

Titanát nanocsövek szintézise, jellemzése
és egy lehetséges képződési modellje

Ph. D. értekezés tézisei

Hodos Mária

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2007

Titanát nanocsövek szintézise, jellemzése és egy lehetséges képződési modellje

Ph. D. értekezés tézisei

Hodos Mária

Témavezetők:
Dr. Kiricsi Imre
Dr. Kónya Zoltán
Dr. Kukovecz Ákos

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2007

1. Előzmények és célok

Egyedi fizikai tulajdonságaik és széleskörű alkalmazási lehetőségeik miatt a nanocsöves szerkezettel rendelkező anyagokat nagy érdeklődés övezi. A szén nanocsövek felfedezését követően jó néhány oxid nanocsövet sikerült szintetizálni az elmúlt évek során. Közülük is a titán-oxid nanocsövek jelentős figyelmet vívtak ki maguknak kitűnő stabilitással és fotokatalitikus aktivitással ötvözött sajátos alakjuk révén, ezért különösen fontos lenne hatékony eljárással nanocsövet szintetizálni TiO_2 -ból. A különböző kémiai előállítási módszerek közül az alkáli hidrotermális messze kimagaslik, mert ipari méretekben is alkalmazható, olcsó, egylépéses, nem igényel drága berendezéseket és speciális vegyszereket.

Az alkáli hidrotermális módszerrel szintetizált titanát nanocső kialakulásának megértéséhez és fizikai, kémiai tulajdonságainak felderítéséhez elengedhetetlen szerkezetének pontos ismerete. Kialakulásának egzakt mechanizmusa még mindig heves viták tárgyát képezi a szakirodalomban, sőt a csövek anyagi minősége sem egyértelmű.

Csőves szerkezetük és viszonylag nagy fajlagos felületük ösztönzőleg hat a heterogén katalízis területén folytatott kutatásokra is. Az egyik irány a nanocsövek katalizátor hordozó szerepének vizsgálata, a másik pedig fotokatalitikus aktivitásuk növelése megfelelő félvezető nanorészecskék segítségével.

Munkánk során négy szempont szerint tanulmányoztuk a titanát nanocsöveket:

1. Szintézisparaméterek hatásának vizsgálata a nanocsövek kialakulására.
2. Anyagi minőség, termikus stabilitás és ioncser képesség meghatározása.
3. Képződési mechanizmus tisztázása és megértése.
4. Katalízisben történő alkalmazásának kiterjesztése.

2. Kísérleti rész

A titanát nanocsöveket alkáli hidrotermális módszerrel szintetizáltuk, melynek során TiO_2 anatáz módosulatát 10 M NaOH vizes oldatával kevertük össze. Az így keletkezett fehér szuszpenziót teflonbéléses acélautoklávban 130 °C-on 24 h-n keresztül hőkezeltük keverés és rázás mellőzésével. A terméket pH 8 érték eléréséig desztillált vízzel mostuk, majd levegőn szárítottuk. A képződött nanocsövek 90-100 nm hosszúak és 8-10 nm szélesek, valamint nagy felbontású transzmissziós elektronmikroszkópia (HRTEM) vizsgálatok szerint csigavonalú keresztmetszeti vetülettel rendelkeznek.

Minőségi és mennyiségi jellemzése a szintetizált csöveknek transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) történt. A titanát nanocsövek vizsgálatában kitűnően alkalmazhatónak bizonyult a Raman spektroszkópia is, mindezek mellett a következő vizsgálati módszereket használtuk még: HRTEM, pásztázó elektronmikroszkópia (SEM), röntgendiffrakció (XRD) és fajlagos felület meghatározás N_2 adszorpcióval.

A titanát nanocsövek kialakulását befolyásoló szintéziskörülmények részletes vizsgálatát végeztük el. Tanulmányoztuk a szintézisidőnek, szintézishőmérsékletnek, az alkalmazott NaOH oldat koncentrációjának és a prekursor anyagi minőségének nanocső kialakulására gyakorolt hatását.

Az átfogó XRD és spektroszkópiai vizsgálatok elvégzése után kritikus szemmel ítéltük meg a nanocső anyagi minőségéről megjelent publikációkat. Minden próbálkozásunk ellenére a titanát nanocsövek lapfeltekeréses mechanizmusát nem tudtuk megerősíteni, mert kísérleti eredményeink ellentmondtak annak. Rámutattunk a lapfeltekeréses elmélet hiányosságaira és felsorakoztattuk az ellentmondásokat, végül kidolgoztunk egy új lehetséges képződési modellt a titanát nanocsövek kialakulására.

