

Titán-dioxid alapú, többfalú szén nanocső tartalmú kompozitok előállítása, jellemzése és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálata

Doktori (Ph.D.) értekezés

RÉTI BALÁZS

Témavezető: Dr. Hernádi Klára
egyetemi tanár

Kémia Doktori Iskola
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
SZTE TTIK



2015

Szeged

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék.....	2
Rövidítések jegyzéke	4
1. Bevezetés	5
1.1. Egy globális környezeti probléma: vízszennyezés	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. Heterogén fotokatalízis	7
2.1.1. Heterogén fotokatalízisről általában	7
2.1.2. Félvezető anyagok	9
2.1.3. Félvezetők elektronszerkezete és ebből adódó tulajdonságaik	9
2.1.4. Titán-dioxid (félvezetők) felületén lejátszódó reakciók	11
2.1.5. Milyen az „ideális” félvezető fotokatalizátor?	13
2.2. Fotokatalizátorok hatékonyságának növelési lehetőségei	15
2.2.1. Nemesfémekkel módosított fotokatalizátorok	15
2.2.2. Adalékolással módosított fotokatalizátorok	16
2.2.3. Fotoérzékenyítővel módosított fotokatalizátorok	16
2.2.4. Felületmódosított fotokatalizátorok	17
2.2.5. Kompozit fotokatalizátorok	17
2.3. Titán-dioxid és szén nanocső, valamint az általuk létrehozott kompozitok	19
2.3.1. Szén nanocsövek szerkezete, tulajdonságai, előállítása és felhasználása	19
2.3.2. Titán-dioxid szerkezete, tulajdonságai, előállítása és felhasználása	21
2.3.3. TiO_2/CNT kompozitok előállítása, szerkezete és fotokatalitikus aktivitásuk	24
3. Célkitűzés	29
4. Anyagok és módszerek	30
4.1. Felhasznált anyagok	30
4.2. Szintézis	31
4.2.1. Többfalú szén nanocsövek szintézise, tisztítása és funkcionalizálása	31
4.2.2. Különböző morfológiai sajátosságú $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok szintézise	32
4.2.3. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok előállítása szol-gél módszerrel	33
4.2.4. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok előállítása különböző hőmérsékletű hőkezeléssel	34
4.2.5. $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok előállítása kombinált szol-gél/hidrotermális eljárással	34
4.3. Alkalmazott anyagjellemzési módszerek	35
4.3.1. Röntgendiffrakció (XRD)	35
4.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)	35
4.3.3. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)	36
4.3.4. Raman spektroszkópia	37
4.3.5. Fajlagos felület meghatározás	37
4.3.6. Termogravimetria (TG)	38

4.3.7. UV-látható spektroszkópia (UV-Vis)	38
4.4. Fotokatalitikus reaktorok, tesztreakciók	39
4.4.1. Vertikális megvilágítású fotoreaktor	40
4.4.2. Horizontális megvilágítású fotoreaktor	41
4.4.3. Fotokatalitikus habreaktor	42
4.4.4. Analitikai módszerek	44
5. Eredmények és kiértékelésük.....	46
5.1. A kísérletek során használt MWCNT-ek jellemzése	46
5.2. Különböző morfológiai sajátosságú TiO ₂ /MWCNT kompozitok vizsgálata	52
5.2.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok	52
5.2.2. Fotokatalitikus tesztreakciók	54
5.3. Módosított szol-gél módszerrel előállított TiO ₂ /MWCNT kompozitok vizsgálata	56
5.3.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok	56
5.3.2. Fotokatalitikus tesztreakciók	66
5.3.3. A minták fenol és oxálsav fotokatalitikus lebontási reakciójában mutatott fotokatalitikus aktivitásának összevetése.....	69
5.4. Hőkezeléssel előállított különböző anatáz/rutil arányú TiO ₂ /MWCNT kompozitok vizsgálata.....	71
5.4.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok	72
5.4.2. Fotokatalitikus tesztreakciók	74
5.5. Kombinált szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított TiO ₂ /MWCNT kompozitok vizsgálata.....	77
5.5.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok	77
5.5.2. Fotokatalitikus tesztreakciók	85
6. Összefoglalás	89
7. Summary	93
Köszönetnyilvánítás	97
Irodalomjegyzék.....	98
Mellékletek.....	103

Rövidítések jegyzéke

AOP – nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (*advanced oxidation processes*)

CCVD – katalitikus kémiai gőzleválasztás (*calytic chemical vapour deposition*)

CNT – szén nanocső (*carbon nanotube*)

DSSC – festékérzékenyített napelem (*dye-sensitized solar cell*)

EPD – elektroforetikus leválasztás (*electrophoretic deposition*)

HPLC – nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (*high performance liquid chromatography*)

IR – infravörös (*infrared*)

MWCNT – többfalú szén nanocső (*multiwall carbon nanotube*)

