsékleten is az anatáz és a rutil reflexiók jelentek meg a röntgendiffraktogramokon. Ezzel szemben a nátriumot még tartalmazó mintákban megmarad a réteges szerkezet és a trititanát jellemző mintázata rajzolódik ki a röntgendiffrakciós mérések során. A különböző összetételű minták hőkezelése során arra a megállapításra jutottak, hogy a Na⁺-tartalom csökkenésével a szerkezet hőstabilitása is csökken. A nagy Na⁺-tartalmú minta réteges szerkezetét 400 °C fölött is őrzi és a végtermék a nátrium-hexatitanát kristályszerkezetét veszi fel. Ezzel szemben az 1,21 m/m% Na⁺-ot tartalmazó minta 400 °C-on már elveszíti réteges szerkezetét és a termék 600 °C-on anatáz, 800 °C-on rutil szerkezetű lesz. A röntgendiffrakciós vizsgálatokkal párhuzamosan folytatott TEM mérések azt is megmutatták, hogy a nagy Na⁺-tartalommal bíró titanát nanocsövek egészen 500 °C-ig megőrzik csöves morfológiájukat, míg a

nagyobb mértékben protonált minták esetében már 400 °C-os hőkezelést követően sem találtak a mintákban ép nanocsöveket.

Hasonló eredményre jutottak Zhang és munkatársai is, akik Na₂Ti₂O₄(OH)₂ és H₂Ti₂O₄(OH)₂ nanocsövek hőstabilitását vizsgálták [45]. A Na-formájú nanocsövek esetükben is 500 °C-ig megőrizték szerkezetük és morfológiájuk, míg a protonált forma esetében már 300 °C hőmérsékleten megfigyelhetők kristályszerkezeti és morfológiai változások. A réteges szerkezetre utaló $2\Theta \approx 10^{\circ}$ -nál lévő reflexió a hőkezelés során mindkét formánál a nagyobb szögek, azaz a kisebb rétegtávolságok felé tolódott, amit a nanocsövek dehidratációjával magyaráznak. Állításuk szerint a morfológiai változások (a csövek rövidülése, összetöredezése) is e dehidratáció következményei. A dehidratáció elméletük szerint két módon játszódhat le: i) két különböző réteg OH-csoportjai alkotnak egy vízmolekulát, ii) a vízkilépés rétegen belül történik. Az i) esetben a rétegek összehúzódnak, ii) esetben viszont a kilépő víz miatt a csövek összetöredeznek. A H-forma kisebb stabilitását éppen ezért az okozza, hogy ott, a rétegen belül is lehetséges a dehidratáció a 2.9. ábraán látható séma szerint (Na-formában a protonok helyét Na⁺-ionok foglalják el).



2.9. ábra A dehidratáció lehetséges módjának sematikus ábrája réteges titanátokban: kékkel i) két különböző réteg OH-csoportjai alkotnak egy vízmolekulát és pirossal ii) a vízkilépés rétegen belül történik [45]

Rónavári és munkatársai "idegen" ionok fázisátalakulásokra gyakorolt hatását vizsgálta titanát nanocsöveken. Kísérleteikben bizmuttal és antimonnal ioncserélt nanocső mintákat állítottak elő, majd azokat hőkezelték [46]. Megállapításaik szerint a két fém különböző hatással van a szerkezet fázisváltozásaira. A bizmuttartalmú minta (a kiindulási formához hasonlóan) 600-750 °C-on anatázzá kristályosodik, majd 900 °C-on az anatáz mellett a rutil fázis is megjelent. Az antimontartalmú minta diffraktogramján viszont már 750 °C-os hőkezelés hatására is felfedeztek kis intenzitással rutilra jellemző reflexiókat, 900 °C-on viszont már tisztán rutil alkotta a mintájukat.

2.4 Felületi savas tulajdonságok módosításának és vizsgálatának lehetőségei

A titán-dioxid alapú, tömény NaOH oldat segítségével, hidrotermális úton előállított nanoszerkezetek nemcsak morfológiájukban, de kémiai vonatkozásban is nagy különbséget mutatnak a kiindulási TiO₂ tulajdonságaitól. Ez a megállapítás vonatkozik az új szerkezetek kémia kompozíciójára, kristályszerkezetére és felületi tulajdonságaira egyaránt. A fémoxidok felületkémiája igen széles irodalommal rendelkezik, számos kutatócsoport számolt már be különböző átmenetifém-oxid felületi savas tulajdonságairól, közöttük a TiO₂ felületéről szerzett ismeretekről is. Ezen kutatások szerint a TiO₂ felületén, függetlenül attól, hogy mely allotróp változatról van is szó, csak Lewis savcentrumok találhatók [47-50].

Wada és csoportja a titanát nanocső szintézisparamétereinek a szerkezetre és a felületi tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgálta [47]. Kísérleteikben 5 g TiO₂-ot szuszpendáltak 70 mL 10 M töménységű NaOH oldatban. A reakciót autoklávban 20 órán át végezték, és a reakció hőmérsékletét 50, 150 és 200 °C között változtatták. A keletkezett terméket 0,1 M HNO₃ oldattal történő mosás során protonálták. Röntgendiffraktometriás vizsgálatokkal megállapították, hogy 50 °C-on még nem keletkezett titanát nanocső, a reflexiók az anatázra jellemző mintázatot mutattak, 150 °C-on azonban már H₂Ti₃O₇ szerkezetű titanát nanocsövet, 200 °C-on pedig titanát nanoszálakat kaptak termékként. Elektronmikroszkópiás méréseik során az 50 °C-on végzett kísérletek eredményeként agglomerálódott 20-30 nm átmérőjű nanorészecskéket láttak, amelyek szélein a részleges oldódás jeleit fedezték fel. A hőmérséklet emelésével a már jól ismert nanocső és nanoszál morfológiát mutató szerkezeteket sikerült előállítaniuk.

A felületi savcentrumok minőségét piridin adszorpciós FTIR spektroszkópiával vizsgálták. Az általuk előállított három mintán és a referenciaanyagként használt TiO₂ esetében is látható a spektrumokon a kb. 1450 cm⁻¹ hullámszámnál lévő csúcs, amely a piridin és Lewis savcentrumok között létrejövő koordinatív kötésre jellemző elnyelés. Lewis savcentrumként telítetlen koordinációjú Ti⁴⁺ centrumok viselkedhetnek a titanát szerkezetekben [50, 51]. Ezzel szemben az 1540 cm⁻¹ hullámszámnál lévő csúcsot, amely piridínium ion jelenlétére, vagyis Brönsted savasságra utal, csak a 150 °C-on előállított

titanát nanocsövek esetében detektáltak, így a titanát nanocső, ellentétben a TiO₂-dal és titanát nanoszálakkal, mind Lewis mind pedig Brönsted savasságot mutat [50, 51].

Kitano és munkatársai protonált titanát nanocsöveken, sík nanolapokon és réteges titanátokon tanulmányozta a feltekeredés okozta rácstorzulás felületi tulajdonságokra gyakorolt hatását [48]. A katalitikus tulajdonságok változását egy Friedel-Crafts alkilezési reakción keresztül követték. A nanocsövek szintézisére a Kasuga által leírt receptet alkalmazták kis módosítással, a nanolapokat tömbi H₂Ti₃O₇ és H_{0.7}Ti_{1.825}D_{0.175}O₄·H₂O exfoliációjával állították elő [1, 52, 53]. A felületi savcentrumokat *in situ* piridin adszorpciós FTIR spektroszkópiával és ³¹P MAS-NMR spektroszkópiával vizsgálták. A mindhárom előállított szerkezetnél Lewis és Brönsted savcentrumhoz kötött piridin jelenlétét egyaránt kimutatták.

A savcentrumok erősségének összehasonlítására Kitano és munkatársai CO-ot adszorbeáltattak a titanát szerkezetek felszínére. A FTIR spektrumok elemzése során arra a megállapításra jutottak, hogy a Lewis savcentrumok a nanocsövek és a nanolapok esetében közel azonos erősségűek, viszont lényegesen gyengébbek, mint a referenciaként alkalmazott protonált zeolitok Lewis savcentrumai. A savas OH-csoportokon kötött COhoz kapcsolódó csúcsok szintén a nagyobb hullámszámok felé tolódnak a CO borítottság csökkenésével, a csúcsok ugyanakkor szélesek, ami arra utal, hogy a titanát nanostruktúrák esetében számos különböző erősségű savas OH-csoport található a felszínen.

A TMPO adszorpciójával végzett ³¹P MAS-NMR mérések szerint a H₂Ti₃O₇ és H_{0.7}Ti_{1.825} $\Box_{0.175}$ O₄·H₂O felszínén lévő Brönsted savcentrumokban nem találtak számottevő különbséget, ami arra enged következtetni, hogy azok, szemben a Lewis savcentrumokkal függetlenek a rács hibahelyeitől, mivel a H_{0.7}Ti_{1.825} $\Box_{0.175}$ O₄·H₂O számos vakanciát tartalmaz a H₂Ti₃O₇-hez képest. Méréseik során megállapították továbbá, hogy a nanocsövek erősebb Brönsted savcentrumokat tartalmaznak, mint a H₂Ti₃O₇ és H_{0.7}Ti_{1.825} $\Box_{0.175}$ O₄·H₂O nanolapok, aminek oka feltételezésük szerint a kristálylapok feltekeredésében keresendő, nem pedig a nanocsövek összetételében és kristályszerkezetében, hiszen az megegyezik a vizsgált nanolapokéval. A csöveken mért Brönsted saverősség összemérhető a Nb₂O₅, HY zeolit és HTiNbO₅ katalizátorokéval, de gyengébb, mint az a H-ZSM-5 katalizátorban [54-57].

A Brönsted savcentrumok további jellemzése érdekében ammónia adszorpciós energiájának kalkulációját is elvégezték sűrűségfunkcionál elmélet használatával. A nanolapok modelljén végzett kalkulációk esetében két különböző centrumot találtak, egy Ti-OH és egy hidas elrendezésű Ti-OH-Ti centrumot, melyeknél a vonatkozó adszorpciós energiát 87 és 89 kJ mol⁻¹-nak becsülték, ami azt mutatja, hogy a hidas OH-csoport némileg erősebb savas centrum, mint a terminális OH-csoportok. A nanocsövek modelljével végzett kalkulációk négy különböző energiával adszorbeált NH₃ kötőhelyet mutattak a nanolapokon talált kettőével szemben. Ezeket a cső külső és belső felszínén lévő terminális és hidas elrendeződésű OH-csoportok adják, melyekre az adszorpciós energiák sorban 62, 89, 113 és 114 kJ mol⁻¹. Ezek alapján tehát a hidas OH-csoportok mind a cső külső, mind pedig annak belső felszínén erősebb savak, mint a terminális OH-k. A kalkuláció eredménye összhangban az adszorpciós kísérletek eredményeivel arra mutatott rá, hogy a csöves morfológia erősebb Brönsted savasságot eredményez, mint az azonos kristályszerkezetű, de planáris szerkezetű nanolapok esetében.

A méréseik és az elvégzett kalkulációk egyértelműen azt bizonyítják, hogy a csöveknél tapasztalható nagyobb saverősség oka a lapok feltekeredésében, szorosabban a Ti-O-Ti kötések torzulásában keresendő. Raman spektroszkópiás méréseik szerint, a csövekben ezen kötések gyengébbek, mint a nanolapokban és réteges titanátokban, ami azt sugallja, ezek delokalizált jellege erősebb a csövekben, mint a sík kristálylappal bíró titanátokban [58]. Zeolitok esetében már bizonyított, hogy a savcentrumok közvetlen környezetében lévő kötések elektroneloszlása jelentős befolyással bír a savcentrumok erősségére [59].

Kitano és munkatársai toluol és benzil-klorid reakcióját vizsgálták, 100 °C-on és szobahőmérsékleten Ar atmoszféra alatt, katalizátorként titanát nanocsöveket, nanolapokat, réteges titanátot és TiO₂-ot alkalmazva. A 100 °C hőmérsékleten végzett kísérletekben a réteges H₂Ti₃O₇ kivételével, amely nem mutatott katalitikus aktivitást, a katalizátorok sikeresen vizsgáztak, reakciótermékként orto- és para-benzil-toluol keletkezett. A legkisebb hozamot a réteges H_{0.7}Ti_{1.825□0.175}O₄·H₂O produkálta (37 %), szemben a többi aktív katalizátor ~90 %-os hozamával. Ennek oka az lehet, hogy a szerkezetben lévő számos hibahely Lewis savcentrumként ugyan funkcionálhat, de a molekulák behatolása a rétegközi térbe gátolt, ezért a rétegekben lévő savcentrumok a

reaktánsok számára hozzáférhetetlenek [60]. Ezzel szemben a mezopórusos titanát nanocsövek belső felületén lévő savcentrumok is hozzáférhetők, így a reakció katalizálásában azok ugyanúgy képesek részt venni, mint a cső külső felületén lévő savcentrumok.

A szobahőmérsékleten végzett kísérlet eredménye szerinte a csak Lewis savas tulajdonságokat hordozó TiO₂ és a réteges titanátok elhanyagolható katalitikus aktivitást mutattak. Ezzel szemben a Brönsted savcentrumokat is viselő nanocsövek (hozam: 92%) és nanolapok (hozam 7,6 %) katalizálták a reakciót, és mint az a hozamokból látható, a titanát nanocsövek szobahőmérsékleten messze kimagasló katalitikus aktivitást mutattak. A tapasztalatok tükrében megállapították, hogy a Brönsted savcentrumok szobahőmérsékleten segítik a Friedel-Crafts alkilezési reakciót.

2.5 Titanát nanoszerkezetek szintézise, jellemzése

Tanszékünkön már több éves tapasztalattal rendelkezünk az 1D titanát nanoszerkezetek területén. Maga a titanát nanocső és titanát nanoszál előállítása nem saját munkám eredménye, de a munkám megértéséhez fontosnak tartom, hogy bemutassam az előállítás körülményeit és az általam már kiindulási anyagként használt szerkezetek tulajdonságait. Ez okból úgy tartom szerencsésnek, ha ezekről még ebben fejezetben számolok be. A következőekben tehát bemutatom a kísérleteimben felhasznált titanát nanocső és titanát nanoszál szintéziseit és az előállított 1D nanoszerkezetek tulajdonságait.

2.5.1 Titanát nanocső előállítása és a szintézis eredményei

A titanát nanocsöveket 50 g TiO₂ és 1 L 10 M-os NaOH oldat szuszpenziójából állítottuk elő. A homogenizált szuszpenziót egy 1,5 L űrtartalmú teflon bélésű acél autoklávba töltöttük, majd rövidebb tengelyénél 3 fordulat/perc sebességgel forgatva 24 órán át kemencében 130 °C-on reagáltattuk. E reakcióidő letelte után az erősen lúgos szuszpenziót szűrőn, desztillált vízzel pH semlegességig mostuk, majd 60 °C-os szárítószekrényben levegőn szárítottuk.

Az előállított szerkezeteket minden esetben rutinszerűen TEM, XRD technikákkal vizsgáltuk. Ahogyan az a TEM felvételeken látszik (2.10. ábra), a szintetizált szerkezet

valóban csöves morfológiával rendelkezik. A csövek átlagos átmérője 10-12 nm, hosszuk átlagosan 100 nm. A csövek falát 3-5 réteg építi. A HRTEM képek szerint a rétegek közötti távolság ~0,7 nm.



2.10. ábra A titanát nanocső TEM felvételei

Az előállított nanocsövek kristályszerkezetét XRD mérésekkel vizsgáltuk. A 2.11. ábraán látható a kiindulási anyagként használt titán-dioxid és a hidrotermális szintézist követően nyert, desztillált vízzel mosott nanocsövek röntgendiffraktogramja. A kiindulási titán-dioxid anatázra jellemző 2Θ 25,3° (101), 37,8° (004), 48,0° (200), 53,8° (105), 54,9° (211) szögeknél megjelenő reflexiókat mutat.



2.11. ábra A titanát nanocső A) és a TiO2 B) röntgendiffraktogramja

A diffraktogram szerint a reakció során nemcsak morfológiai, de kristályszerkezeti változás is történt. Jól megfigyelhető a titanát nanocsövek réteges

szerkezetére utaló legjellegzetesebb széles reflexió 2Θ =9,75 foknál, valamint a 2Θ =24,3°, 29,6°, 34,3° és 48,6° szögeknél megjelenő reflexiók. A diffraktogram alapján a Bragg-egyenlettel számolva a 9,75 foknál lévő reflexió 0,91 nm rétegek közötti távolságot jelent a nyers, Na-formájú nanocső esetében, amely érték ~0,2 nm eltérést mutat a 2.10 ábrán látható TEM felvételeken mérhető értékhez képest. Ezt az eltérést a nanocsövek nagyvákuumban tapasztalható dehidratációja és így a rétegek kontrakciója okozza [13]. A pontos kristályszerkezeti meghatározást a 2.1. fejezetben részletezett okok miatt nem tesszük meg, az általunk előállított "nyers" szerkezeteket Na-titanátként nevesítjük.

2.5.2 Titanát nanoszálak előállítása és a szintézis eredményei

A titanát nanoszálakat 50 g TiO₂ és 1 L 10 M-os NaOH oldat szuszpenziójából készítettük. A homogenizált szuszpenziót egy 1,5 L űrtartalmú teflon bélésű acél autoklávba töltöttük, majd rövidebb tengelyénél 28 fordulat/perc sebességgel forgatva 24 órán át kemencében 190 °C-on reagáltattuk. A reakcióidő letelte után az erősen lúgos szuszpenziót szűrőn, desztillált vízzel pH semlegességig mostuk, majd 60 °C-os szárítószekrényben levegőn szárítottuk.



2.12. ábra Titanát nanoszálak TEM és HRTEM felvételei

Ahogyan a fenti, 2.12. ábra mutatja, a titanát nanoszálak hosszanti, szálas morfológiával bírnak, szerkezetük tömör, réteges, a rétegek síkszerűek, egymással párhuzamosan helyezkednek el, a szálak végeiken nyitottak, a HRTEM felvételen maguk

a rétegek is jól láthatóak. A szálak hossza változatos, 1, de akár 8-10 μm is lehet, átmérőjük átlagosan 80-100 nm, de elérheti a 300 nm-t is.