Megterveztünk és meg is valósítottunk egy új szintézis módszert, mellyel egy lépésben CdS nanorészecskékkel módosított és egyben fotokémiaailag aktív titanát nanocső állítható elő.

Előre elkészített Pt nanorészecskékkel impregnáltuk a titanát nanocsöveket és az így elkészített katalizátort ciklohexén hidogénezésének ill. dehidrogénezésének reakcióiban teszteltük.

3. Új tudományos eredmények

1. Szintéziskörülmények optimalizálásával kapcsolatos eredmények

- 1.1. Optimalizáltuk az alkáli hidrotermális módszerrel előállítható titanát nanocsövek szintézisének körülményeit. Azt tapasztaltuk, hogy 24 h reakcióidő és 10 M NaOH oldat alkalmazása, 130 °C-on anatózból kiindulva 100%-os konverziót eredményez. Ilyen paraméterek mellett a nanocsövek 124,7 m²/g fajlagos felülettel, 8-10 nm külső és 3-4 nm belső átmérővel, valamint 90-100 nm hosszúsággal rendelkeznek.
- 1.2. Elsőként mutattuk ki, hogy a kiindulási anatóz részecskemérete nem befolyásolja a képződő nanocsövek méretbeli paramétereit. 90, 60 illetve 6 nm-es anatóz részecskéből kiindulva a keletkező nanocsövek hossza azonosnak bizonyult, ami egyértelműen arra utal, hogy a nanocsövek kialakulása független az anatóz részecskeméretétől.

2. Titanát nanocsövek jellemző tulajdonságaival kapcsolatos eredmények

- 2.1. Bizonyítottuk, hogy a keletkező nanocsövek anyaga nem anatóz, hanem torzult trititanát szerkezettel rendelkezik. A hidrotermális módszerrel előállított nanocsövek röntgendiffraktogramja és Raman spektruma karakterisztikusan eltér az anatózétól, valamint a nanocső jellemző reflexiói és Raman eltolódásai a Na₂Ti₃O₇-val mutatnak részben egyezést. A szerkezet torzulására a nanocső Raman spektrumán megjelenő extra sávok utalnak.
- 2.2. A titanát nanocső termikus stabilitását nitrogénben hevített minták vizsgálatával tanulmányoztuk. A TEM vizsgálatok szerint a titanát nanocsövek alakjukat egészen 500 °C-ig megőrzik. Az XRD és Raman spektroszkópiai eredmények azt mutatják, hogy 600 °C-on a struktúra összeomlik, majd a csövek 700 °C-on Na₂Ti₃O₇-á kristályosodnak és egészen 800 °C-ig megtartják ezt a formát.
- 2.3. Bizonyítottuk, hogy a titanát nanocső ioncsere képességgel rendelkezik, továbbá sikeresen cseréltük le a titanát nanocső Na⁺ kationját alkálifém- és alkáliföldfém kationokra. A kation méretétől függően a Raman spektrum 660 és 905 cm⁻¹ sávjainak kék illetve vörös eltolódását tapasztaltuk.

3. Titanát nanocsövek kialakulásával kapcsolatos eredmények

- 3.1. Elsőként szintetizáltunk titanát nanocsöveket koncentrált Na_2S oldattal anatózból hidrotermális körülmények között. Mivel a S^{2-} anion erős Brønsted bázis, ezért 10 M Na_2S oldat erős lúgos közeget eredményez, azaz a Na_2S -alapú szintézisek hasonló mechanizmussal mehetnek végbe, mint a NaOH -alapúak.
- 3.2. TEM vizsgálataink során a titanát nanocső eddig ismert csigavonalú keresztmetszeti vetülete mellett még három különböző keresztmetszeti vetületet – hagymaszerű és két többszörös csigavonalú – fedeztünk fel. A nanocső keresztmetszeti vetületét a kristálynövekedési gócként működő nanohurok alakja határozza meg. Mivel a hurkok hossza és átmérője pár nanométer, ezért hajlékonyak és könnyen felvehetik az említett alakzatokat.
- 3.3. Kimutattuk, hogy az anatóz réteges szerkezetű $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -á tud kristályosodni, azonban az már nem képes a továbbiakban nanocsővé formálódni. A magyarázat az lehet, hogy a legstabilabb titán-oxid fázis az adott szintéziskörülmények (10 M NaOH , 130 °C) között a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ezért nem következett be átkristályosodása nanocsővé.
- 3.4. Megmutattuk, hogy az autokláv forgatásával biztosítva a szintézis komponensek intenzív érintkeztetését, a nanocsövek hossza több mint tízszeresükre nő. A keveréssel a diffúziógátlás megszűnik, így a nanocső növekedéséhez szükséges építőelemek, a TiO_6 oktaéderek folyamatosan jutnak el a góckhoz és ezzel hosszabb csövek nőnek.
- 3.5. Egy átfogó vizsgálat eredményeinek értelmezését követően rámutattunk a jelenleg elfogadott mechanizmus hiányosságaira, majd egy új kristálynövekedéses képződési mechanizmust javasoltunk, mely jobban összhangban van a kísérleti eredményekkel. Elképzelésünk szerint, az anatóz kristály felszínéről lehámozódik egy aprócska darab maga után hagyva egy teraszt a szemcsén. A levált darabka $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lappá kristályosodik, majd nanohurokká tekeredik, ami képezhet egyszeri csigavonalat, többszöri csigavonalat vagy több lap hagyma-szerűen hurkot is alkothat. Az anatóz az alkáli hidrotermális körülmények között TiO_6 egységekre esik szét, amelyek a továbbiakban a kristálynövekedés folyamatának építőköveiként hasznosulnak és képeznek nanocsövet.