PCB – poliklórozott bifenil (*polychlorinated biphenyl*)

PVD – fizikai gőzleválasztás (*physical vapour deposition*)

SEM – pásztázó elektronmikroszkóp (*scanning electron microscope*)

SWCNT – egyfalú szén nanocső (*singlewall carbon nanotube*)

TEM – transzmissziós elektronmikroszkóp (*transmission electron microscope*)

TG – termogravimetria (*thermogravimetry*)

UV – ultraibolya (*ultraviolet*)

VOC – illékony szerves vegyület (*volatile organic compound*)

VUV – vákuum ultraibolya (*vacuum ultraviolet*)

XRD – röntgendiffrakció (*X-ray diffraction*)

1. Bevezetés

A civilizáció megjelenésével és terjedésével az ember mindinkább használatba vette a Föld erőforrásait. A XVIII-XIX. században lezajlott ipari forradalomnak köszönhetően az ember elkezdte kizsákmányolni a bolygó szinte végtelennek hitt nyersanyagait, az egyre növekvő igények kielégítése végett immáron gépi erőt is felhasználva. Ekkor még igen kevesen gondoltak arra, hogy ezzel mára már visszafordíthatatlan folyamatot indítanak el, amely gyökeresen megváltoztatja és meghatározza a későbbi generációk sorsát.

Megoldást igénylő környezeti problémák (a teljesség igénye nélkül):

- túlnépesedés
- klímaváltozás
- környezetszennyezés
- természeti értékek megőrzése
- hulladékok kezelése

Többek között a fent említett környezeti problémák is jó néhány évtizede aggodalom tárgyát képezik. Mégis úgy tűnik, hogy a tudományos kutatások, a média figyelme, a nemzetközi egyezmények, a környezetvédelmi csoportok akciói, a globális környezettudatosság ellenére is a problémák – részben vagy egészben – mindeddig megoldatlanok maradtak. Környezetünk az emberi tevékenységtől függetlenül is folytonos változásban van. Az elmúlt 200-250 év alatt azonban az ember oly mértékű hatást gyakorolt a bolygó ökoszisztémájára, biológiai és kémiai körfolyamataira (szén-, oxigén-, nitrogén-, kén-, foszfor-, vízkörforgás), melyek túlmutatnak a természetes változáson [1]. Ezen változások káros hatásait azonban már most érzi magán az emberiség. Környezetünk megváltoztatásával saját magát sodorja veszélybe az ember.

1.1. Egy globális környezeti probléma: vízszennyezés

A Földön – kémiailag nem kötött formában – körülbelül 1,36 milliárd km³ víz található. Ennek 96,5%-a tengervíz, 1,76%-a hó és jég, 1,67% talajvíz, a maradék 0,07%-a pedig a talaj nedvességtartalmából, a tavak illetve folyók vizéből, mocsarak vizéből, atmoszférában lévő vízből és az élőlények víztartalmából tevődik össze. A Földön található összes víz csupán 2,5% édesvíz, a maradék sós víz. Az édesvíz 69%-a jégként vagy állandó hó formájában van jelen, míg a maradék döntő többsége (30%) talajvízként, kisebb

hányada pedig folyó-, illetve állóvízként fordul elő. A Földön minden élőlény számára létfontosságú a víz. Az ember életben maradásához nélkülözhetetlen a tiszta édesvíz.

Az ember által felhasznált édesvíz körülbelül 70%-át a mezőgazdaság, 18%-át az ipar, míg 12%-át a háztartási alkalmazások teszik ki [2].

Az idegen anyagok vagy hatások közül szennyezésnek nevezhető minden olyan tényező, amely a felszíni és/vagy felszín alatti vizek minőségét úgy változtatja meg, hogy az adott víz alkalmassága emberi használatra, vagy a benne végbemenő természetes életfolyamatok fenntartására csökken vagy megszűnik [3]. A szennyezések származhatnak pontforrásból vagy diffúz forrásból. Az előbbire jó példa egy gyógyszergyár szennyvizének folyóba történő juttatása, míg az utóbbi tipikus példája a mezőgazdaságban felhasznált műtrágyák folyó- vagy talajvízbe mosódása.

A vízben előforduló antropogén szennyezéseket csoportosíthatjuk:

- makroszkopikus szennyezőkre (pl.: homok, iszap, szemét, műanyagok bomlásából származó apró műanyag szemcsék)
- szervetlen vegyületekre (pl.: savak/lúgok, nitrátok, foszfátok, nehézfémionok, közettörmelék, stb.)
- szerves vegyületekre (pl.: PCB, felületaktív anyagok, gyógyszermaradványok, festékek, szénhidrogének, peszticidek, stb.)
- kórokozókra (baktériumok (pl.: szalmonella), vírusok (pl.: norovírus))
- hőszennyezésre (pl.: nem megfelelően lehűtött ipari hűtővizek természetes vizekbe engedése)

A fent említett szennyezések elsődleges forrása az ember által a természetes vizekbe jutatott szennyvíz, mely lehet mezőgazdasági, ipari, vagy városi csapadékvíz. A vízszennyezés visszaszorítása érdekében vagy az emissziót csökkentjük valamilyen módon, vagy a természetes vizekbe kerülő vizet megtisztítjuk.