A "nyers", Na-formájú szálakról készült röntgendiffraktogramot a 2.13. ábra mutatja. A diffraktogramon jól megfigyelhető a réteges titanát szerkezetre jellemző intenzív reflexió 10,75 2Θ foknál, amely 0,84 nm-es rétegtávolságot jelent.



2.13. ábra A titanát nanoszál röntgendiffraktogramja

A diffraktogram nem mutat egyértelmű egyezést egyetlen titanát fázissal sem, a szálak a csövekhez hasonlóan több fázis keverékei, ezért a kristályszerkezet azonosításánál ez esetben is a Na-titanát megnevezést alkalmazzuk.

3. CÉLKITŰZÉS

Munkám során a tanszékünkön már nagy hagyományokkal rendelkező titanát nanoszerkezetekkel kapcsolatos kutatásban vettem részt. Célom volt e terület minél alaposabb megismerése és a tudományos ismeretanyag bővítése. Igyekeztem új lehetőségeket feltárni a titanát nanoszerkezetek módosítása területén, illetve már jól bevált módszereket adaptálni saját kutatási témámra, valamint meg kívántam ismerni az alkalmazott módosítási eljárások anyaszerkezetre gyakorolt hatásait.

A módosításra egy lehetséges útként a titanát szerkezetek egy már ismert tulajdonságát kívántam felhasználni. Felépítésükből adódóan az 1D titanát nanoszerkezetek ioncsere-tulajdonsággal rendelkeznek. Feltételezésünk szerint, amennyiben megváltoztatjuk a szerkezetben lévő ionokat, úgy megváltozik maga a szerkezet és a felület minősége is, és új, eddig nem tapasztalható tulajdonságokhoz juthatunk. Miután a titanát nanocsövek szerkezete – a nagy fajlagos felület, réteges, üreges szerkezet – a zeolitok felépítésére emlékeztet, így kézenfekvő lehetőség kínálkozik a felületi savasság vizsgálatára és annak módosítására a zeolitoknál is jól bevált ioncsere segítségével.

Zeolitok esetében számos példa mutatkozik arra, hogy annak szerkezetét aktív fém nanorészecskékkel módosítják. Ilyenkor a zeolitot nagy felülete, pórusos szerkezete miatt csak a nanorészecske hordozójaként használják. De lehetséges az is, hogy a zeolit felületi savasságának hangolásával és katalitikusan aktív nanorészecskékkel un. bifunkciós katalizátorokat hoznak létre. Saját munkámban ez utóbbira tettem kísérletet titanátok és fémek alkalmazásával. A felület fém nanorészecskékkel történő módosítására két módszert alkalmaztam. Az egyikben impregnálással kívántam létrehozni ródiummal adalékolt titanát nanocsöveket és nanoszálakat, míg egy másik kísérletsorozatban gőzfázisból leválasztva fém kobalttal dekorált nanoszálak létrehozását tűztem ki célul.

Az ioncsere-tulajdonságuk kihasználásával kísérletet tettem a titanát nanocsövek vízlágyítási folyamatokban történő alkalmazására. Vizsgáltam a nanocsövek – a víz állandó keménységét okozó – Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionokkal szemben mutatott ioncsere-kapacitását, a folyamat kinetikai jellemzőit és a kimerített szerkezet regenerálhatóságát.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1 Felhasznált anyagok

A titanát nanocső és titanát nanoszál szintéziséhez felhasznált anyagok

- titán-dioxid (Univar AG)
- nátrium hidroxid, p.a. (molar chemicals)
- cc. sósav (Molar Chemicals)

A titanát nanocső és titanát nanoszál ioncseréje során felhasznált anyagok

- sósav (Molar Chemicals)
- lantán-nitrát (Sigma Aldrich)
- vas-szulfát (Sigma Aldrich)
- réz-szulfát (Molar Chemicals)
- kobalt-nitrát (Sigma Aldrich)

A titanát nanocső és titanát nanoszál felületi savas tulajdonságainak meghatározása

- piridin (Sigma Aldrich)
- ioncserélt TiONT és TiONW

A titanát nanocső és titanát nanoszál Rh-mal történő impregnálása során felhasznált anyagok

- ródium-klorid (Johnson Matthay)
- absz. etanol (Molar Chemicals)

A titanát nanoszálra történő kobalt deponálása során felhasznált anyagok

- dikobalt-oktakarbonil (Fluka Chemie AG)
- CO gáz (Messer)

A vízlágyítás során felhasznált anyagok

- DOWEX 50W kationcserélő gyanta
- etilén-diamin-tetraecetsav (EDTA) (Sigma Aldrich)
- magnézium-nitrát, p.a. (Reanal)
- kalcium-klorid, p.a. (Reanal)
- murexid indikátor (Reanal)
- eriokrómfekete T indikátor (Reanal)

4.2 Szintézisek, kísérletek

4.2.1 Titanát nanocsövek felületi savas tulajdonságainak módosítása

A felületi savas tulajdonságok módosítására a titanát nanoszerkezetek ioncseretulajdonságát aknáztuk ki. Protonált nanocsövek mellett ioncserével La-, Fe-, Co- és Cutartalmú mintákat állítottunk elő. Az ioncsere-folyamatához 1 g Na-formájú nanocsőből és az adott fémsó 0,1 M töménységű oldatából 200 mL szuszpenziót készítettünk, az ioncsere-reakciókat intenzív keverés mellett 24 órán át végeztük. A protonált mintákat 200 mL 0,1 M HCI-oldat alkalmazásával állítottuk elő. A reakcióidő letelte után a csöveket centrifugálás segítségével desztillált vízzel mostuk, majd 60 °C-on szárítószekrényben levegőn szárítottuk.

4.2.2 Titanát nanoszálak felületi savas tulajdonságainak módosítása

A titanát nanoszálak felületi savas tulajdonságainak módosítását a szálak protonálásával hajtottuk végre. A protonált mintát 200 mL 0,1 M HCl-oldat alkalmazásával állítottuk elő. 24 óra intenzív keverést követően a szuszpenziót centrifugálás segítségével desztillált vízzel mostuk, majd 60 °C-on szárítószekrényben levegőn szárítottuk.

4.2.3 Rh/TiONT és Rh/TiONW nanokompozit előállítása

72 órán át 0,1 M HCl-oldattal folyamatos szűrés mellett protonált nanocsöveket és nanoszálakat használva RhCl₃ oldatával 1 és 2,5 m/m%-os Rh-tartalmú nanokompozitokat állítottunk elő nedves impregnálás módszerével. Az impregnált mintákat 90 °C-on levegőn szárítottuk, majd végső kezelésként 200-300 °C-os kezelést alkalmaztunk hidrogén atmoszféra alatt. Minták sorozatát állítottuk elő a protonált szerkezetek és a Rh-tartalmú nanokompozitok hőkezelésével. 200-600 °C-ig 100 °C-os lépésekkel, a mintákat 1-1 órán át kezelve az egyes hőmérsékleti lépcsőkön. Karakterizálás céljából minden lépés után mintákat vettünk.

4.2.4 Co gőzfázisú depozíciója TiONW felületére

A titanát nanoszálak és gőzfázisú kobalt-karbonil reakcióját egy erre a célra tervezett és épített fluidizációs reaktorban végeztük. A reaktor két egymástól elválasztott

és vízköpeny segítségével egyedileg termosztálható vertikálisan elhelyezkedő kamrából áll. A kobaltforrást az alsó, míg a titanát nanoszálakat a felső kamrába helyeztük. A kísérletek során a kobalt-karbonil leválasztását megelőzően a protonált titanát nanoszálakat egy órán keresztül 500 °C-on N₂ atmoszférában kezeltük, illetve referenciaként anatáz szerkezetű konvencionális TiO₂-dal is elvégeztük a kísérletet. Kobaltforrásként kobalt-karbonilt (Co₂(CO)₈) használtunk, vivőgázként a karbonil bomlását gátló CO gázt. Az alsó, kobalt prekurzort tartalmazó kamrát 40 °C-ra, míg a titanát ágyat tartalmazó kamrát a szublimált kobalt-karbonil gőzfázisú kondenzációját megelőzendő 45 °C-ra temperáltuk. A 2 és 4 atom% Co-tartalomhoz szükséges reakcióidőt tapasztalati úton 2, illetve 4 órában határoztuk meg.

A kobalt-karbonil leválasztását követően annak hőbontása céljából az előállított szerkezeteket N₂ atmoszférában 10 °C perc⁻¹ fűtési sebesség mellett 330 °C-ra hevítettük. Az ily módon hőkezelt szerkezeteket az XPS készülék mintakamrájában O₂ majd H₂ atmoszférában 330 °C-on 60-60 percen át tovább kezeltük.

4.2.5 Vízlágyítás vizsgálata

Titanát nanocsövek ioncsere kapacitás meghatározása

A titanát nanocsövek vízlágyító tulajdonságainak megismeréséhez folyamatos üzemű ioncserélő berendezést használtuk. Referencia anyagként erősen savas kationcserélő gyantát, DOWEX 50W-t alkalmaztunk. Az ioncserélő ágy készítéséhez 12 g Na-formájú titanát nanocsövet használtunk. Az első mérés előtt az ágyat 4 L, 2,56 M koncentrációjú NaCl oldattal regeneráltuk, majd 1 L 0,05 M NaCl-oldattal öblítettük. Az oldatok betáplálási sebessége az előzetes vizsgálatok alapján meghatározva 1,6 Lh⁻¹ volt minden részfolyamat során.

Az alkalmazott lágyítandó művíz ~60 nk°-ú (0,01 M) volt, melyet CaCl₂ és MgNO₃ 1:1 arányú oldatából állítottunk elő. Az ioncsere-folyamat nyomon követése céljából a kezelt vízből 20 perces időközönként 100 cm³ mintát vettünk, amelynek összetételét kelatometriás titrálással határoztuk meg. A titrálás során, az első lépésben a mintához 2 cm³ 10 %-os NaOH-oldatot adtunk a Mg²⁺-ionok maszkírozásának érdekében, ekkor ugyanis a lúgos körülményeknek köszönhetően (pH=~12) rosszul

oldódó Mg(OH)₂ csapadék keletkezett. Az oldatot 0,1-0,2 g szilárd murexid indikátor adagolása után pirosból ibolyaszínig titráltuk EDTA (0,1 M, 0,01 M) merőoldatot alkalmazva, aminek a fogyásából számítható a Ca²⁺-ionok koncentrációja. A megtitrált oldatot 3 cm³ 20 %-os HCl-oldattal átsavanyítottuk, a murexid elbontásának érdekében, majd az elegyhez 6 cm³ 25 %-os NH₄OH-oldatot adtunk, majd 0,1-0,3 g eriokróm-fekete T indikátor mellett kék színállandóságig titráltunk. A két fogyáskülönbségből a Mg²⁺ koncentrációja számolható.

Az ionadszorpció kinetikájának vizsgálata

Az ioncsere kinetikájának megismerése céljából megvizsgáltuk külön a Ca^{2+} , külön a Mg^{2+} és együtt a két ion ioncsere-folyamatait. 3-3 g titanát nanocsövet szuszpendáltunk 600 mL 60 nk°-ú (0,01 M) Ca²⁺- és Mg^{2+} -ionokat együttesen, illetve 600 mL 60 nk°-ú (0,01 M) Ca²⁺- és Mg^{2+} -ionokat külön-külön tartalmazó művízben. A szuszpenziókat mágneses keverőn folyamatos, intenzív keverés mellett 164 órán át kevertettük. A vizsgálat elején többször, később napi egyszer 20 mL mintát vettünk. A mintát a szilárd és folyadék fázisok szétválasztásának érdekében centrifugáltuk. A szeparált oldatok 18 mL-es részleteit desztillált vízzel 100 mL-re hígítottuk, és a 0 pontban ismertetett módon meghatároztuk a Ca²⁺- és/vagy Mg²⁺-tartalmát.

4.3 Vizsgálati módszerek

4.3.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A titanát nanocsövek, nanoszálak szerkezetének, morfológiájának valamint a módosítási eljárások után azok felszínén keletkezett nanorészecskék vizsgálatának egyik leghatékonyabb módja a transzmissziós elektronmikroszkópia.

A TEM vizsgálatok során a minta egy igen kis vastagságú (legfeljebb néhányszor tíz nanométer) részletét vagyunk képesek vizsgálni. A mikroszkópban egy elektronforrás (katód) segítségével elektronnyalábot állítunk elő, amely nyalábot aztán gyorsítjuk és egy elektromágneses lencserendszer segítségével a mintára irányítjuk. Képalkotás során a minta anyagán áthaladó (transzmittált) elektronok egy fluoreszcens ernyőre, vagy egy CCD kamerára vetülnek. Nagyfelbontású üzemmódban e technológiával megfigyelhetők a kristályos minták anyagát felépítő kristálysíkok is (amennyiben azok a direktsugár tengelyével párhuzamosan orientáltak). A TEM kiegészítő anyagvizsgálati technológiája a kristályszerkezeti információkat nyújtó elektrondiffrakció (ED). ED vizsgálat során a kristályos minta kristálysíkjain diffraktált nyaláb által létrehozott mintázatot vizsgáljuk. A képen megjelenő koncentrikus körök átmérője (vagy pontok távolsága) arányos a mintában lévő rácssíktávolságokkal.

Az általunk előállított, módosított nanoszerkezeteket egy FEI TECNAI G2 20 X-Twin elektronmikroszkópokkal vizsgáltuk 200 kV gyorsítófeszültség alkalmazása mellett.

4.3.2 Energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS)

A minták elemi összetételét egy Hitachi S-4700 Type II hideg téremissziós pásztázó elektronmikroszkópra szerelt Röntec QX2 EDS detektor segítségével határoztuk meg 20 kV gyorsítófeszültséget alkalmazva. A mintáink vizsgálata során kapott spektrumok kiértékelésére Quantax 1.6 szoftvert használtunk. A módszer lényege, hogy mérjük egy elektronnyalábbal gerjesztett minta által kibocsátott röntgenfotonok energiáját és mennyiségét, így mind minőségi mind mennyiségi információkhoz jutunk a mintát építő elemeket illetően. Az EDS relatív pontossága 3 %, laterális és mélységi felbontása (kb. 0,5-3 μm) függ a vizsgált minta anyagi minőségétől és az alkalmazott gyorsítófeszültség nagyságától. Spektrumokat minden esetben több ponton rögzítettünk, a dolgozatban feltüntetett értékek e mérések átlagértékei.

4.3.3 Röntgendiffraktometria (XRD)

A titanát nanoszerkezetek kristályszerkezetéről röntgendiffrakciós vizsgálattal nyertünk információt. A röntgensugár hullámhossza nagyságrendileg megegyezik a kristályos anyagok rácsában mérhető síktávolságokkal, ezért a sugár és a kristályrács kölcsönhatásában a röntgensugár diffraktálódik. Azon kitüntetett beesési szögekben, amelyekben az adott rácssíktávolságra a Bragg-egyenlet teljesül, erősítő interferencia lép fel. Por minta esetén a minta forgatásával, kereshetjük e kitüntetett szögeket a különböző távolságú és orientáltságú rácssíkokat keresve.

A kristálysíkok rétegtávolságát a Bragg-egyenlettel határoztuk meg. A diffraktogramokat egy Rigaku Miniflex II típusú készülékkel vettük fel, Cu-K α

 $(\lambda=0,15418 \text{ nm})$ sugárzással. A méréseket a 2 Θ =5-60°, esetenként 2 Θ =5-80° tartományban végeztük el 0,5 vagy 1 fok/perc sebességgel.

4.3.4 Nitrogén adszorpciós vizsgálatok

A nanocső minták fajlagos felületét nitrogén adszorpciós vizsgálatokkal határoztuk meg, egy Quantachrome NOVA 3000 típusú gázszorpciós készülék használatával -196 °C-on adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A mintákat a mérés előtt 200 °C-on vákuumban 1 h-n keresztül kezeltük. A fajlagos felület kiszámítása (az adszorpciós izoterma 0,1-0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET módszer szerint történt. A pórusméret-eloszlást a BJH egyenlet alkalmazásával határoztuk meg

4.3.5 Termogravimetria (TG)

A vizsgált szerkezetek hőmérséklet-emelés hatására végbemenő tömegváltozását termogravimetria segítségével követhetjük. A mérés lényege, hogy a minta egy kis, ismert tömegű mennyiségét egy izolált térben lévő nagy pontosságú mérlegre helyezzük és mérjük a minta tömegének változását a hőmérséklet emelése közben. A tömegváltozásból következtetni tudunk pl. a minta felszínén adszorbeált vagy kristályvíz tartalmára, vagy a mintában különböző hőmérsékleten elbomló spécieszek jelenlétére is. A TG mérés hasznos kiegészítője a differenciális termikus analízis (DTA) technika, melynek alkalmazásakor a mintával együtt egy jól ismert, inert referencia anyagot (pl. Al₂O₃) is melegítünk és mindkét anyag hőmérséklete közötti különbség arra utal, hogy a mintában fázisátalakulás (pl. olvadás, átkristályosodás) vagy kémiai reakció megy végbe.

A méréseket Setaram Labsys gyártmányú berendezéssel végeztük a 25-700 °C hőmérséklettartományban 5 fok/perc hőmérsékleti rámpa alkalmazásával. A méréseket inert atmoszférában végeztük.

4.3.6 Raman spektroszkópia

Raman spektroszkópiás vizsgálatok során egy monokromatikus lézernyalábbal sugározzuk be a vizsgált, esetünkben por formában rendelkezésre álló anyagot. A beeső fotonok a minta egyes rezgéseivel kölcsönhatásba lépve rugalmatlan szórást szenvednek,
a szóródott fotonok energiája így megváltozik, az ebből adódó un. energiaeltolódást detektálva következtetni tudunk a minta rezgési módusaira. Raman spektroszkópia segítségével így információt nyerhetünk a mintában lévő kémiai kötések minőségéről, illetve követhetők a kristályos anyagokban bekövetkező kristályszerkezeti változások is. Méréseinket egy 532 nm hullámhosszú lézerforrással felszerelt Thermo Scientific DXR Raman mikroszkóppal végeztük, 100-1000 cm⁻¹ hullámszám tartományban, 4 cm⁻¹-es spektrális felbontás mellett.