4. Módosított titanát nanocsövekkel kapcsolatos eredmények

- 4.1. Sikeresen rögzítettünk két lépésben CdS és ZnS, valamint egy lépésben komplex segítségével CdS nanorészecskéket titanát nanocsövön. A nanocső torzult trititanát falszerkezetének ioncsere pozícióiban lévő Cd^{2+} ionokból CdS nanorészecskék voltak növeszthetők. A kétlépéses eljárás során a Cd^{2+} ioncserélt titanát nanocső vizes szuszpenziójába H_2S -t buborékoltattunk szobahőmérsékleten. Az egylépéses esetben a CdS kialakulásához szükséges Cd^{2+} iont Cd-EDTA komplex segítségével juttattuk a szintéziskeverékbe. Két jellemző különbség állapítható meg a módszerek között: (i) az egylépéses módszer kisebb CdS részecskéket eredményez (számszerűleg 5,3 nm, míg a kétlépéses 6,0 nm átmérőjű részecskéket); (ii) az egylépéses módszert alkalmazva a nanocsövek felületét teljesen beborítják a CdS nanorészecskék.
- 4.2. Kimutattuk, hogy a CdS nanorészecskékkel módosított titanát nanocsövek fotokatalitikusan aktívvá váltak a módosítatlan titanát nanocsőhöz viszonyítva. A fotoérzékenységet a titanát nanocső falára tapadó félvezető nanorészecskék segítségével értük el.
- 4.3. Pt nanorészecskékkel dópolt titanát nanocsöveket elsőként alkalmaztuk katalizátorként ciklohexén hidrogénezésének és dehidrogénezésének reakcióihoz. A hagyományos katalizátorokkal összevetve érdekes tulajdonságokkal rendelkezik a Pt nanorészecskével dópolt titanát nanocső.

4. Az eredmények gyakorlati alkalmazása

Az elért eredmények elsősorban az alap kutatás területén bírnak jelentőséggel. Mindamellett egy nanostruktúrájú anyag, mint a titanát nanocső, szelektív és nagy mennyiségben történő előállításához szükséges optimális körülmények meghatározása mindig is magában hordozza a gyakorlati jelentőséget.

Két módszert is kidolgoztunk a csövek CdS nanorészecskékkel történő módosítására, ami további alkalmazási lehetőségeik miatt jelentős. Lépéseket tettünk abba az irányba is, hogy bebizonyítsuk, a CdS-dal módosított csövek fotokatalitikus úton festékanyagok bontására alkalmasak, és a csövek különleges tulajdonságaiknak köszönhetően katalizátorhordozóként is használhatók.

5. A doktori értekezés alapját képező közlemények

- 1. Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles**
M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
Chemical Physics Letters 399 (2004) 512-515
IF: 2,438, idegen hivatkozás: 20
- 2. Catalysis by pre-prepared platinum nanoparticles supported on trititanate nanotubes**
M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi
Reaction Kinetics and Catalysis Letters 84 (2005) 341-350
IF: 0,475
- 3. Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles**
Á. Kukovecz, M. Hodos, Z. Kónya, I. Kiricsi
Chemical Physics Letters 411 (2005) 445-449
IF: 2,438, idegen hivatkozás: 2
- 4. Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes**
Á. Kukovecz, M. Hodos, E. Horváth, Gy. Radnóczy, Z. Kónya, I. Kiricsi
Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 17781-17783
IF: 3,834, idegen hivatkozás: 13
- 5. Vibrational spectroscopic studies on the formation mechanism of ion-exchangeable titania nanotubes**
M. Hodos, H. Haspel, E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
Proceedings of the XIX. Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials
(Edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring)
AIP Conference Proceedings 786 (2005) 345-348