4.3.7 Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az infravörös spektroszkópia az anyag szimmetria-megfontolások szerint IR aktív rezgési átmeneteinek vizsgálatára szolgáló módszer. A mintát széles, folyamatos spektrumú infravörös fénnyel megvilágítjuk, majd az átengedett (transzmittált) vagy visszavert (reflektált) fény spektrumát mérjük. A spektrumából azok a hullámhosszúságú komponensek fognak hiányozni, amelyek energiája megegyezik a mintában lévő rezgési átmenetek gerjesztéséhez szükséges energiával. A módszer segítségével információt nyerhetünk a mintában lévő kémiai kötések és funkciós csoportok minőségéről illetve mennyiségéről.

A transzmissziós méréseket Bruker Vertex 70 és Mattson Genesis műszerek segítségével végeztük, a diffúz reflexiós FTIR (DRIFT) spektrumokat pedig egy Agilent CARY-670 spektrométer használatával mértük különböző hullámszám tartományokban, 16-256 spektrum átlagolásával, 1-4 cm⁻¹ spektrális felbontással; referenciaanyagként KBr-t használtunk.

In situ piridin adszorpciós mérések menete:

A piridin adszorpciós *in situ* méréseket egy termosztálható, és szabályozható atmoszférájú reakciócellában hajtottuk végre. Az ioncserélt nanocsövekből és nanoszálakból 13 mm átmérőjű, kb. 7-9 mg tömegű önhordó pasztillákat készítettünk. A KBr referenciaspektrum rögzítését követően a mérés menete a következő:

- 1. pasztilla behelyezése
- 2. előkezelés: 200 °C, 1 órán át vákuumban
- 3. hűtés 50 °C-ra, titanát pasztilla spektrumának rögzítése \rightarrow 1. sp.

- piridin injektálás a cella térfogatára számított 13,3 kPa nyomásnak megfelelő térfogatú piridin
- 5. adszorpciós szakasz, 30 perc
- evakuáció, vákuum alkalmazása a piridinfelesleg eltávolítására, majd a felszínen kötött piridin spektrumának rögzítése → 2. sp.
- 7. deszorpciós szakasz, 10 °Cperc⁻¹-es fűtési sebességgel 50 °C-os lépésközökkel 30 perces hőntartásokkal, 200 °C-ig fűtjük a cellát vákuum folyamatos alkalmazásával, minden lépcsőn spektrumot rögzítünk →3-5. sp.

A dolgozatban szereplő spektrumok különbségi spektrumok, melyeket az adott hőmérsékleten rögzített spektrum és az 1. sp különbségeként állítottunk elő.

4.3.8 Hőmérséklet programozott reakció spektroszkópia (TPRS)

TPRS vizsgálatok során a minta kis részletét annak tömegváltozását is monitorozva hevítjük, miközben a mintából távozó légnemű termékeket egy tömegspektrométerbe vezetjük. A mérésekhez egy Netzsch STA 490 PC típusú TG-hez kapcsolt Pfeiffer QMS 200 típusú tömegspektrométert használtunk. A mintákat szobahőmérsékletről 600 °C-ig történő hevítéssel vizsgáltuk 40 mLperc⁻¹ áramlási sebességű He atmoszférában.

4.3.9 Diffúz reflexiós spektrofotometria (DRS)

A kísérleti berendezésünk egy OceanOptics USB-4000-es spektrométerből és egy DH-2000-BAL típusú deutérium-halogén fényforrásból áll; méréseink során a SpectraSuite adatfeldolgozó szoftvert használtuk. A méréseket BaSO₄ standard referenciaminta használatával végeztük.

Diffúz reflexiós spektrum segítségével meghatározható a vizsgált anyag tiltottsávszélessége. A reflexiós spektrum energia tengelyét (*x*) hullámhosszról hv(eV) egységekre átszámoljuk $hv=hc/\lambda$ szerint, az y tengely mért reflektancia értékeit pedig Kubelka-Munk egyenlettel számítjuk át a következő összefüggéssel:

$$F(R_{\infty}) = \frac{\left(1 - R_{\infty}\right)^2}{2R_{\infty}}$$

majd hv függvényében ábrázoljuk az $[F(R_{\infty}) hv]^{1/2}$ függvényt. A tiltottsávszélességét az így kapott függvényre illesztett egyenes x tengelyre történő extrapolálásával kapjuk meg y=0 pontban eV egységekben.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1 Egydimenziós titanát nanoszerkezetek felületi savas tulajdonságainak vizsgálata és módosítása

Heterogén katalitikus reakciók során az alkalmazott szilárd fázisú katalizátor egyik legfontosabb tulajdonsága a felület minősége, ezen belül is a felületen lévő savas vagy bázikus csoportok jelenléte. A felületi savas tulajdonságokért a Lewis és Brönsted savcentrumok felelősek – azok mennyisége, erőssége, és egymáshoz viszonyított aránya határozza meg a katalizátor viselkedését az egyes reakciók során. A felületi savas tulajdonságok módosítását a titanát szerkezetek ioncseréjével hajtottuk végre, amely módszer zeolitok esetében már régóta széles körben alkalmazott eljárás [61].

5.1.1 Titanát nanoszálak felületi savas tulajdonságainak vizsgálata és módosítása

Noha a titanát nanocsövek szerkezete katalízis szempontjából jóval ígéretesebb, mint a jóval kisebb fajlagos felületű és tömör szerkezetű nanoszálak felépítése, praktikus szempontok miatt a felület savasságának meghatározására irányuló kísérleteinket mégis a titanát nanoszálak vizsgálatával kezdtük.

A felületen lévő savcentrumok vizsgálatára jól bevált módszer a piridin, mint bázikus próbamolekula adszorpciójának vizsgálata. A piridin a gyűrűben lévő nitrogén nemkötő elektronpárjával képes telítetlen elektronhéjjal rendelkező atomokkal, Lewis savcentrumokkal koordinatív kötést létesíteni, ugyanakkor képes a felület Brönsted savcentrumaival piridínium-iont képezni. Az, hogy milyen módon kötődik a piridin a felszínhez, FTIR mérésekkel követhető. A felületi savcentrumokhoz kötött piridin jellemző elnyelési sávjai az 1400-1650 cm⁻¹ hullámszám tartományban jelennek meg a spektrumon: ~1445, ~1575 és ~1606 cm⁻¹ hullámszámoknál lévő elnyelési sávok a Lewis savcentrumokon kötött piridin bizonyítékai, melyeket rendre L1, L2, L3-ként jelölünk. Az ~1490 cm⁻¹ hullámszámnál látható csúcs a Lewis és Brönsted savcentrumokra egyaránt jellemző (Br+L) kombinációs sáv, míg az ~1540 és ~1635 cm⁻¹ hullámszámoknál látható (Br1 és Br2) sávok a Brönsted savcentrumokon kötött piridin jellemzői. Az 1591 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő (H) csúcs gyenge H-kötéssel kötött piridin jelenlétének bizonyítéka [62-65]. Kísérleteinkben a titanát nanoszál nyers Na-formájú (NaTiONW) és annak protonált H-formájú változatát (HTiONW) vizsgáltuk, az előállított különbségi spektrumokat az 5.1. ábra mutatja.



5.1. ábra A Na- és H-formájú titanát nanoszál in situ piridin adszorpciós FTIR spektrumai

A Na-formájú titanát nanoszál *in situ* piridin adszorpciós FTIR spektrumán 1444 (L1), 1480 (Br+L), 1575 (L2), 1590 (H) és 1606 cm⁻¹ (L3) hullámszámoknál jelennek meg elnyelési sávok, amelyek azt mutatják, hogy a piridin csak gyenge Lewis savcentrumokon keresztül, illetve H-kötéssel kapcsolódik a NaTiONW-hoz. A HTiONW spektrumán ezzel szemben széles elnyelési sáv látszik Br1 pozícióban, e mellett megfigyelhető a Br2 csúcs is. Protonálást követően a szál vázának negatív töltését Na⁺⁻ ionok helyett H⁺-ionok kompenzálják, amelyek Brönsted savcentrumként viselkedve a piridinnel piridínium-ion alakítására képesek. További lényeges különbség, hogy a savas kezeléssel nemcsak Brönsted, de új Lewis savcentrumokat is létrehoztunk, amit az L3 csúcs nagy intenzitása mutat. E Lewis savcentrumok erősebbek, mint a Na-forma esetében, ezt az L1 csúcs kis mértékű balra tolódásából láthatjuk. A NaTiONW esetében a Na⁺-, ez esetben viszont vélhetőleg Ti⁴⁺-ionok viselkednek Lewis centrumként.

5.1.2 Titanát nanocsövek felületi savas tulajdonságainak vizsgálata és módosítása

Miután láttuk, hogy a felületi savas tulajdonságok a titanát nanoszálak esetében az ioncsere módszerével hangolhatók, ezért részletesebb vizsgálatokat folytattunk katalitikus szempontból ígéretesebb nanocsövekkel. Kísérleteinkben megvizsgáltuk az ioncsere szerkezetre gyakorolt hatását, majd ezt követően *in situ* piridin adszorpciós méréseket folytattunk. Az eltérő savas tulajdonságok magyarázatára a módosított szerkezetek sajátságaiban próbáltunk magyarázatot találni.

Ioncsere szerkezetre gyakorolt hatásának vizsgálata

Az ioncserélt mintákat Raman-spektroszkópiás mérésekkel vizsgáltuk. A titanátok Raman spektrumán 4 intenzív sáv jelenik meg, melyek közül a 450 cm⁻¹-es és 660 cm⁻¹- es sávot a TiO₆ oktaéderek Ti-O-Ti vázrezgése okozza. A 278 cm⁻¹-es sáv a Ti-O-Mⁿ⁺ rezgés eredményezi, ahol Mⁿ⁺ ioncsere-pozícióban lévő kation. A 905 cm⁻¹-es sáv a négyszeresen koordinált Ti-O kötéshez rendelhető és magába foglalja a nemkötő oxigén atomokat is, amelyeket Mⁿ⁺ kation koordinál [27, 66]. A 5.2. ábra mutatja az ioncserélt titanát nanocsövek Raman-spektrumait. Az ioncsere lejátszódását az Mⁿ⁺-hoz köthető 278 és 905 cm⁻¹-nél lévő sávok eltolódása bizonyítja.



5.2. ábra Ioncserélt titanát nanocsövek Raman spektrumai; piros szaggatott vonalak a titanát fázis, míg a kék pontvonalak az anatáz jellemző csúcsait jelölik (a nyilak az egyes csúcsok eltolódásainak irányát mutatják)

Ahogyan az a spektrumokon látható, az érintett csúcsok minden esetben eltolódtak. A 905 cm⁻¹-es csúcs a protonált és a rézzel ioncserélt minta esetében kék, míg a La³⁺-, Fe²⁺- és Co²⁺-ionokkal módosított minták esetében vörös eltolódást szenvedett. A 278 cm⁻¹-es csúcs követi az előző megállapításokat, de azokon felül a protonált, illetve rézzel cserélt minta esetében e csúcs felhasad, ami legalább két különböző erősségű felületi csoport együttes jelenlétét mutatja. A 450 és 660 cm⁻¹-es csúcsokat vizsgálva azt látjuk, hogy két minta, a Co²⁺- és a Fe²⁺-ionokkal cseréltek esetében a titanát vázhoz tartozó csúcsok is eltolódtak. Ez azt jelzi, hogy a módosító ion lokálisan torzítja a titanát vázát, vagy beépül abba. Fe³⁺ esetében már megfigyelték, hogy a vas-ionok képesek helyettesíteni a titán-ionokat a TiO₆ oktaéderekben [66]. Az 5.2. ábra kék pontvonalakkal jelöli az anatáz jellemző sávjait, amelyek kis intenzitással már a kiindulási állapot spektrumán is megtalálhatók. A rézzel és lantánnal módosított nanocsövekben azonban ezek intenzitása jelentősen megnő, ami azt sugallja, hogy fázisátalakulás történt ezen mintákban.

A beépült fém mennyiségének meghatározását EDS vizsgálatokkal végeztük el, ahol mértük a Ti, Na és a módosító ion egymáshoz viszonyított, relatív koncentrációját. A mérési adatokat atomszázalékos egységekben az 5.1. táblázat tartalmazza.

	CoTiONT	CuTiONT	FeTiONT	LaTiONT	HTiONT	
Nátrium	2,2	1,9	0,4	2,6	0	
Titán	80,5	79,7	80,6	85,1	100	
módosító ion	17,3	18,4	19,0	12,3	n.a.	

5.1. táblázat Az ioncserélt minták relatív összetétele atom%-ban

A protonált mintáknál a H mennyiségére az EDS méréstechnikai természetéből fakadóan csak a Na hiányából tudunk következtetni, itt feltételezhetjük, hogy a H⁺/Na⁺ ioncsere teljesen végbement, az átmeneti fémekkel módosított nanocsövek szerkezete azonban minden esetben tartalmazott még Na⁺-ionokat. A kétértékű ionok titánhoz viszonyított aránya megközelítőleg azonos, míg a háromértékű La aránya a töltések értékének különbségéből fakadóan kisebb.

Az ioncserét követően kristályszerkezeti vizsgálatokat végeztünk, melyek eredményeit az 5.3. ábra mutatja. Az röntgendiffraktogramjain alapvetően nincs nagy eltérés, a réteges szerkezetre jellemző $2\Theta \approx 10^{\circ}$ reflexió minden minta esetében nagy

intenzitással jelentkezik. A szerkezetbe vitt módosító ionok eltérő effektív mérete miatt azonban e reflexió eredeti pozíciójából elmozdult, kivéve a FeTiONT esetében, ahol annak a kiszélesedését tapasztaljuk. A reflexió maximum értéke a H-, La- és Co-ionokkal módosított minták esetében kb. 0,3°-al, míg a Cu esetében ~1°-al a nagyobb szögek (kisebb rétegtávolságok) irányába csúszott el.



5.3. ábra Az ioncserélt titanát nanocsövek röntgendiffraktogramjai

Érdekes megfigyelés, hogy pusztán az ioncsere hatására egyaránt intenzívebbé válik a titanát szerkezetre jellemző $2\Theta=24,3^{\circ}$ (110) reflexió, illetve az anatáz legintenzívebb, (010) síkra jellemző reflexiója is 25,3 foknál. Figyelembe véve a Raman spektrometriás eredményeket, illetve azt a tényt, hogy a csöves titanát szerkezet egy metastabil állapot, feltételezhetjük, hogy rácsot feszítő ionok hatására a rács egyes részleteiben szigetszerűen jelentkezik a titanát \rightarrow anatáz fázisátmenet.

A minták fajlagos felületét és porozitását N₂ adszorpciós mérésekkel vizsgáltuk, a mérési eredményeket az 5.2. táblázat foglalja össze. A táblázat adatai szerint minden esetben nőtt a fajlagos felület, legnagyobb értéket a protonált mintánál tapasztaltunk, az átlagos pórusméret megközelítőleg minden esetben azonos. A teljes pórustérfogat számottevően csak a vassal és hidrogénnel ioncserélt mintáknál változott, mindkét esetben nőtt, a Fe-forma esetében 0,46 cm³ g⁻¹, a H-forma esetében 0,5 cm³g⁻¹ értékre.

5.2. táblázat Az ioncserélt TiONT N2 adszorpciós mérések eredményei					
Minto	Fajlagos felület	Teljes pórus térfogat	Átlagos pórusméret		
Iviinta	$(m^2 g^{-1})$	$(cm^3 g^{-1})$	(nm)		
NaTiONT	140	0,39	3,6		
CoTiONT	164	0,38	3,6		
LaTiONT	169	0,38	3,6		
CuTiONT	180	0,39	3,6		
FeTiONT	196	0,46	3,6		
HTiONT	221	0,50	3,4		

Végezetül megvizsgáltuk az ioncserélt szerkezetek morfológiáját. Az 5.4. ábra a mintákról készült TEM felvételeket mutatja. A felvételeken jól látható, hogy az ioncserélt csövek jellemzően megőrzik kiindulási, csöves morfológiájukat. A csövek falai a La-, Cu- és Co-ionokkal cserélt minták esetében épek, míg a protonált és a vassal cserélt mintáknál a csövek fala "csipkézett", amit a nagyobb nagyítású beszúrt kép szemléltet. E csipkézettség okozhatja a N₂ adszorpciós méréseknél tapasztalt nagyobb fajlagos felületet.



5.4. ábra Az ioncserélt titanát nanocsövek TEM felvételei

A felületi savas tulajdonságok vizsgálata

Az ioncserélt titanát nanocsövek 50 °C-on mért *in situ* piridin adszorpciós spektrumait az 5.5. ábra szemlélteti.

A titanát nanoszálak esetében már ismertetett módon a spektrumokon megjelenő ~1445, ~1575 és ~1606 cm⁻¹ hullámszámoknál lévő elnyelési sávok a Lewis savcentrumokon kötött piridin bizonyítékai, melyeket rendre L1, L2, L3-ként jelölünk. Az ~1490 cm⁻¹ hullámszámnál látható csúcs a Lewis és Brönsted savcentrumokra egyaránt jellemző (Br+L) kombinációs sáv, míg az ~1540 és ~1635 cm⁻¹ hullámszámoknál látható (Br1 és Br2) sávok a Brönsted savcentrumokon kötött piridin jellemzői, az 1591 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő (H) csúcs gyenge H-kötéssel kötött piridin jelenlétének bizonyítéka [62-65].



5.5. ábra Ioncserélt titanát nanocsövek 50 °C-on rögzített *in situ* piridin adszorpciós spektrumai

A Na-formájú minta spektrumán az L1 és a H csúcs jelenik meg intenzíven, az L1 csúcs pontos pozíciója 1440 cm⁻¹, ami gyenge Lewis savcentrum jelenlétét mutatja. A spektrumon látható még Br+L csúcs is, de a Br1 és Br2 csúcs hiányából arra következtethetünk, hogy Brönsted savcentrumok a Na-formán, ahogy a szálak esetében, úgy a nanocsövek esetében sem találhatók meg.

A protonált minta ezzel szemben rendelkezik mind Lewis, mind Brönsted savcentrumokkal. A vizsgált minták közül e mintánál a legintenzívebb az 1540 cm⁻¹ hullámszámnál látható piridínium-ion okozta széles elnyelés, valamint itt a legnagyobb az 1488 cm⁻¹-nél jelentkező Br+L csúcs aránya az 1445 cm⁻¹-nél lévő L1 csúcshoz viszonyítva.

A Co²⁺-, Cu²⁺- és Fe²⁺-ionokkal cserélt minták spektrumai hasonlóak: Lewis savas centrumok jeleit egyértelműen felfedezhetjük intenzíven jelentkező L1 és L3 csúcsokkal, valamint megfigyelhető a Br1 és Br2 csúcsok jelenléte is, igaz kisebb intenzitással, mint az a HTiONT esetében. Ezzel párhuzamosan a közös Br+L csúcs intenzitásaránya is kisebb az L1-hez viszonyítva. Brönsted savcentrumként ez esetekben a becserélt átmenetifém-ionok viselkednek, ugyanis víz jelenlétében Lewis savcentrumok mutathatnak Brönsted savas tulajdonságot [65, 67, 68]. Az L1 csúcs balra tolódása (1446 cm⁻¹ értékre) mindhárom minta esetében megfigyelhető, ami erősebb savcentrumokat jelent. Továbbá az L1 csúcs a Cu2+- és Co2+-ionokkal módosított minták esetében 1446 és 1440 cm⁻¹-es csúcsmaximumokkal felhasadt, így két különböző erősségű Lewis savcentrum együttes jelenléte figyelhető meg. Ennek oka vélhetően a nem teljes ioncsere. Korábban pl. rézzel ioncserélt NaX zeolitok esetében már tapasztalták e jelenséget, ahol a gyenge centrumként a Na⁺-ionokat, míg erősebbként a rezet azonosították [69]. Ezt a feltételezést erősíti, hogy az EDS mérések alapján a Na⁺-ionok aránya e két mintában viszonylag nagy, ~2 at%, ami jóval nagyobb mint a vassal és protonokkal ioncserélt minták esetében, ahol e csúcsfelhasadás nem tapasztalható (5.1. táblázat).

A LaTiONT különbségi FTIR spektrumain a Brönsted savas tulajdonságokat szintén megfigyelhetjük, valamint az L1 csúcs maximuma 1443 cm⁻¹ hullámszámnál van, ami erősebb Lewis centrumokat jelent mint az Na-forma esetében, de gyengébbeket mint az átmeneti fémekkel cserélt mintákban [64]. Az EDS mérések e minta esetében is nagyobb Na jelenlétet mutatnak, az L1 csúcs ez esetben azonban nem hasad fel. Ennek az az oka, hogy a La és a Na közel azonos erősségű savcentrumot alkot, így felhasadás nem, csak átlapolódás látható. A LaTiONT spektruma azonban az átmeneti fémekkel módosított mintáktól eltérő sajátságokat is mutat: 1599 cm⁻¹-nél csúcs jelenik meg. Ez az elnyelés megfigyelhető még a CuTiONW minta spektrumán az L3 csúcs szenvedhet ilyen mértékű eltolódást, ezért feltételezhetően Lewis savcentrumoktól származik ennek az elnyelési sávnak a megjelenése, az eltolódás iránya gyengébb savcentrumokra utal [70]. Raman méréseinkre alapozva feltételezzük, hogy az 1599 cm⁻¹ csúcs az anatáz szerkezethez köthető spécieszek (Ti⁴⁺) megjelenésével magyarázható. A Raman vizsgálatok szerint lantánnal és rézzel ioncserélt minták esetében a legintenzívebbek és

legélesebbek az anatáz Raman csúcsai, de ezt az eredményt anatázzal kapcsolatos piridin adszorpciós irodalmi adatokkal összevetve nem tudjuk alátámasztani.

A savcentrumok erősségéről az adszorpciót követő hevítéssel és az az által indukált piridin deszorpció követésével nyerhetünk még részletesebb információt. A csúcsok intenzitásának csökkenése arányos a deszorbeált piridin mennyiségével. Minél erősebb egy savcentrum, annál kisebb lesz a hozzá kapcsolódó csúcs intenzitásának a csökkenése. A különböző hőmérsékleteken deszorbeáltatott minták FTIR spektrumait az 5.6. ábra mutatja.

A termikus deszorpciót követően a Brönsted savcentrumok vizsgálata során megállapíthatjuk, hogy azok minden minta esetében még 200 °C hőmérsékleten is stabilak, Brönsted savcentrumon kötött piridin mennyisége egyik minta esetében sem csökken.

Általánosan minden mintára igaz továbbá, hogy a Lewis savcentrumokon koordinált piridin okozta elnyelések intenzitásai a hőmérséklet emelésével folyamatosan csökkennek. Ezek legnagyobb mértékben a gyenge Lewis savcentrumokat hordozó Naés La-forma esetében csökkentek (kb. negyedére), a legkisebb mértékű piridin deszorpció a CoTiONT esetében tapasztalható. A Cu-forma spektrumán a gyenge Lewis centrumokon 50 °C-on kötött piridin által okozott elnyelés (1440 cm⁻¹) a 100 °C-on rögzített spektrumokon már nem látszik, viszont az erősen kötött piridin 1446 cm⁻¹ hullámszámnál lévő csúcsa csak csekély mértékben csökkent. A hasonló sajátságokat mutató CoTiONT esetében a gyengébb savcentrumhoz köthető váll azonban még megtalálható a 100 °C-on rögzített spektrumon.



5.6. ábra Különböző hőmérsékleteken kezelt piridin adszorbeált titanát nanocsövek *in situ* FTIR spektrumai; fekete: 50 °C, piros: 100 °C, kék: 150 °C és magenta: 200 °C-on rögzített spektrumok

A savcentrumok mennyiségi meghatározására a FTIR mérések alapján nem volt lehetőségünk. Mennyiségi meghatározás másik útja lehet NH₃-TPD mérések elvégzése. Esetünkben azonban ez sem alkalmazható, mivel 200 °C fölötti hőmérsékleteken még köt piridint a szerkezet. Efölé a hőmérséklet fölé hevítve a csöveket azonban újabb vízvesztéssel kell számolnunk, ami a TPD mérés kiértékelését lehetetlenné teszi, hiszen 200 °C-nál magasabb hőmérsékleten a víz és a piridin szimultán távozna a rendszerből.

A piridin adszorpciós kísérletek alapján, a savcentrumok jellegét illetően, a csekély Lewis savasságot mutató nanocsövek mellett, ioncserével sikerrel állítottunk elő különböző felületi savas tulajdonságokat mutató szerkezeteket. A különböző ioncserélt minták felületi savasságát az 5.3. táblázat foglalja össze.

- 3.3. tablazat A modositoti titanat nanoesovek ieruren savas tulajuonsagar				
módosító ion	savcentrum minősége			
	gyenge Lewis	erős Lewis	Brönsted	
Na ⁺	Х			
H^+		Х	Х	
Fe ²⁺		Х	Х	
La ³⁺	Х		Х	
Cu^{2+}	Х	Х	Х	
Co^{2+}	Х	Х	Х	

5.3. táblázat A módosított titanát nanocsövek felületi savas tulaidonságai

5.2 Ródiummal módosított egydimenziós titanát nanoszerkezetek előállítása és hőstabilitásának vizsgálata

Az előző fejezetben bemutattunk egy lehetséges módszert a titanát nanocsó és titanát nanoszál felületi módosítására, amellyel különböző minőségű savas helyeket tudunk kialakítani titanátok felületén, ezen keresztül képesek vagyunk a savas tulajdonságokat finomhangolni. Napjainkban azonban nagy figyelem irányul az un. bifunkciós katalizátorok felé, amelyekben a hordozóként használt anyag felületén nemcsak az előző fejezetekben bemutatott savas centrumok, de katalitikusan aktív fém nanorészecskék is egyaránt megtalálhatók. A fém nanorészecskékkel katalizált reakciókat általában segíti, ha a hordozó felületén rendelkezik aktív savas centrumokkal [71, 72]. A bifunkciós katalizátorok területén napjaink népszerű témája, a különböző tulajdonságú aktív helyek térbeni elhelyezkedésének pontos hangolása, amivel az enzimek működése utánozható, oly módon, hogy egy reaktáns, vagy köztitermék egy időben egyszerre reagál a különböző aktív helyekkel [73].

A fém nanorészecskék létrehozására mi a Rh-ot választottuk, mivel széles körben alkalmazott katalizátorfém szerves kémiai reakciókban, valamint olcsóbb, mint nemesfém vetélytársai [74-76]. Ebben a fejezetben bemutatásra kerülnek a ródium nanorészecskékkel dekorált titanát hordozós nanokompozitok, illetve megvizsgáljuk azok hőstabilitását. A módosított titanát nanoszerkezeteket a 4.2.3 fejezetben leírtak szerint, impregnálással állítottuk elő. Megvizsgáljuk, hogy a ródium adagolása milyen hatással van a titanátok szerkezetére, illetve befolyásolja-e azok fázisátalakulásait, és ha igen, hogyan. Korábbi vizsgálatainkból tudjuk, hogy a protonált titanát szerkezetek levegőn történő hőkezelés következtében kb. 600 °C hőmérsékleten az anatáz (TiO₂) kristályszerkezetét veszik föl. A szálak morfológiája hőkezelés során nem szenved változást, a csövek azonban összetöredeznek, elvesztik csöves szerkezetüket, amorf nanorészecskék és nanorudacskák keletkeznek.

Az 5.7. ábra szemlélteti a protonált és ródiummal impregnált 100 °C-os lépésközökkel hőkezelt titanát nanocső és titanát nanoszál Raman spektrumait a referenciaként használt anatáz TiO₂ spektrumai mellett. Az 5.7. ábra A és B része mutatja a protonált nanocsövek és nanoszálak spektrumait, amelyeken a korábbi irodalmi adatokkal megegyezően a 400-1000 cm⁻¹ hullámszám tartományban találjuk a Ti-O-Ti nyújtó rezgéseihez köthető csúcsokat [17, 77].



5.7. ábra A) protonált és C) Rh-mal adalékolt titanát nanocső, valamint B) protonált és D) Rh-mal adalékolt titanát nanoszál Raman spektrumainak alakulása a hőkezelés során anatáz referenciaspektrumokkal

A spektrumok elemzése során arra a megállapításra juthatunk, hogy a trititanát szerkezetét kb. 300 °C-ig megőrzi, majd a hőmérséklet további emelésével megkezdődik az anatázzá történő átkristályosodás. A kristályszerkezet változása 600 °C-hoz érve teljesen végbemegy. Ezen megállapítást a hőkezelt szerkezetek és referenciaként használt anatáz TiO₂ Raman spektrumainak egyezése támaszt alá: a 393, 514 és 636 cm⁻¹ hullámszámnál lévő csúcsok az anatáz B_{1g}, A_{1g} és E_{2g} rezgési módjaihoz tartoznak. Az E_{2g} csúcsok evolúciójában azonban különbség is megfigyelhető a titanát nanocső és titanát nanoszál Raman spektrumain. Nanocsövek esetében e rezgési mód pozíciója 300 °C-nál nagyobb hőmérsékleteken megegyezik az anatáznál is mérhető 636 cm⁻¹-el. A

titanát nanoszál esetében azonban ez a csúcs 300 °C-on 648 cm⁻¹-nél figyelhető meg, majd a hőmérséklet emelésével folyamatosan csúszik a kisebb hullámszámok irányába és csak 600 °C-on éri el a 636 cm⁻¹ hullámszámot. Az E_{2g} mód pozíciójában bekövetkező eltolódást korábban már nanokristályos anatáz Raman vizsgálatai során is megfigyeltek, e jelenséget a kristályhibák és a nem sztöchiometrikus összetétel okozza [78, 79]. A csúcs "viselkedésében" tapasztalható nanocsövek és nanoszálak közötti különbség így abból adódhat, hogy a trititanátból rácshibáktól mentes anatázzá történő átkristályosodás a vékonyfalú, üreges nanocsövekben sokkal könnyebben végbemegy, mint az a sokkal vastagabb, tömör szerkezetű nanoszálakban.

A ródiummal adalékolt titanát nanoszerkezetek Raman vizsgálatai szerint a hőkezelés hatására bekövetkező átkristályosodás a csövek és szálak esetében különböző fázisok kialakulásához vezet. A titanát nanocső esetében a protonált mintánál mért spektrumokkal azonos lefutású görbéket kaptunk, amelyeken a hőkezelés végeztével jól megfigyelhetők a 393, 514 és 636 cm⁻¹ hullámszámnál jelentkező anatázra jellemző csúcsok (5.7. ábra C).

A nanoszálak spektrumain azonban ezen csúcsok nem láthatók, itt szélesen átlapolt csúcsokat figyelhetünk meg 412 cm⁻¹ körül 364 cm⁻¹-nél lévő vállal, valamint egy-egy széles csúcsot 644 és 854 cm⁻¹ hullámszámoknál. Hasonló spektrumokat Wang és munkatársai kaptak β -TiO₂ Raman spektroszkópiás vizsgálataik során [80].

A Raman spektrometriás mérésekből tehát megállapíthatjuk, hogy az alkalmazott hőkezelési program a ródiummal módosított titanát nanocső és titanát nanoszál esetében különböző termékhez vezet: amíg a cső a fázisátalakulás során a protonált titanát nanocsőhöz hasonlóan anatáz, addig a szál ettől eltérő módon β -TiO₂-ra jellemző szerkezetet ölt.

A hőkezelés hatására bekövetkező kristályszerkezeti változások követésére XRD vizsgálatokat is végeztünk a nyers, a protonált és a ródiummal adalékolt szerkezeteken, melyek eredményei alátámasztják a Raman mérések alapján tett megállapításainkat. A nanocsövek protonálását és hőkezeléseit követő XRD mérések eredményeit az 5.8. ábra A része mutatja. A protonált minta diffraktogramján látható, hogy a nanocsövek kristályossága csökken, a réteges szerkezet jellemző reflexiójának intenzitása 2Θ =~10°

erősen csökken, ami a réteges szerkezet degradálódására utal. Ezzel párhuzamosan megindul az anatázzá történő átkristályosodás is. A hőkezelési programot ez esetben is 100 °C-os lépésközökkel hajtottuk végre egészen 600 °C-ig. A hőkezelt minták XRD diffraktogramjain az látható, hogy 400 °C alatti hőmérsékleteken nem történik jelentős változás, az anatáz fázis karakterisztikus csúcsai csak az annál magasabb hőmérsékletű kezelés hatására válnak egyre intenzívebbé. Elérve a 600 °C-t már jól definiáltan az anatáz jellemző reflexiói láthatók a diffraktogramon: 25,3°, 37,8°, 48,1°, 53,9°, 55,1° és 62,4° 2Θ szögeknél, sorrendben (101), (004), (200), (105), (211) és (204) Miller indexű síkok reflexióival.



5.8. ábra A) a Na-, H-formájú TiONT és a 200-600 C° hőmérsékleteken kezelt HTiONT és B) a Na-, H-formájú TiONW és a 200-600 C° hőmérsékleteken kezelt HTiONW röntgendiffraktogramjai

Ahogyan az irodalmi bevezetőben már tárgyaltuk, a nyers, Na-formájú szálak röntgen mintázata nehezen azonosítható, feltehetőleg több fázis együttesen van jelen (5.8. ábra B). A protonálás során a titanát jellemző reflexióinak intenzitása csökken, az intenzív savas kezelés már kristályossági fok csökkenéssel jár. A ~10° 2 Θ -nál lévő reflexió nem tűnik el, a réteges szerkezet továbbra is megmarad. Megállapítható továbbá, hogy a hőkezelés hatására az átkristályosodás folyamatos. A 200 és 300 °C-on hőkezelt minták XRD mintázata szerint a szálak először elveszítik réteges szerkezetüket, a 2 Θ =~10° értéknél lévő reflexió eltűnik, és kis kristályossággal anatáz fázisra jellemző diffrakciók jelennek meg ~25 és ~48 foknál. A hőmérséklet további emelésével az anatáz diffraktogramjára jellemző 2 Θ értékeknél lévő reflexiók egyre dominánsabbá válnak mire a 600 °C-on történt hőkezelés eredményeképpen már egyértelműen az anatáz fázis azonosítható, valamint kis intenzitással a β -TiO₂ fázis reflexiói is fellelhetők a kb. 28-30°

és 42-45° 2Θ tartományban.

A Rh-mal adalékolt hőkezelt minták röntgendiffraktogramjait mutatja az 5.9. ábra. A Rh kis mennyisége és a részecskék kis mérete miatt az XRD felvételeken egyik esetben sem látjuk a Rh fázisra jellemző reflexiókat. A nanocsövek esetében a kristályszerkezeti változások a Rh-mal adalékolt csövek esetében is az anatáz fázis kialakulásához vezetnek, amely reflexiói 400 °C-on már megjelennek.



5.9. ábra A Rh-mal adalékolt hőkezelt A) nanocsövek és B) nanoszálak röntgendiffraktogramjai

A Rh-mal adalékolt titanát nanoszálak a hőkezelés okozta fázisátalakulás során, ahogyan azt a Raman vizsgálatok is mutatták, egyértelműen a β -TiO₂ kristályszerkezetét veszik fel; a reflexiók evolúciója a 600 °C eléréséig folyamatos. A vonatkozó Miller indexek a következők: 15,4°, 24,9°, 28,6°, 29,4°, 43,5°, 48,5°, 53,3°, 58,3°, 61,7°, 68,2°, és 76,8 foknál rendre a (200), (110), (002), (111), (003), (020), (022), (711), (313), (023), és (712) síkokkal.