6. A doktori értekezéshez kapcsolódó előadások, posztterek

- 1. CdS-dal dópolt titán-oxid nanocsövek szintézise és jellemzése**
Hodos M., Kiricsi I.
MTA Felületkémi és Nanoszerkezeti Munkabizottság,
Szeged, 2003. okt. 22. (előadás)
- 2. Porous tubular alkali titanate – Synthesis and characterization**
Hodos M., Kónya Z., Horváth E., Radnóczy Gy., Kiricsi I.
XI. Zeolite Forum,
Wysowa, 2004. aug. 29.-szept. 3. (előadás)
- 3. Tubular alkali titanate based photocatalyst-Synthesis and characterization**
I. Kiricsi, M. Hodos, E. Horváth, Gy. Radnóczy, Z. Kónya
7th Pannonian International Symposium on Catalysis,
Srni, 2004. szept. 12-16. (előadás)

4. **Let's roll up alkali titanate nanotubes!**
M. Hodos, Z. Kónya, E. Horváth, I. Kiricsi
2nd Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience,
Szeged, 2004. szept. 30.-okt. 2. (előadás)
5. **Vibrational spectroscopic studies on the formation mechanism of ion-exchangeable titania nanotubes**
M. Hodos, H. Haspel, E. Horváth, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi
XIX. International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials,
Kirchberg, 2005. márc. 12-19. (poszter)
6. **Titán-oxid nanocsövek szintézise és jellemzése**
Hodos M.
MTA Katalízis Munkabizottság,
Budapest, 2005. febr. 22. (előadás)
7. **Göngyölködjünk fel a titán-oxid nanocső rejtélyt!**
Hodos M.
MTA Fizikai és Anyagtudományi Kutatóintézet
Budapest, 2005. márc. 30. (előadás)

7. Egyéb közlemények, konferenciák

1. **Tubular inorganic nanostructures**
I. Kiricsi, Á. Fudala, D. Méhn, Á. Kukovecz, Z. Kónya, M. Hodos, E. Horváth, M. Urbán,
T. Kanyó, É. Molnár, R. Smajda
Current Applied Physics 6 (2006) 212-215
IF: 1,116, idegen hivatkozás: 1
2. **Catalytic detoxification of C₂-chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts**
J. Halász, M. Hodos, I. Hannus, Gy. Tasi, I. Kiricsi
Colloids and Surfaces A 265 (2005) 171-177
IF: 1,440, idegen hivatkozás: 1
3. **Spectroscopic studies on the transfer of surface chemistry from 2D to 3D systems**
Molnár É., Hodos M., Kónya Z., Kiricsi I.
VII. International on Molecular Spectroscopy
Wlodek Zdroj, 2003. szept. 11-14. (poszter)
4. **Encapsulation of platinum nanoparticles into the mesoporous SBA-15 structure**
Hodos M., Kónya Z., Kiricsi I.
X. Zeolite Forum
Tucson, 2003. szept. 21-26. (előadás)

5. Catalytic Detoxification of C₂-Chloro-Hydrocarbons over Mixed Oxide and Modified Zeolite Catalysts

J. Halasz, M. Hodos, Sz. Lorincz, I. Kiricsi

6th International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe and the Commonwealth of Independent States
Prague, 2003. szept. 1-4. (előadás)

6. Catalytic hydrodechlorination of C₂-chlorohydrocarbons

Hodos M., Halász J., Kiricsi I.

4th International Symposium Young People and Multidisciplinary Research
Temesvár, 2002. nov. 14-15. (poszter)

7. Klórtartalmú C₂-szerves vegyületek lebontása egyszerű és összetett oxidkatalizátorokon

Hodos M., Halász J., Hannus I., Kiricsi I.

9th Symposium on Analytical and Environmental Problems
Szeged, 2002. szept. 30. (előadás)

8. Oxidative and reductive destruction of halogenated organics over mixed and zeolite catalysts

Halász J., Imre B., Kanyó T., Gungl A., Hodos M., Tóth M., Hannus I., Kiricsi I.

6th Pannonian International Symposium on Catalysis
Obergurgl, 2002. szept. (előadás)

Összesített impakt faktor: 11,741

Összes idegen hivatkozás: 37

Társszerzői lemondó nyilatkozat

Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a tézisekben foglalt tudományos eredményeket tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel, s tudomásul veszem, hogy azokat ilyen célból a jövőben sem használhatom fel.

Dr. Kiricsi Imre

.....

Dr. Kónya Zoltán

.....

Dr. Kukovecz Ákos

.....

Dr. Radnóczy György

.....

Horváth Endre

.....

Haspel Henrik

.....