A hőkezelés során követve a minták jellemző reflexióinak félértékszélességében bekövetkező változásokat információt kaphatunk az egyes hőkezelési lépcsőkön lévő minták kristályosságáról. A reflexiók kiszélesedése kisebb, míg az éles reflexiók nagyobb kristályossági fokot jelentenek. A protonált, Rh-mal adalékolt és a hőkezelt mintasorozat jellemző reflexióinak félértékszélességének alakulását az 5.10 ábra mutatja.

A nanocsövek esetében mind a protonált mind pedig a Rh-mal impregnált minta hőkezelése során anatáz alakul ki. A kristályossági fok változásának követésére ez esetekben az anatáz (101) síkseregéhez tartozó 25,3°-nál megjelenő reflexió alakulását követtük. A protonált nanocsövek esetében a kristályossági fok 300 °C fölött kezd el növekedni, míg a Rh adalékolt nanocsövek esetében a jellemző reflexió félértékszélessége már 200 °C-nál nagyobb hőmérsékleten is csökken, azaz, a Rh-mal történő adagolás meggyorsítja a fázisátalakulást.



5.10. ábra A nyers és Rh-mal adalékolt A) nanocsövek és B) nanoszálak vonatkozó reflexióinak félértékszélességeinek változása a hőmérséklet függvényében

A ródiummal adalékolt titanát nanoszálak a hőkezelés során az XRD vizsgálatok szerint β -TiO₂-dá alakulnak, így ez esetben a β -TiO₂ (110) síkseregéhez tartozó 24,9°-nál lévő reflexiók félértékszélességének evolúcióját követtük. Az 5.10. ábra B része szerint a nyers titanát nanoszál kristályossága 400 °C-ig csökken, amit a szélesedő reflexiók mutatnak (kb. 0,5°-ról 1,1°-ra való kiszélesedéssel). A kristály ezen amorfizációja az adszorbeált és szerkezeti víz elvesztésének következménye. A ródiummal adalékolt minta esetében a vizsgált reflexió félértékszélessége megközelítőleg konstans (kb. 1,2°) eddig a hőmérsékletig. A hőmérséklet további növelésével, ahogyan β -TiO₂ fázis egyre dominánsabbá válik, a kristályossági fok növekedésével mindkét minta esetében megkezdődik a reflexiók élesedése is. A nyers titanát nanoszál esetében kb. 0,4°, míg a Rh-mal dekorált minta esetében kb. 0,8° végső félértékszélességgel.

Az átkristályosodást kísérő morfológiai változásokat TEM vizsgálatokkal követtük. A mikroszkópos felvételek szerint a savas kezelés enyhe roncsoló hatással van a nanocsövek külső és belső falára, de érdemi morfológiai változás nem történik (5.11. ábra). A csövek még a 300 °C-os kezelési hőmérsékleten is őrzik alakjukat, abban változás csak a 400 °C-ot elérve tapasztalható. Ekkor a csöves szerkezet elkezd összeomlani. 500 °C-on a határozott 1D-s morfológia is kezd eltűnni, a csövek széttöredeznek, pálcikaszerű nanoszerkezeteket látunk a TEM képeken. A hőmérséklet

további növelésével a folyamat továbbhalad, rövidebb nanopálcikák és nanorészecskék keletkeznek kb. 10 nm átlagos átmérővel.



5.11. ábra A HTiONT morfológiai változása a hőkezelés során - TEM felvételek

A TEM felvételek szerint a titanát nanoszálak a trititanát/anatáz átkristályosodás során a teljes vizsgált hőmérséklettartományban megőrzik morfológiájukat, habár a hőmérséklet emelésével egyre több és több folytonossági hiba figyelhető meg a szálak szerkezetében. A fázisátalakulás során a kristály alkotóinak újrarendeződésével, a TiO₂-vé alakulás folyamatát H₂O keletkezése és a keletkezett víz kilépése kíséri, a folyamat során kitöltetlen terek képződnek a szál szerkezetében, melyek a TEM felvételeken megjelenő lyukak létéért felelősek.



5.12. ábra A HTiONW morfológiai változása a hőkezelés során - TEM felvételek

A Rh-mal adalékolt minták TEM vizsgálatai során azt tapasztaltuk, hogy a nanocsövek és nanoszálak felszínén is Rh nanorészecskék figyelhetők meg. A TEM felvételeket az 5.13. ábra mutatja.



5.13. ábra A 400 °C-on hőkezelt Rh-mal adalékolt A) titanát nanocső és B) titanát nanoszál TEM felvételei

A TEM felvételek alapján készített részecskeméret eloszlásokat az 5.14. ábra mutatja. A Rh-mal adalékolt nanoszálak esetében a felszínen stabilizált Rh

nanorészecskék átlagos mérete 4,85 \pm 1,4 nm, míg ugyanez az érték a nanocsövek esetében 2,8 \pm 0.7 nm. Az átlagos méretekben, és méreteloszlásban felfedezhető különbséget a fentebb részletezett átkristályosodási folyamatokban lévő eltérések okozhatják.



5.14. ábra A 400 °C-on hőkezelt 2,5 m/m% Rh-mal adalékolt A) titanát nanocsöveken és B) titanát nanoszálakon mért Rh részecskeméret eloszlások

Hasonló méretű és méretelosztású Rh nanorészecskék létrehozhatók TiO₂ felületén Rh fémorganikus vegyületeinek fizikai gőzfázisú leválasztásával is, de korábbi tapasztalatok szerint a rendezettebb TiO₂ (110) felszínen már viszonylag alacsony hőmérsékleten (200-300 °C) is jelentős lehet az Rh klaszterek aggregációja [81-83]. Az, hogy az általunk előállított szerkezeteken még 400 °C-os hőmérsékleten is ilyen kis méretű nanorészecskéket találunk (viszonylag szűk méreteloszlással), azt mutatja, hogy a kristályhibákkal tarkított titanát nanocső és titanát nanoszál felszínén a fém diffúziója sokkal inkább gátolt, mint az a jól rendezett TiO₂ felszínen.

A titanátok felszínén létrehozott Rh-klaszterek kémiai állapotának vizsgálatára munkatársaim XPS vizsgálatokat végeztek, melyek eredményeiről részletesen Pótári Gábor számolt be doktori értekezésében. Méréseikkel bizonyították, hogy a reduktív (H₂) atmoszférában végzett hőkezelésekkel fémes Rh-klaszterek képződnek [84].

Összefoglalva, Rh-mal történő impregnálással nanoméretű Rh-klasztereket hozhatunk létre mind titanát nanocsövek, mind pedig titanát nanoszálak felületén. Azt figyeltük meg, hogy a Rh-tartalom befolyással van a titanát nanoszerkezetek hőkezelés hatására bekövetkező fázisátalakulásaira. Megállapítottuk, hogy míg nanocsövek esetében a Rh-mal való dekorálás elősegíti a titanát-anatáz átmenetet, addig a nanoszálak esetében meggátolja azt; abban az esetben a fázisátalakulás β-TiO₂-ot eredményez. Impregnálást követő redukálással Rh-nanoklasztereket hoztunk létre titanát nanoszerkezetek felületén.

5.3 Titanát nanoszálak felületi módosítása dikobalt-oktakarbonil gőzfázisú leválasztásával

A kobalt a Rh-hoz hasonlóan szintén elterjedten használt fém a katalízis területén pl.: hidrogén vagy oxigén fejlesztés, CO₂ redukció vagy alkén hidrogénezési reakciókban [85-88]. A következőekben bemutatunk egy lehetséges és korábban még nem tárgyalt módszert a kobalttal történő felületmódosításra. A módszer lényege, hogy a fémet annak karboniljáből visszük föl a hordozóra. Ennek legfőbb előnye, hogy a fém-karbonil alacsony hőmérsékleten elbontható, így könnyen és tisztán, oldószermentesen választhatjuk le a fémet a hordozó felületén. A kobalt adalékolás folyamatát ugyanis általában nehezíti, hogy a prekurzor molekulák termikus bomlása során, függetlenül attól, hogy klorid, nitrát vagy más kobalt sóból indulunk ki, általában oxid képződik. Az ilyenkor kialakult kobalt-oxid pedig nagyon nehezen redukálható még magas hőmérsékleten is, ráadásul a titanátok esetében, ahogyan azt már korábban mutattuk, a magas hőmérsékletű redukció kristályszerkezeti változáshoz vezet [89]. A fent részletezett nehézségek kiküszöbölésére prekurzorként kobalt-karbonil (Co₂(CO)₈) amely szobahőmérsékleten alkalmaztunk, szublimál molekulát és alacsony hőmérsékleten elbontható.

A leválasztást követően az előállított szerkezetet diffúz reflexiós infravörös spektroszkópiával vizsgáltuk (DRIFTS). A kobalt-karbonillal adszorbeáltatott titanát nanoszálakról 50 °C-ról indulva 20 °C/perc fűtési sebesség mellett 50 °C-os lépésközökkel rögzítettünk spektrumokat, melyeket az 5.15. ábra mutat.

Az általunk rögzített spektrumok nagyban hasonlítanak a heptánban oldott kobaltkarbonil és pórusos szilikán mért spektrumokhoz [90, 91]. A felfedezhető eltérések a hordozóhatásnak és a dikobalt-oktakarbonil dimerizációjának tudhatók be. Az 50 °C-on rögzített spektrumokon a $Co_2(CO)_8$ C_{2v} csoport szimmetriának megfelelően hídszerkezetű CO jelenlétére utalóan két erős és két gyengébb elnyelési sáv figyelhető meg, előbbiek 1986 és 2036 cm⁻¹, míg utóbbiak 1928 és 1872 cm⁻¹ hullámszámnál. Az alkalmazott hevítés hatására a csúcsok intenzitása fokozatosan csökken, mígnem eltűnnek, jelezvén a karbonil teljes elbomlását.



5.15. ábra Az adszorbeált Co₂(CO)₈ DRIFT spektrumai protonált titanát nanoszálon 1 - 50 °C és az azt követő felfűtés után: 2 – 100 °C, 3 – 150 °C, 4 – 200 °C, 5 – 250 °C, 6 – 300 °C, 7 – 350 °C, 8 – 400 °C.

A felületen adszorbeált dikobalt-oktakarbonil bomlását hőmérséklet programozott reakció spektroszkópiával (TPRS) is vizsgáltuk, miközben párhuzamosan tömegspektrométer segítségével elemeztük a gázfázis összetételét. Ezen mérések során a mintát 10 C°perc⁻¹ fűtési sebességgel hevítettük. A 4 m/m% Co-tal adalékolt minta mérési eredményeit mutatja az 5.16. ábra.



5.16. ábra A kobalt-karbonillal adalékolt TiONW TPRS-görbéje

A tömegspektrométer mérési adatai szerint a kobalt-karbonil bomlásából származó fő termék a CO₂ volt, emellett nyomokban keletkezett CO is, valamint víz és

egyéb spécieszek 16 ATE tömeggel. Kobalt-tartalmú komponenseket nem detektáltunk a gázfázisban a dikobalt-oktakarbonil termikus bontása során. A CO₂ keletkezését 150 °Ctól kb. 280 °C-ig detektáltuk. A mintán elvégzett TG mérések azonos hőmérséklettartományban mutatnak jelentős tömegvesztést.

Az a tapasztalat, miszerint a karbonil bomlásából származó légnemű termék javarészt CO₂, azt sugallja, hogy a karbonil CO ligandumai reakcióba lépnek a titanát szál vázát építő oxigénnel (Ti-O-Ti), és CO₂-t képeznek. Ez a reakció a nanoszál felszínén oxigén hibahelyek keletkezését eredményezi.

Az előállított szerkezetek morfológiáját vizsgálva a 2 m/m% Co-tal adalékolt minta TEM felvételein nem láttunk különbséget a kiindulási állapothoz képest. A 4 m/m% Co-tal adalékolt minták vizsgálata során azonban nanorészecskéket figyelhettünk meg a szálak felszínén, melyeket az 5.17. ábra mutat.



5.17. ábra 4 m/m% Co-tartalmú minta TEM felvétele

A 4 m/m% kobaltot tartalmazó, 330 és 600 °C-on hőkezelt mintákon mért Co részecskeméret eloszlását szemlélteti az 5.18. ábra. Az ábrázolt hisztogramok szerint a dekarbonilezést követően (330 °C-on kezelt minták esetében) a Co-részecskék átlagos mérete d=5,6±1,4 nm. A mintát 600 °C-ra hevítve a Co-részecskék szinterelődésével a részecskeméret kismértékű növekedése figyelhető meg, azok átlagos mérete ekkor d=5,8±1,2 nm.



5.18. ábra A 4 m/m% Co-tartalmú minták Co részecskeméret-eloszlása A) 330 °C-on és B) 600 °Con kezelve

A termikus bontást követően diffúz reflexiós spektrofotometriával vizsgáltuk a minták optikai tulajdonságait. A minták színe már a kobalt-karbonil leválasztása során fehérből halvány sárgára változott a 2 m/m%, majd erősebb sárgára a 4 m/m% Cotartalom elérésével. Ennek megfelelően a minták már a látható fény tartományában is mutattak elnyelést. A kobalttal adalékolt titanát nanoszálak DRS-mérések alapján számított tiltottsáv-szélessége a kezdeti, titanát szálra jellemző 3,14 eV értékről jelentősen csökkent: 2,48 eV-ra a 2 m/m% és 2,41 eV-ra 4 m/m% kobaltot tartalmazó minták esetében. Tehát megállapítható, hogy a 2 m/m%-nál nagyobb Co-tartalom már nem jár jelentős tiltottsáv-szélesség csökkenéssel.

Referenciaként előállítottunk 2 m/m% Co-tal adalékolt konvencionális, anatáz szerkezetű TiO₂ nanokompozitot is. A tiltottsáv-szélesség ez esetben csak 0,17 eV-ot csökkent, tehát a csökkenés mértéke jóval kisebb, mint az a titanát nanoszálaknál volt tapasztalható. Ebből arra következtethetünk, hogy a TiONW és Co esetében sokkal erősebb kölcsönhatás van a szál és a rá adalékolt kobalt között, mint a referenciaként használt rendszerben. Feltételezésünk szerint ez az erős kölcsönhatás a kobalt-karbonil és

a titanát nanoszál között lejátszódó ioncsere-folyamat eredménye. Hasonlóan erős kölcsönhatás tapasztalható ugyanis pl. Ag⁺-ionokkal cserélt titanát nanocső esetében is [92].

Az előállított mintákon munkatársaim részletes XPS vizsgálatokat végeztek, amely eredményeiről – csakúgy, mint az előző fejezetben – Pótári Gábor PhD értekezésében számolt be [84]. A 2 m/m% Co-tartalmú minta esetében a Co 2p pályák energiatartományában kis intenzitású jeleket kaptak, amely a nagy diszperzitásra utal, ez alátámasztja az ioncsere lehetőségét. E feltételezést erősíti az a megfigyelés is, amely szerint a Co $2p_{3/2}$ 781,5 eV-nál míg a $2p_{1/2}$ pálya fotoemissziós csúcsa 797,3 eV-nál detektálható, amelyek a Co²⁺-ra jellemző értékek. [93, 94].

A 4 m/m% Co tartalmú mintában a hőbontás előtt a kobalt ionos állapotban van. Ezt mutatja a $2p_{3/2}$ fotoemissziós csúcs 781,7 eV-os és $2p_{1/2}$ csúcs 797,5 eV-os értéke, illetve a spin-pálya csatolási energia 15,8 eV-os értéke (5.19. ábra A) [95, 96]. A hőmérséklet emelésének hatására a karbonil bomlik (CO₂ fejlődik), ami az XPSmérésekkel is tetten érhető a C és O XPS csúcsainak intenzitáscsökkenésén keresztül (ábrán itt nem mutatjuk). A Co-hoz tartozó csúcsok intenzitásának nagysága ekkor az inert atmoszférában történő dekarbonilezés során nem változik. A $2p_{3/2}$ csúcs maximuma ugyan a kisebb kötési energiák irányába tolódik (781,0 eV), de értéke még magasabb, mint a fémes kobalté (779,6 eV) (5.19. ábra B).



5.19. ábra 4% fémtartalmú titán nanoszál Co 2p pályáinak röntgen fotoelektron spektrumai az egyes kezelési fázisokban: A) kiindulási állapot, B) 10 perces, 330 °C-on végrehajtott kezelés N₂ atmoszférában, C) 60 perces, 330 °C-on végrehajtott oxidáció és D) 60 perces, 330 °C-on végrehajtott redukció [84]

A mintát O₂ atmoszférában 330 °C-on kezelve oxidra jellemző XP spektrumot kapunk (5.19. ábra C), ahol a $2p_{3/2}$ csúcs intenzitása csökken, miközben pozíciója tovább csúszik a kisebb kötési energiák felé és jelentősen csökken a csúcshoz tartozó szatellit intenzitása is. További, reduktív (H₂) atmoszférában történő hőkezelést követően a $2p_{3/2}$ csúcs maximumát a fémes Co-ra jellemző 779,6 eV-os értéknél találjuk és a fotoemissziós csúcsok intenzitásának jelentős csökkenését tapasztaljuk (5.19. ábra D).

A megfigyelt Co 2p fotoemissziós csúcsok az inert atmoszférában történő hőbontást követően nagyobb energiáknál jelentkeznek, mint a tiszta fémes Co esetében, továbbá az oxidra nem jellemző szatellitek is megmaradnak. Ennek az a magyarázata, hogy a kobalt részecskék kis klaszterek formájában történő stabilizációja közben lejátszódhat elektron transzfer a Co-részecske és a titanát nanoszál szerkezete között, ami a Co nagyobb kötési energiájában nyilvánul meg. Korábbi kutatások bizonyították, hogy feltételezésünkhöz hasonlóan pl. az arany is képes atomi szinten diszpergálódni a titanát nanoszál és titanát nanocső felületén lévő oxigén vakanciákhoz kötődve [97, 98].

Az XPS mérések szerint tehát a kobalttartalom növelésével az ioncserefolyamatot nanoklaszterek képződése követi, melynek oka a felszínen elérthető ioncserepozíciók telítődése (kb. 2 m/m% Co-tartalom). A továbbiakban leválasztott kobalt nanoklaszterek formájában a karbonil bontása közben kialakuló oxigén vakanciákon stabilizálódik.

Összefoglalva, Co-tal adalékolt titanát nanoszálakat állítottunk elő kobaltkarbonil TiONW-ra történő alacsony hőmérsékletű gőzfázisú leválasztásával, majd az azt követő termikus bontásával. A karbonilezést CO atmoszférában végeztük fluidágyas reaktorban. A dekarbonilezés folyamatát FTIR spektroszkópiával és TPRS-sel monitoroztuk. A termikus bontás fő termékeként CO₂-ot kaptunk, ami oxigén vakanciák létrejöttét feltételezi a titanát nanoszálak felületén. A kobalt-karbonil bomlása kb. 150-280 °C hőmérséklettartományban megy végbe Az alkalmazott expozíciós idő, így a leválasztott Co mennyiségének függvényében, a Co ionos formában épül a szál szerkezetébe (2 m/m%), vagy nanoklasztereket formál annak felületén (4 m/m%) (5.20. ábra).



5.20. ábra Co ioncsere vagy klaszter képződés a titanát nanoszál felszínén – szemléltető ábra [99]

A Co-tal adalékolt szálak optikai tulajdonságait UV-látható diffúz-reflexiós spektrofotometriával vizsgáltuk, a 2 m/m% Co-tal adalékolt szálak esetében a tiltottsávszélesség jelentős csökkenést szenvedett 3,14-ről 2,14 eV-ra. Ilyen drasztikus csökkenés azonos eljárással kezelt referencia TiO₂ esetében nem tapasztalható. A tiltottsávszélességében bekövetkező jelentős változás azt sugallja, hogy 2 m/m% Co-tartalomig ioncsere-folyamat játszódik le a titanát nanoszál és a kobalt-karbonil között, a kobalt beépül a nanoszál szerkezetébe. Nagyobb Co-tartalom esetén O vakanciákon komplexált Co nanorészecskék keletkezését tapasztaltuk, melyek átmérője 2-6 nm-es mérettartományba esik. Az ioncsere helyébe lépő klaszterképződés a felületi ioncserepozíciók telítődésével magyarázható.

5.4 A titanát nanocső ioncsere-tulajdonságának felhasználása vízlágyításban

Az eddigiekben beszámoltunk a titanát nanoszerkezetek módosítási lehetőségeiről, eközben több ízben ejtettünk szót az ioncseréről, a titanátok ioncseretulajdonságáról. Az ioncserét eszközként alkalmaztuk a felület tulajdonságainak módosításában. Ebben a fejezetben más szemszögből megközelítve beszélünk az ioncseréről. Az ioncserét, mint célt fogjuk tárgyalni, az eszköz pedig maga a titanát nanocső lesz. Az ioncsere-folyamatot és a titanát nanocsövek ioncsere-kapacitását egy igen kézenfekvő, ugyanakkor mind hétköznapi mind ipari, környezetvédelmi szempontból fontos reakción, a vízlágyításon keresztül vizsgáljuk, mutatjuk be.

5.4.1 Vízlágyítás folyamata és eredményei

A titanát nanocső ioncsere-kapacitását vízlágyítási modellreakción keresztül határoztuk meg folyamatos működésű ioncserélő berendezés segítségével. A betáplált víz mennyiségének függvényében követtük a lejövő víz Ca²⁺ és Mg²⁺ koncentrációjának változását 3 egymást követő, vízlágyítási/regenerálási ciklus során.



5.21. ábra Az I. kimerítési ciklus áttörési görbéi

Az 5.21. ábra szemlélteti a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok, valamint azok összkoncentrációjának változását az első ciklusban. A titanát ágy 6,3 L kemény víz átpumpálását követően kimerült, azaz a vizsgált ionok koncentrációja elérte a kiindulási szintet. Az áttörési görbéből számolt ioncsere-kapacitás 1,2 mmolg⁻¹-nek adódott, ami elmarad az elméleti maximumtól (2,9 mmol g⁻¹), annak mintegy 41%-a. A görbék lefutását illetően megfigyelhető, hogy a Mg²⁺-ion koncentrációja már az ioncserefolyamat kezdetén hirtelen nő, míg a Ca²⁺-ionok koncentrációja sokkal lassabban éri el a kiindulási szintet. További érdekes megfigyelés a Mg²⁺-ionok áttörési görbéjében, hogy a Mg²⁺-ionok koncentrációja kb. 1,5 L keményvíz betáplálását követően éri el maximumát (kb. 0,006 M), amely érték meghaladja azok kiindulási koncentrációját is. Ezt a jelenséget azzal magyarázhatjuk, hogy az ioncsere kezdetén megkötött Mg-ionokat a későbbi betáplálás során a Ca²⁺-ionok leszorítják az ágyról, így azok koncentrációja nőni fog az oldatban [100]. Az ionok kompetíciója az effektív töltés, hidrátburok, és a hidratációs energiák különbségéből adódik. A Ca²⁺ ionsugara 0,30 nm, a Mg²⁺ ionsugara 0,34 nm. A kisebb ionsugár megkönnyíti a Ca-ionok számára azok titanát szerkezet rétegeibe való diffúzióját. Ezen felül a hidratált ionoknak először – részlegesen vagy teljesen – le kell "vetkőzniük" hidrátburkukat, hogy elfoglalhassák a nanocsövekben lévő ioncsere-pozíciókat. A hidratációs energia ezért szelektíven hat az ioncserére, minél kisebb a hidratációs energia, annál nagyobb az ion affinitása az ioncsere-folyamatban [37]. A Ca2+-ionok hidratációs energiája 1592,4 kJ/mol, míg a Mg2+-ionok esetében 1922,1 kJ/mol. A kisebb ionsugár, és kisebb hidratációs energia tehát a Ca²⁺- és Mg²⁺ionok versenyében a Ca²⁺-nak kedvez az ioncsere-folyamatban, ami megmagyarázza az áttörési görbék lefutásában tapasztaltakat.

A három egymást követő kimerítési/regenerálási folyamatban a titanát ágy teljes ioncsere-kapacitása ciklusról ciklusra csökkent. Az 5.22. ábra szemlélteti a lágyítandó művíz koncentrációváltozásának lefutását az egyes kimerítési ciklusok során. Amint az az ábráról látható, a ciklusok előrehaladtával a görbék balra tolódnak, a keménységet okozó ionok koncentrációja egyre kisebb átpumpált vízmennyiséggel éri el a kiindulási koncentrációt, azaz egyre kisebb a megkötött Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok mennyisége. Az ágy ioncsere-kapacitása az első ciklus során tapasztalt 1,2 mmol g⁻¹ értékről 0,89 mmol g⁻¹-re, majd tovább 0,66 mmol g⁻¹-re csökkent a harmadik ciklus során. Ezen értékek a számított elméleti ioncsere-kapacitásnak 41, 30 és 22%-ai, és elmaradnak a referenciaanyagként használt DOWEX-50 ioncserélő gyanta által azonos körülmények között mért ioncsere-kapacitásától, ami 2,33 mmol g⁻¹-nek adódott.



5.22. ábra A Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok összkoncentrációjának változása az egyes ciklusok során

Ha összetevőire bontjuk az 5.22. ábra görbeseregét, akkor megkapjuk az egyes ionok áttörési görbéit. Azok vizsgálata során arra a következtetésre jutottunk, hogy a teljes ioncsere-kapacitás csökkenéséért szinte kizárólag a Ca²⁺-ionok csökkenő adszorpciója a felelős. Az 5.23. ábra szerint ugyanis a Ca²⁺-ionok áttörési görbéje ciklusról ciklusra balra tolódik, azaz a Ca2+ koncentráció már kevesebb keményvíz átpumpálását követően eléri a kiindulási szintjét, az ágy egyre kevesebb iont köt meg, a Ca²⁺ szorpciója az egyes ciklusok során 0,93 mmolg⁻¹ értékről 0,64 mmolg⁻¹, majd 0,45 mmolg⁻¹ értékre csökken.



5.23. ábra A Mg²⁺- és Ca²⁺-ionok áttörési görbéi három kimerítési ciklus során

Ezzel szemben a Mg-ionok szorpciójának mértékében jelentősen kisebb változás figyelhető meg: 0,28 mmol g⁻¹-ről 0,26 mmol g⁻¹ majd 0,21 mmol g⁻¹ értékre csökken a három egymást követő ciklus során. A fentiek alapján megállapítható, hogy míg a titanát nanocső Mg²⁺-ionokkal szemben mutatott szorpciós kapacitása a ciklusok során csak kis mértékben változik, addig a Ca²⁺-ionokkal szemben ciklusról ciklusra jelentősen csökken. Az egyes ciklusokban mért ioncsere-kapacitásokat az 5.4. táblázat foglalja össze.

ailelus száma	Megkötött ion mennyisége (mmol g ⁻¹)			
CIKIUS SZAIIIA	Ca^{2+}	Mg^{2+}	összes	
1.	0,93	0,28	1,21	
2.	0,64	0,26	0,90	
3.	0,45	0,21	0,66	

5.4. táblázat Az egyes vízlágyítási ciklusok során megkötött ionok mennyisége

A kimerített ioncserélő ágy összetételét EDS mérésekkel vizsgáltuk. Az EDS vizsgálat számszerűsített eredményeit az 5.5. táblázat tartalmazza. Ahogyan a megkötött ionok mennyiségéből is megjósolható, az EDS mérések szerint az ágy még tartalmaz Na⁺- ionokat. A mérés eredményei alátámasztják a koncentrációváltozásokból számított megállapításokat, az ágy a kimerítés után nagyobb arányban tartalmaz kalciumot, mint magnéziumot, ami megerősíti a titanát Ca²⁺-ionokkal szemben mutatott nagyobb affinitását. Ez a viselkedés hasonlatos a zeolitoknál is tapasztalhatókkal [100-102]. Megfigyelhető továbbá, hogy a regenerálás során a Ca²⁺-ionokat, szemben a Mg²⁺-ionokkal, nem tudtuk eltávolítani az ágyból. A 2. és 3. ciklus kezdetén már tartalmazott kalciumot az ágy. Ez a megfigyelés megmagyarázza a Ca²⁺ csökkenő adszorpcióját ezen ciklusok során. Miután a kimerítés után nem tapasztaltunk érdemi változást a Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok koncentrációjában, ezért azt feltételezzük, hogy ezen Na⁺-ionok a cső nehezen hozzáférhető belső rétegeiben helyezkednek el, míg a megkötött Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok a cső palástjának csak a külső és belső felszínén helyezkednek el, a rétegek közé történő penetráció még nem játszódott le.

	kation tartalom (atom%)						
	Lágyítás			Regenerálás			
-	1.	2.	3.	-	1.	2.	3.
Nátrium	7,4	6,1	8,0		23,7	24,1	24,6
Magnézium	4,8	5,3	5,6		-	-	4,3
kalcium	9,4	11,3	12,3		4,5	7,7	7,3

5.5. táblázat Az ágy titánhoz viszonyított relatív kation tartalma az egyes lágyítási és regenerálási ciklusok után

Ezen feltételezés az ioncserélt titanát nanocsövek XRD vizsgálatával ellenőrizhető. A titanát nanocső röntgendiffraktogramjának $2\Theta \sim 10^{\circ}$ körüli tartományban jelentkező reflexió a nanocső réteges szerkezetéből fakadó jel. A rétegtávolság, és így a diffraktogramon jelentkező reflexió pontos helye függ a negatív TiO₆ vázat semlegesítő
ellenionok minőségétől. A Na-formájú nanocső esetén a rétegtávolság XRD mérések alapján 0,91 nm, az ehhez tartozó 2Θ =9,76°-nál látható széles reflexióval (5.24. ábra).



5.24. ábra A titanát nanocső és annak kimerítése után készült röntgendiffraktogramok 20 5-15° tartományban

Ahogyan azt az 5.24. ábra mutatja, a rétegek közötti távolságból származó reflexiók az egyes kimerítési fázisokat követően nem mozdultak el a kiindulási 2Θ =9,75° értékről. Ez a megállapítás azt támasztja alá, hogy az ioncsere valóban csak a csövek külső és belső felszínén játszódott le, a rétegek között az ioncsere lejátszódására az XRD mérések nem mutatnak bizonyítékot.

5.4.1 Az ionadszorpció kinetikájának vizsgálata

Feltételezésünk igazolására megvizsgáltuk külön-külön a Ca²⁺, Mg²⁺ és a két ion együttes ioncsere-folyamatai során bekövetkező koncentrációváltozás időbeni lefutását is. Ezen kísérletekben az ioncserét meghatározott kiindulási koncentrációjú oldatok és meghatározott mennyiségű TiONT szuszpenziójának intenzív kevertetése mellet hajtottuk végre. A folyadékfázis koncentrációjának monitorozását annak állandóságáig folytattuk. A reakció elején a mintavételezést 5, majd 20, később 60 perces időközökben határoztuk meg. 5 óra reakció után 24 óránként vettünk mintát 1 héten keresztül. Az 5.25. ábra szemlélteti a Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok koncentrációjának változását a kinetikai vizsgálatok közben. Ahogy az ábrákon látható, a vízkeménységért felelős ionok koncentrációja a TiONT oldathoz adását követően azonnal és gyorsan csökken. Mintegy 5 óra elteltével a vizsgált ionok koncentrációja a felére csökkent, majd az ioncsere egyre

lassabbá vált, míg végül kb. 40 óra reakcióidő elteltével a koncentrációk állandó értéket mutattak.



5.25. ábra A Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok koncentrációváltozása a kinetikai vizsgálatok közben: A) az egyes ionok oldatában és B) a két iont együtt tartalmazó oldatban

Ez az eredmény jó egyezést mutat az irodalmi adatokkal. Bavykin és Walsh lítium és TiONT ioncsere-reakcióját tanulmányozta. LiOH-ot adalékolt protonált titanát nanocsövek szuszpenziójához és követte a pH változását. Miután a LiOH-ot a rendszerhez adták, a pH hirtelen megnőtt, majd a Li⁺/H⁺ ioncsere következtében gyorsan csökkenni kezdett. A gyors kezdeti reakciót követően ők is azt tapasztalták, hogy az ioncsere sebessége lelassul, majd az alkalmazott körülmények között néhány tízperc elteltével beáll az egyensúly [103]. Wang és munkatársai hasonló eredményekről számoltak be Cu²⁺ és titanát nanocső ioncsere-reakcióját vizsgálva, ahol a hirtelen gyors

Részletesen megvizsgálva az Ca²⁺- és Mg²⁺-ionok koncentrációváltozását (5.25. ábra A) azt tapasztaljuk, hogy a Ca²⁺-ionok koncentrációjának változása jóval gyorsabb, mint a Mg²⁺-ionoké, előbbi koncentrációja az első 20 percben 2,31 mmol g⁻¹ h⁻¹, míg utóbbi 1,79 mmol g⁻¹ h⁻¹ sebességgel csökkent (5.6. táblázat).

5.6. táblázat A Ca ²⁺ - és Mg ²⁺ -ionok ioncsere sebessége					
periódus	Ioncsere sebessége (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)				
	egyedileg		együttesen		
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca ²⁺	Mg^{2+}	$Ca^{2+}+Mg^{2+}$
0-20 perc	2,313	1,794	1,831	0,792	2,623
20-120 perc	0,133	0,153	0,129	0,110	0,239
2-48 óra	0,008	0	0,005	0,002	0,007

A táblázat adatai szerint az ioncsere-reakció sebessége a továbbiakban gyorsan folyamatosan csökken. A 20-120 percig tartó intervallumban a Ca²⁺-ionok esetében már csak 0,133, míg a Mg²⁺-ionok esetében 0,153 mmol g⁻¹ h⁻¹ a reakció sebessége. A Mg²⁺ esetében 2 óra reakcióidő elteltével a reakció már elhanyagolhatóan lassú, míg a kalciumionok esetében még 0,008 mmol g⁻¹ h⁻¹ reakciósebességet kalkuláltunk.

Abban az esetben, amikor a két iont együttesen tartalmazó oldattal hajtottuk végre az ioncserét, szintén azt tapasztaltuk, hogy a Ca²⁺ koncentrációja jóval gyorsabban csökken, mint a Mg²⁺-ionoké. Az első 20 percben ugyanakkor gyorsabb ioncsere-reakciót tapasztaltunk, mint amikor a két iont külön-külön tartalmazó oldatokból indultunk ki. Ez esetben az első 20 percben 2,623 mmol g⁻¹ h⁻¹ a reakció kezdeti sebessége, ami 20-120 perces szakaszban már csak 0,239 mmol g⁻¹ h⁻¹ és tovább csökken 0,007 mmol g⁻¹ h⁻¹ értékre. Ha megvizsgáljuk, hogy ezen értékekért milyen részben felelősek az egyes ionok, akkor azt látjuk, hogy az első 20 percben a Ca²⁺ ioncsere sebessége ezen reakcióban is jóval nagyobb, mint a Mg²⁺-ionoké, előbbi 1,831 mmol g⁻¹ h⁻¹, míg utóbbi csupán 0,792 mmol g⁻¹ h⁻¹ értéket mutat.

A fenti reakciósebességekre tett megállapítások alátámasztják a korábban tett kijelentésünket, miszerint a titanát nanocső affinitása a Ca²⁺-ionokkal szemben nagyobb, mint a Mg²⁺-ionokkal szemben, hiszen azok ioncsere sebessége mindkét esetben nagyobb, mint a Mg-ionok ioncsere sebessége.

A teljes ioncsere-kapacitás a kinetikai vizsgálatok során 1,73 mmol g⁻¹ értéknek adódik, amihez a Ca²⁺-ionok 1,02 mmol g⁻¹, míg a Mg²⁺-ionok 0,71 mmol g⁻¹ értékkel járulnak hozzá, amely értékek szintén a kalciummal szembeni nagyobb affinitást mutatják.

Feltételezésünk szerint a kezdeti gyors reakció a nanocső külső és belső palástján, valamint a csúcsokon és éleken játszódik le, míg a további egyre lassabb reakciókban a cső nehezebben hozzáférhető belső rétegeiben lévő ioncsere-pozíciókban helyet foglaló ionok vesznek részt. Hogy igazolni tudjuk ezen feltevésünk, egyszerűsített modellszámítást végeztünk. Az egyszerűsített modellt az 5.26. ábra szemlélteti.



A számítás alapjául egy tipikus nanocsövet vettünk, melynek hosszát 125 nm-ben, külső átmérőjét 8, a belsőt 4 nm-ben határoztuk meg és 4 réteget feltételeztünk, majd a rétegeket koaxiális hengerekként ábrázoltuk. A "könnyen hozzáférhető pozíciókat" a külső cső külső, belső cső belső felszínén valamint a hengerek csúcsain feltételeztük. Ezeken a felületeken elhelyezkedő ioncsere-pozíciók számát ~0,75 mmol g⁻¹-nek kalkuláltuk, amely érték jó egyezést mutat a mért 0,82 mmol g⁻¹ értékkel.

A keménységet okozó ionok rétegek közé történő penetrációjára ezúttal is XRD mérések segítségével kerestünk bizonyítékot. Az 5.27. ábra mutatja a kinetikai mérések végeztével készült diffraktogramokat.



5.27. ábra A kinetikai vizsgálatok során ioncserélt titanát nanocsövek röntgendiffraktogramjai

A méréseket ezúttal is a $2\Theta 5-15^{\circ}$ tartományban végeztük, a reflexiók középértékét Lorencz görbe illesztésével határoztuk meg. Ahogyan az az 5.27. ábraán látható, a rétegek közötti távolságot jelző reflexió a Mg-mal ioncserélt minta esetében a kisebb szögek, azaz a nagyobb rétegtávolság irányába mozdult 9,75°-ról 9,41°-ra. A CaTiONT és CaMgTiONT esetében azonban lényegesen kisebb mértékű változás történt, a kezdeti 9,75°-ról a nagyobb szögek irányába egyaránt 9,8°-ra.

A rétegtávolságok tehát a Ca²⁺ esetében kisebb változást szenvedtek, mint a Mg²⁺ionnal történő ioncsere közben. Ennek oka az ionok méretében keresendő; a Ca²⁺-ionok effektív ionsugara közel azonos a Na⁺-ionokéval (102 pm a Na⁺ és 100 pm a Ca²⁺ esetében), míg a Mg²⁺-ionok mérete jóval kisebb (72 pm) [105]. A korábban már részletezett okok mellett (hidratációs energia és ionsugár) a titanát nanocső Ca-mal szemben mutatott nagyobb affinitásának újabb oka lehet a Na⁺- és Ca²⁺-ionok méretének hasonlósága, így ugyanis a nanocső szerkezete kisebb mértékben torzul, mint a Mg²⁺ionokkal történő ioncsere közben.

A titanát nanoszerkezetek ioncsere-tulajdonságát kihasználva sikeresen alkalmaztunk titanát nanocsöveket a vízlágyítás folyamatában. Meghatároztuk a titanát nanocső keményvízzel (Ca^{2+} , Mg^{2+}) szemben mutatott ioncsere-kapacitását, amely érték 1,2 mmol g⁻¹-nak adódott. Az ioncsere kinetikáját vizsgálva megállapítottuk, hogy a folyamat két részre osztható, egy kezdeti gyors szakaszra, és egy lassú lefolyású kimerítő szakaszra. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a titanát nanocső szerkezetében két különböző típusú ioncsere-pozíció található: i) könnyen hozzáférhető pozíciók a külső és belső felszínen valamint a csúcsokon, ii) nehezen hozzáférhető pozíciók a rétegközi térben. Megmutattuk, hogy a Ca^{2+} - és Mg^{2+} -ionok ioncserében folytatott versenyében a Ca^{2+} -ionok a kedvezményezettek. Ezen felül megállapítottuk, hogy amíg a Mg^{2+} ioncseréje reverzibilis egyensúlyi folyamat, addig a Ca^{2+} -ionok és titanát nanocsövek között irreverzibilis ioncsere-reakció megy végbe.



5.28. ábra titanát nanocső és az ioncsere-pozíciók hozzáférhetősége

6. ÖSSZEFOGLALÁS

A titanát nanoszerkezetek (nanocsövek és nanoszálak) története 1998-ig nyúlik vissza, amikor is Kasuga és munkatársai először állítottak elő hidrotermális szintézissel titanát nanocsöveket (TiO₂-ot reagáltattak autoklávban 10 M-os NaOH oldattal). Az azóta eltelt húsz esztendőben több ezer publikáció született a témában, jelezvén annak nagy jelentőségét és a tudományos világ figyelmét.

A nanocsövek szerkezete egy feltekeredett szőnyegre emlékeztet, a csövek végeiken nyitottak, belső és külső átmérőjük átlagosan 5-8 nm, míg hosszúságuk ~100-200 nm, egy nanocsövet általában 3-5 réteg épít fel. Képződési elméletükkel kapcsolatban számos tudományos mű látott napvilágot, amelyekben a bemutatott mechanizmusok általában megegyeznek abban, hogy a tömbi fázisú TiO₂ kristályról lúg hatására 2D lapok válnak le, és ezek feltekeredéséből keletkezik a "nanotekercs". Ezt azonban tanszékünkön Kukovecz és munkatársai által végzett kísérletsorozat cáfolta, így ők egy új képződési mechanizmust javasoltak, amely szerint már a folyamat kezdetén feltekeredett nanohurkok szolgálnak a csövek kristálynövekedési gócaiként.

A titanát nanoszálak szintézismódszerének és képződési elméletének kidolgozása szintén tanszékünk nevéhez fűződik. A szálak előállítása nagyban hasonlít a titanát nanocső szintézismódszeréhez. TiO₂-ot 10 M NaOH oldattal reagáltatunk legalább 150 °C-os hőmérsékleten autoklávban, de a nanocső szintézisétől eltérően az autoklávot rövidebb tengelye mentén nagy sebességgel forgatjuk. Az eredményül kapott objektumok szerkezetükben eltérnek a nanocsövektől. A nanoszálakat párhuzamos, sík rétegek építik fel, szerkezetük tömör, nem üreges. Átmérőjük jellemzően 50-80 nm, míg hosszuk általában μm-es nagyságrendbe esik, akár 3-5 μm is lehet.

Munkám során a tanszékünkön már nagy hagyományokkal rendelkező titanát nanoszerkezetekkel kapcsolatos kutatásba kapcsolódtam be. Célom volt e terület minél alaposabb megismerése és a tudományos ismeretanyag bővítése. Igyekeztem új lehetőségeket feltárni a titanát nanoszerkezetek módosítása területén, illetve már jól bevált módszereket adaptálni saját kutatási témámra.

Az 1D-s titanát nanoszerkezetek ioncsere-tulajdonságát kihasználva módszert dolgoztunk ki a felületi savas tulajdonságok finomhangolására. H⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe²⁺ és

La³⁺ ionokkal módosítottuk azok felületi savas tulajdonságait, amit *in situ* piridin adszorpciós FTIR vizsgálatokkal határoztunk meg. A fémionok beépülését Raman spektroszkópiával és EDS mérésekkel igazoltuk. Kimutattuk, hogy a kiindulási titanát nanocső és titanát nanoszál egyaránt igen gyenge Lewis savas jelleget mutat. Protonálással mind a szálak, mind a csövek felületén Brönsted centrumok alakíthatók ki. Átmeneti fémekkel módosított szerkezetekben Brönsted és erősebb Lewis centrumokat hoztunk létre.

Megmutattuk, hogy a Rh-mal történő impregnálással nanoméretű Rh klaszterek hozhatók létre mind titanát nanocsövek, mind pedig titanát nanoszálak felületén. Megfigyeltük, hogy a Rh-tartalom befolyással van a titanát nanoszerkezetek hőkezelés hatására bekövetkező fázisátalakulásaira. Hőkezelési programot hajtottunk végre Rh-mal adalékolt és protonált titanát nanocsöveken és nanoszálakon. Megállapítottuk, hogy míg nanocsövek esetében a Rh-mal való dekorálás elősegíti a titanát-anatáz átmenetet, addig a nanoszálak esetében egy harmadik fázis, a β -TiO₂ kialakulását eredményezi. Impregnálást követő redukálással Rh-nanoklasztereket hoztunk létre titanát nanoszerkezetek felületén, a részecskék átlagos átmérője 4,9 ± 1,4 nanoszálak és 2,8 ± 0,7 nm titanát nanocsövek esetében.

Sikeresen állítottunk elő kobalttal módosított titanát nanoszerkezeteket gőzfázisú kobalt-karbonil és TiONW reakciójával. Fluidágyas reaktorban alacsony hőmérsékleten sikeresen adszorbeáltattunk Co₂(CO)₈-t titanát nanoszálak felületére. A reakció sikerességét DRIFTS mérésekkel igazoltuk. A karbonil hőbontását kísérő MS mérések során CO₂ fejlődését tapasztaltuk. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy a felületen adszorbeált kobalt-karbonil CO-ligandumai reakcióba lépnek a titanát nanoszál oxigénjével. E reakció során keletkezik maga a CO₂, illetve oxigén hiányos hibahelyek jelennek meg a szál felületén. A leválasztott Co mennyiségétől függően, a Co₂(CO)₈ hőbomlását követően, a Co más-más módokon stabilizálódik a titanát nanoszál és a Covegyület között. További Co adagolás során, a felületi O hibahelyek telítődésével a tiltottsáv-szélesség nem csökken tovább jelentős mértékben, az O vakanciákon stabilizált Co atomokon a Co felületi diffúziójával nanoklaszterek fejlődése indul meg.

A titanát nanoszerkezetek ioncsere-tulajdonságát kihasználva sikeresen alkalmaztunk titanát nanocsöveket vízlágyítás folyamatában. Meghatároztuk a titanát nanocső keményvízzel (Ca²⁺, Mg²⁺) szemben mutatott ioncsere-kapacitását, amely érték 1,2 mmol g⁻¹-nak adódott. Az ioncsere kinetikáját vizsgálva megállapítottuk, hogy a folyamat két részre osztható, egy kezdeti gyors szakaszra, és egy lassú lefolyású kimerítő szakaszra. Ezt magyarázni tudtuk azzal, hogy a titanát nanocső szerkezetében két különböző típusú ioncsere-pozíció található: könnyen hozzáférhető pozíciók a külső és belső felszínen, valamint a csúcsokon, illetve nehezen hozzáférhető pozíciók a rétegközi térben. Megmutattuk, hogy a Ca²⁺ és Mg²⁺ ionok kompetíciójában a kalcium a preferált, illetve amíg a Mg²⁺ ioncseréje reverzibilis egyensúlyi folyamat, addig a Ca²⁺ irreverzibilisen cserélődik a vizsgált rendszerben.

7. SUMMARY

The history of titanate nanostructures (such as nanotubes and nanowires) goes back to 1998, when Kasuga and his co-workers synthetized titanate nanotubes using a hydrothermal method (reacting TiO_2 powder with 10 M NaOH solution in a static autoclave). In the past twenty years thousands of scientific papers have been published in this field, indicating its significance and the interest of the scientific community.

The structure of titanate nanotubes (TiONT) is reminiscent of a rolled-up carpet. The tubes are open-ended and hollow. Their length is between 100 and 200 nm while their average inner and outer diameters are approx. 5 nm and 8 nm, respectively. A typical nanotube features a spiral cross section composed of 3-5 wall layers. There are numerous scientific publications describing their theory of formation. Early theories commonly accepted that the first step in nanotube formation is the exfoliation of a 2D sheet from the surface of the TiO₂ crystal. The tubular structure forms subsequently, by an up-rolling mechanism of the recrystallized 2D sheet. These theories were disproved by the experiments of Kukovecz and his co-workers at our department, and they suggested a novel formation mechanism. According to their theory the growth of nanotube crystals commences from nanoloop seeds.

Titanate nanowires (TiONWs) can also be prepared by the reaction of TiO₂ and 10 M NaOH solution at 150 °C (or higher) in an autoclave. In contrast to the synthesis method of nanotubes, the autoclave is rotated around its shorter axis at about 28 rpm in this case. The structure of the nanowires differs from that of tubular titanates. They consist of parallel planar titanate sheets, their diameter is between 50-80 nm, while their length can reach 3-5 μ m.

Our department has extensive experience in the field of titanate nanostructures. During my doctoral work I was involved in titanate nanostructure research, where my goal was to extend further the scientific knowledge of this field. I explored new methods and extended the previously established techniques to modify one-dimensional titanate nanostructures. In my thesis work it was presented that the surface acidic properties of 1D titanate nanostructures can be altered by utilizing their ion-exchange ability. The acidity of modified titanates was examined by in-situ FTIR spectroscopy of adsorbed pyridine. The effect of ion-exchange on the titanate's structure was monitored by Raman spectroscopy, TEM, XRD and EDS techniques. According to our measurements the pristine nanotubes and nanowires possessed only week Lewis acidity, while protonation and ion-exchange of transition metal ions (Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}) and La^{3+} introduced Lewis and Brönsted acidic sites with different strength into the nanostructures.

It was demonstrated that the presence of Rh in the titanate structure facilitated different phase transition pathways in nanotubes and nanowires during annealing. At elevated temperatures the nanotubes recrystallized into anatase phase and lost their tubular structure, while their nanowire counterparts transformed into β -titanate phase and preserved their wire-like morphology. Heat treatment of the previously impregnated samples in reductive atmosphere lead to the formation of nanometer sized particles on the surface of the nanostructures, with an average diameter of 4.9 ± 1.4 and 2.8 ± 0.7 nm in the case of nanowires and nanotubes, respectively.

Co-loaded titanate nanowires have also been prepared by vapor deposition of cobalt-carbonyl. The carbonylation process was carried out in CO atmosphere in a fluidized bed reactor by the low-temperature thermal decomposition of $Co_2(CO)_8$. During the decarbonylation process Co nanoparticles were formed on the surface of the nanowires while CO₂ was released. The evolution of CO₂ was interpreted as a sign of oxygen vacancy formation in the titania support. Depending on the metal loading, Co was stabilized on the titanate nanowires either in Co²⁺ form by ion exchange (2 wt%) or by cluster formation (4 wt%). The band gap of the nanowires decreased from 3.14 eV to 2.41 eV with 2 wt% cobalt content. Higher cobalt loadings (4 wt%) led to the formation of dispersed Co nanoparticles complexed to oxygen vacancies. The shift from ion-exchange to cluster formation stabilization pathway can be explained by the saturation of available surface ion exchange positions in the titanate nanowires.

Na-form titanate nanotubes were successfully used for water softening in a continuous flow fixed bed ion-exchange column for the removal of "hard" alkali earth metal ions from aqueous solution. The ion-exchange capacity of titanate nanotubes was measured to be 1,2 mmolg⁻¹. By examining the adsorption kinetics of the ion-exchange process, it was demonstrated that at least two types of ion-exchange sites exist in the nanotubes' structure. There are easily accessible sites on the outer and inner surface and on the tips of the tubes which provide rapid ion-exchange and there are sites in the interlayer space providing limited accessibility and slower ion-exchange rate. It was also showed, that in the competition of Ca^{2+} and Mg^{2+} the calcium-ions were favored, which observation was supported by the higher exchange rate of Ca^{2+} -ions. Furthermore while the ion-exchange process of Mg^{2+} was reversible, only limited recovery of exchanged Ca^{2+} could be achieved.

8. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Kónya Zoltánnak, hogy lehetőséget biztosított, segítséget és iránymutatást nyújtott a PhD munkám során, ami nélkül e dolgozat nem készülhetett volna el.

Szeretnék köszönetet mondani Kukovecz Ákosnak a sok segítségért és hasznos tanácsért, amivel hozzájárult a dolgozatom elkészültéhez.

Meg szeretném továbbá köszönni a segítségét és támogatását kollégáimnak, és barátaimnak, alfabetikus sorrendben Kozma Gábornak, Pusztai Péternek és természetesen Szenti Imrének, valamint az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék minden oktatójának, dolgozójának, egyszóval Mindenkinek, aki bármilyen, akár a legapróbb segítséget nyújtotta a munkám során. Még Simon Tímeának is, a mindig precíz és alapos technikusi közreműködéséért.

Meg kell köszönnöm Kaptay Györgynek, aki felébresztette bennem a szikrát, és akinek az inspiráló személye nélkül nem választottam volna e pályát, és mellette néhai Kiricsi Imrének, akivel sajnos már nem volt módom együtt dolgozni, de nélküle nem kerülhettem volna a Szegedi Tudományegyetemre.

Köszönöm továbbá a Nemzeti Kiválóság Program Jedlik Ányos Doktorjelölti Ösztöndíj anyagi támogatását. A kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Végül, de nem utolsó sorban köszönetet szeretnék mondani a számomra legfontosabbaknak, a családomnak, különösen feleségemnek és szüleimnek a folyamatos támogatásukért és türelmükért.

9. IRODALOMJEGYZÉK

- 1. Kasuga, T., et al., *Formation of Titanium Oxide Nanotube*. Langmuir, **1998**. *14*: p. 3160.
- 2. Kasuga, T., et al., *Titania nanotubes prepared by chemical processing*. Advanced Materials, **1999**. *11*: p. 1307.
- 3. Chen, Q., et al., *Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment*. Advanced Materials, **2002**. *14*: p. 1208.
- 4. Wang, Y.Q., et al., *Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes*. Chemical Physics Letters, **2002**. *365*: p. 427.
- 5. Chen, Y.-F., et al., *Preparing titanium oxide with various morphologies*. Materials Chemistry and Physics, **2003**. *81*: p. 39.
- 6. Li, W., et al., *The multi-staged formation process of titanium oxide nanotubes and its thermal stability*. Materials Letters, **2007**. *61*: p. 730.
- 7. Chen, Q., et al., *The structure of trititanate nanotubes*. Acta Crystallographica Section B, **2002**. *58*: p. 587.
- 8. Bavykin, D.V., et al., *The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO2 nanotubes*. Journal of Materials Chemistry, **2004**. *14*: p. 3370.
- 9. Kukovecz, A., et al., *Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes.* Journal of Physical Chemistry B, **2005**. *109*: p. 17781.
- 10. Horvath, E., et al., *Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave.* Chemistry of Materials, **2007**. *19*: p. 927.
- 11. Horváth, E., Új típusú multifunkciós nanoszerkezetű polimererősítő anyag szintézise és jellemzése, Ph.D. értekezés, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, **2009**, Szeged
- 12. Kozma, G., et al., *Non-equilibrium transformation of titanate nanowires to nanotubes upon mechanochemical activation.* RSC Advances, **2013**. *3*: p. 7681.
- 13. Ma, R., et al., *Nanotubes of lepidocrocite titanates*. Chemical Physics Letters, **2003**. *380*: p. 577.
- 14. Yang, J., et al., *Study on composition, structure and formation process of nanotube Na2Ti2O4(OH)2.* Dalton Transactions, **2003**: p. 3898.
- 15. Nakahira, A., et al., Synthesis of nanotube from a layered H2Ti4O9 center dot H2O in a hydrothermal treatment using various titania sources. Journal of Materials Science, **2004**. *39*: p. 4239.
- 16. Armstrong, G., et al., *Nanotubes with the TiO2-B structure*. Chemical Communications, **2005**: p. 2454.

- 17. Ma, R.Z., et al., *Structural features of titanate nanotubes/nanobelts revealed by Raman, X-ray absorption fine structure and electron diffraction characterizations.* Journal of Physical Chemistry B, **2005**. *109*: p. 6210.
- 18. Saponjic, Z.V., et al., *Shaping nanometer-scale architecture through surface chemistry*. Advanced Materials, **2005**. *17*: p. 965.
- 19. Kubota, Y., et al., *Nanodiffraction and characterization of titanate nanotube prepared by hydrothermal method*. Molecular Crystals and Liquid Crystals, **2006**. *445*: p. 107.
- 20. Wu, D., et al., Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts. Chemistry of Materials, **2006**. 18: p. 547.
- 21. Chen, Q., et al., *Structure and applications of titanate and related nanostructures*. International Journal of Nanotechnology, **2007**. *4*: p. 44.
- 22. Jitputti, J., et al., *Low temperature hydrothermal synthesis of monodispersed flower-like titanate nanosheets.* Catalysis Communications, **2009**. *10*: p. 378.
- 23. Van der Bruggen, B., et al., *Removal of pollutants from surface water and groundwater by nanofiltration: overview of possible applications in the drinking water industry*. Environmental Pollution, **2003**. *122*: p. 435.
- 24. Li, S., et al., An innovative treatment concept for future drinking water production: fluidized ion exchange-ultrafiltration-nanofiltration-granular activated carbon filtration. Drink. Water Eng. Sci. Discuss., **2009**. 2: p. 1.
- 25. Lee, H.-J., et al., *A feasibility study on water softening by electrodeionization with the periodic polarity change.* Desalination, **2012**. 284: p. 221.
- 26. Rao, G.P., et al., *Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review.* Separation and Purification Technology, **2007**. *58*: p. 224.
- 27. Sun, X.M., et al., *Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes*. Chemistry-a European Journal, **2003**. *9*: p. 2229.
- 28. Liu, S.-S., et al., *Application of titanate nanotubes for Cu(II) ions adsorptive removal from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, **2009**. *147*: p. 188.
- 29. Bavykin, D.V., et al., *Kinetics of Alkali Metal Ion Exchange into Nanotubular and Nanofibrous Titanates.* The Journal of Physical Chemistry C, **2007**. *111*: p. 14644.
- 30. Bavykin, D.V., et al., *Deposition of Pt, Pd, Ru and Au on the surfaces of titanate nanotubes.* Topics in Catalysis, **2006**. *39*: p. 151.
- 31. Wang, T., et al., Adsorption and desorption of Cd(II) onto titanate nanotubes and efficient regeneration of tubular structures. Journal of Hazardous Materials, **2013**. 250–251: p. 379.

- 32. Du, A.J., et al., *Sequestration of cadmium ions using titanate nanotube*. Journal of Hazardous Materials, **2011**. *187*: p. 401.
- 33. Wang, L., et al., *Highly efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions by amino-functionalized titanate nanotubes*. Chemical Engineering Journal, **2013**. 225: p. 153.
- Li, N., et al., *Highly Efficient, Irreversible and Selective Ion Exchange Property* of Layered Titanate Nanostructures. Advanced Functional Materials, 2012. 22: p. 835.
- 35. (WHO), W.H.O., *Guideline for Drinking-Water Quality: Recommendations*. Vol. 1. **2004**: WHO.
- 36. Pearson, R.G., *Hard and Soft Acids and Bases*. Journal of the American Chemical Society, **1963**. 85: p. 3533.
- 37. Liu, W., et al., Adsorption of Pb2 +, Cd2 +, Cu2 + and Cr3 + onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions. Science of The Total Environment, **2013**. 456–457: p. 171.
- 38. Zhu, H.Y., et al., *Phase transition between nanostructures of titanate and titanium dioxides via simple wet-chemical reactions*. Journal of the American Chemical Society, **2005**. *127*: p. 6730.
- 39. Marinkovic, B.A., et al., *Structural resistance of chemically modified 1-D nanostructured titanates in inorganic acid environment*. Materials Characterization, **2010**. *61*: p. 1009.
- 40. Mao, Y.B., et al., *Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures*. Journal of the American Chemical Society, **2006**. *128*: p. 8217.
- 41. Morgado, E., et al., *Multistep structural transition of hydrogen trititanate nanotubes into TiO(2)-B nanotubes: a comparison study between nanostructured and bulk materials.* Nanotechnology, **2007**. *18*.
- 42. Xu, H.F., et al., *Stability and structure changes of Na-titanate nanotubes at high temperature and high pressure*. Powder Diffraction, **2014**. *29*: p. 147.
- 43. Cortes-Jacome, M.A., et al., *In situ thermo-Raman study of titanium oxide nanotubes*. Catalysis Today, **2007**. *126*: p. 248.
- 44. Lee, C.K., et al., *Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates.* Journal of Colloid and Interface Science, **2007**. *316*: p. 562.
- 45. Zhang, M., et al., *Effect of annealing temperature on morphology, structure and photocatalytic behavior of nanotubed H2Ti2O4(OH)(2)*. Journal of Molecular Catalysis a-Chemical, **2004**. *217*: p. 203.

- 46. Rónavári, A., et al., *Structure and stability of pristine and Bi and/or Sb decorated titanate nanotubes.* Journal of Molecular Structure, **2013**. *1044*: p. 104.
- 47. Wada, E., et al., *Effect of preparation conditions on the structural and acid catalytic properties of protonated titanate nanotubes*. Journal of Materials Chemistry A, **2013**. *1*: p. 12768.
- 48. Kitano, M., et al., *Protonated Titanate Nanotubes with Lewis and Bronsted Acidity: Relationship between Nanotube Structure and Catalytic Activity.* Chemistry of Materials, **2013**. 25: p. 385.
- 49. Toledo-Antonio, J.A., et al., Morphology induced CO, pyridine and lutidine adsorption sites on TiO2: Nanoparticles, nanotubes and nanofibers. Catalysis Today, **2010**. 155: p. 247.
- 50. Busca, G., Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts. Catalysis Today, **1998**. *41*: p. 191.
- 51. Zaki, M.I., et al., *In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO2–Al2O3, TiO2, ZrO2 and CeO2: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2001**. *190*: p. 261.
- 52. Dias, A.S., et al., *Exfoliated titanate, niobate and titanoniobate nanosheets as solid acid catalysts for the liquid-phase dehydration of d-xylose into furfural.* Journal of Catalysis, **2006**. 244: p. 230.
- 53. Sasaki, T., et al., *Preparation and Acid-Base Properties of a Protonated Titanate with the Lepidocrocite-like Layer Structure*. Chemistry of Materials, **1995**. 7: p. 1001.
- 54. Rakiewicz, E.F., et al., *Characterization of Acid Sites in Zeolitic and Other Inorganic Systems Using Solid-State 31P NMR of the Probe Molecule Trimethylphosphine Oxide*. The Journal of Physical Chemistry B, **1998**. *102*: p. 2890.
- 55. Zheng, A., et al., Acid properties of solid acid catalysts characterized by solidstate 31P NMR of adsorbed phosphorous probe molecules. Physical Chemistry Chemical Physics, **2011**. 13: p. 14889.
- Tagusagawa, C., et al., Evaluation of strong acid properties of layered HNbMoO6 and catalytic activity for Friedel–Crafts alkylation. Catalysis Today, 2009. 142: p. 267.
- 57. Takagaki, A., et al., *Nanosheets as highly active solid acid catalysts for green chemical syntheses*. Energy & Environmental Science, **2010**. *3*: p. 82.
- 58. Gibbs, G.V., et al., A Connection between Empirical Bond Strength and the Localization of the Electron Density at the Bond Critical Points of the SiO Bonds in Silicates. The Journal of Physical Chemistry A, **2004**. *108*: p. 7643.

- 59. Sastre, G., et al., *Modelling of Bronsted acidity in AFI and CHA zeotypes*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, **1998**. *94*: p. 3049.
- 60. Takagaki, A., et al., *Exfoliated Nanosheets as a New Strong Solid Acid Catalyst*. Journal of the American Chemical Society, **2003**. *125*: p. 5479.
- 61. Zhao, Z.C., et al., *Cu-exchanged Al-rich SSZ-13 zeolite from organotemplate-free* synthesis as NH3-SCR catalyst: Effects of Na+ ions on the activity and hydrothermal stability. Applied Catalysis B-Environmental, **2017**. 217: p. 421.
- 62. Odenbrand, C.U.I., et al., *Surface-Acidity of Silica Titania Mixed Oxides*. Journal of Catalysis, **1992**. *135*: p. 505.
- 63. Sigl, M., et al., Characterization of the acid properties of [Al]-, [Ga]- and [Fe]-HZSM-5 by low-temperature FTIR spectroscopy of adsorbed dihydrogen and ethylbenzene disproportionation. Catalysis Letters, **1997**. 45: p. 27.
- 64. Perry, E.P., An Infrared Study of Pyridine Adsorbed on Acidic Solids Characterization of Surface Acidity. J. Catal 2, **1963**: p. 371.
- 65. Toledo-Antonio, J.A., et al., Morphology induced CO, pyridine and lutidine adsorption sites on TiO2: Nanoparticles, nanotubes and nanofibers. Catalysis Today, **2010**. 155: p. 247.
- 66. Hu, W.B., et al., *Atomic-scale control of TiO6 octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response*. Scientific Reports, **2014**. *4*.
- 67. Jacobs, P.A., et al., *Some unusual properties of activated and reduced AgNaA zeolites.* Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, **1979**. *75*: p. 56.
- 68. Wang, X.C., et al., *Probing of photocatalytic surface sites on SO4 (2-)/TiO2 solid acids by in situ FT-IR spectroscopy and pyridine adsorption.* Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, **2006**. *179*: p. 339.
- 69. Benaliouche, F., et al., *NH3-TPD and FTIR spectroscopy of pyridine adsorption studies for characterization of Ag- and Cu-exchanged X zeolites*. Microporous and Mesoporous Materials, **2008**. *111*: p. 80.
- 70. Travert, A., et al., *Use of pyridine CH(D) vibrations for the study of Lewis acidity of metal oxides*. Applied Catalysis a-General, **2006**. *307*: p. 98.
- 71. Huber, G.W., et al., *Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering.* Chemical Reviews, **2006**. *106*: p. 4044.
- 72. Huang, J., et al., *Tuning the support acidity of flame-made Pd/SiO2-Al2O3 catalysts for chemoselective hydrogenation*. Journal of Catalysis, **2011**. 281: p. 352.
- 73. Robinson, A.M., et al., *Bifunctional Catalysts for Upgrading of Biomass-Derived Oxygenates: A Review.* Acs Catalysis, **2016**. *6*: p. 5026.

- 74. Lee, C.R., et al., *Catalytic roles of metals and supports on hydrodeoxygenation of lignin monomer guaiacol.* Catalysis Communications, **2012**. *17*: p. 54.
- 75. Song, G.Y., et al., *Substrate Activation Strategies in Rhodium(III)-Catalyzed Selective Functionalization of Arenes.* Accounts of Chemical Research, **2015**. 48: p. 1007.
- 76. Gensch, T., et al., *Mild metal-catalyzed C-H activation: examples and concepts*. Chemical Society Reviews, **2016**. *45*: p. 2900.
- 77. Kolen'ko, Y.V., et al., *Hydrothermal synthesis and characterization of nanorods* of various titanates and titanium dioxide. Journal of Physical Chemistry B, **2006**. *110*: p. 4030.
- 78. Du, Y.L., et al., *Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, **2006**. 67: p. 2405.
- Scepanovic, M.J., et al., Characterization of Anatase TiO2 Nanopowder by Variable-Temperature Raman Spectroscopy. Science of Sintering, 2009. 41: p. 67.
- 80. Wang, G., et al., *Preparation and electrochemical capacitance behavior of TiO2-B nanotubes for hybrid supercapacitor*. Materials Letters, **2012**. *71*: p. 120.
- 81. Poirier, G.E., et al., Scanning Tunneling Microscopic and Auger-Electron Spectroscopic Characterization of a Model Catalyst - Rhodium on Tio2(001). Journal of Physical Chemistry, **1993**. 97: p. 5965.
- 82. Berko, A., et al., *STM study of rhodium deposition on the TiO2(110)-(1x2) surface*. Surface Science, **1997**. *372*: p. 202.
- 83. Ovari, L., et al., *Growth of Rh nanoclusters on TiO2 (110): XPS and LEIS studies*. Applied Surface Science, **2006**. *252*: p. 8624.
- 84. Pótári, G., *Katalizátorok felületének jellemzése röntgen-fotoelektron spektroszkópiával*, Ph.D. értekezés, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, Szegedi Tudományegyetem, **2014**, Szeged
- 85. Jin, H.Y., et al., In situ Cobalt-Cobalt Oxide/N-Doped Carbon Hybrids As Superior Bifunctional Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution. Journal of the American Chemical Society, **2015**. 137: p. 2688.
- 86. Gao, S., et al., *Partially oxidized atomic cobalt layers for carbon dioxide electroreduction to liquid fuel.* Nature, **2016**. 529: p. 68.
- Yang, Y., et al., Porous Cobalt-Based Thin Film as a Bifunctional Catalyst for Hydrogen Generation and Oxygen Generation. Advanced Materials, 2015. 27: p. 3175.

- Chirik, P.J., Iron- and Cobalt-Catalyzed Alkene Hydrogenation: Catalysis with Both Redox-Active and Strong Field Ligands. Accounts of Chemical Research, 2015. 48: p. 1687.
- 89. Suvanto, S., et al., Controlled deposition of Co2(CO)8 on silica in a fluidized bed reactor: IR, chemisorption and decomposition studies. Applied Catalysis A: General, **1999**. 177: p. 25.
- 90. Rupilius, W., et al., *Hydroformylation of 1-Pentene and 1-Hexene in Presence of Phosphine-Modified Catalysts.* Product R&D, **1971**. *10*: p. 142.
- 91. van Boven, M., et al., In situ IR spectroscopic studies of the cobalt carbonyl/trin-butylphosphine hydroformylation catalyst. II. Journal of Organometallic Chemistry, **1975**. 84: p. 65.
- 92. Cesano, F., et al., *Designing TiO2 Based Nanostructures by Control of Surface Morphology of Pure and Silver Loaded Titanate Nanotubes*. Journal of Physical Chemistry C, **2010**. *114*: p. 169.
- 93. Chuang, T.J., et al., Interpretation of X-Ray Photoemission Spectra of Cobalt Oxides and Cobalt Oxide Surfaces. Surface Science, **1976**. 59: p. 413.
- 94. Ho, S.W., et al., *Effect of Particle-Size on Co Hydrogenation Activity of Silica Supported Cobalt Catalysts.* Journal of Physical Chemistry, **1990**. *94*: p. 6396.
- 95. Petitto, S.C., et al., *Cobalt oxide surface chemistry: The interaction of CoO(1 0 0), Co3O4(1 1 0) and Co3O4(1 1 1) with oxygen and water.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2008**. 281: p. 49.
- 96. Zsoldos, Z., et al., *Structure and catalytic activity of alumina supported platinumcobalt bimetallic catalysts. 3. Effect of treatment on the interface layer.* The Journal of Physical Chemistry, **1992**. *96*: p. 9393.
- 97. Kukovecz, Á., et al., Probing the interaction of Au, Rh and bimetallic Au–Rh clusters with the TiO2 nanowire and nanotube support. Surface Science, 2011. 605: p. 1048.
- 98. Oszkó, A., et al., *Structure of the Au–Rh bimetallic system formed on titanate nanowires and nanotubes.* Vacuum, **2011**. 85: p. 1114.
- 99. Madarasz, D., et al., *Metal loading determines the stabilization pathway for Co2+ in titanate nanowires: ion exchange vs. cluster formation.* Physical Chemistry Chemical Physics, **2013**. *15*: p. 15917.
- 100. B.Nagy, J., Bodart, P., Hannus, I., Kiricsi, I., *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*. **1998**, Szeged: DecaGen Ltd.
- 101. Barri, S.A.I., et al., *Binary and Ternary Cation-Exchange in Zeolites*. Journal of Chromatography, **1980**. 201: p. 21.

- 102. Rytwo, G., et al., *Exchange reactions in the Ca-Mg-Na-montmorillonite system*. Clays and Clay Minerals, **1996**. *44*: p. 276.
- 103. Bavykin, D.V., et al., *Kinetics of alkali metal ion exchange into nanotubular and nanofibrous titanates.* Journal of Physical Chemistry C, **2007**. *111*: p. 14644.
- 104. Wang, X.K., et al., *Carbon nanotubes*. Environmental Science & Technology, **2005**. *39*: p. 2856.
- 105. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.* Acta Crystallographica Section A, **1976**. *32*: p. 751.