A szennyvízkezelésnek változatos problémákra kell megoldást nyújtania, hiszen a különböző karakterisztikájú szennyezők különféle hatást gyakorolnak a környezetre. Míg a szennyezett vízben lévő kórokozók egészségkárosító hatása egyértelmű és viszonylag hamar észlelhető, addig például az ipari szennyezés által vízbe került nehézfémionok vagy gyógyszermaradványok káros hatásai csak hónapok vagy évek múlva válnak szembetűnővé. A szennyvizek kezelése, legyen az bármilyen eredetű, igen soklépéses és bonyolult feladat, de erre ma már léteznek hatékony fizikai-kémiai-biológiai eljárások. Mindezek ellenére a tisztított szennyvizekbe és így a természetes vizekbe is kerülhetnek olyan anyagok, melyek mérgezőek a tisztítási folyamatban használt élőlényekre, vagy

nagyfokú ellenálló képességet mutatnak a hagyományos eltávolítási technikákkal szemben. Ilyen esetekben egy újabb eljárásnak kell alávetni a kezelni kívánt vizet, mely ezeket a szennyezéseket ártalmatlan, a természetes vizekben lebomló/lebontható anyagokká alakítja, lehetőleg kis energiafogyasztás mellett.

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (AOP) eleget tesznek a fent említett feltételeknek. Az AOP technikák lényege, hogy a tisztítási eljárás során reaktív gyököket alakítunk ki, amik a vízben lévő anyagokat nem szelektív módon oxidálják [4]. Az oxidáció akár a teljes mineralizációig is végezhető. A gyökkeltés többféle úton valósulhat meg: gyököket hozhatunk létre VUV sugárzással, ózon használatával, Fenton és foto-Fenton reakciókkal, továbbá heterogén fotokatalitikus módszerrel [5, 6].

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Heterogén fotokatalízis

2.1.1. Heterogén fotokatalízisről általában

Akira Fujishima és *Kenichi Honda* 1972-ben a *Nature*-ben megjelent, azóta sokat idézett publikációjukban félvezető fém-oxidon (TiO_2) történő, fény hatására végbemenő vízbontásról számoltak be [7]. Ezen közlemény megjelenésének hatására egyre több kutató kezdett el foglalkozni a félvezető fém-oxidok előállításával és felhasználási lehetőségeik kutatásával. Napjainkra bebizonyosodott, hogy ezek az anyagok kulcsfontosságúak lehetnek a fény – legyen az mesterséges vagy természetes (Nap) – energiájának kémiai energiává történő átalakításában, vagy éppen vízben illetve levegőben előforduló, kémiai ellenálló szennyező vegyületek lebontásában.

Mit is nevezünk fotokatalízisnek? Erre a kérdésre nem egyszerű válaszolni, ugyanis a tudományterület viszonylag fiatal még, s így fogalomrendszere még nem teljesen kiforrott [8, 9]. Katalízisről akkor beszélünk, ha valamilyen anyag (katalizátor) jelenlétében egy kémiai reakció aktiválási energiája lecsökken, így a reakció sebessége nő, továbbá a reakció során a katalizátor nem szenved irreverzibilis változást. Fotokatalízisről akkor beszélünk, ha valamilyen katalizátor jelenléte gyorsít egy adott fotokémiai reakciót, vagy a katalizátor és fény egyidejű hatása eredményezi a kémiai átalakulást vagy fotokémiai reakció felgyorsulását. Érdeemes megjegyezni, hogy ez a definíció magában foglalja a

fotoérzékenyítést is, ahol a fotoérzékenyítő anyag fotonabszorpciója indukálja a kémiai változást.

Ha heterogén fotokatalízisről beszélünk, akkor a rendszerünk még bonyolultabb, mivel ebben az esetben a fotokatalitikus reakció végbemenetelekor egyidejűleg legalább két fázis van jelen. A fotokatalizátor általában szilárd fázisú, és a vele érintkezésben lévő folyadék vagy gáz tartalmazza a lebontani kívánt szennyezőt. Továbbá a rendszer még összetettebb lehet, ha a folyadékfázison valamilyen gázt buborékoltatunk át. Megfontolva a fázisok és a bennük lévő anyagok fizikai-kémiai kölcsönhatásait [8], kiderül, hogy egy ilyen rendszer pontos fizikai-kémiai leírása nagyon nehéz, szinte lehetetlen.

A fotokatalizátorok hatékonyságának jellemzésére *Serpone* és munkatársai próbáltak különböző fogalmakat bevezetni [10, 11]: ezek a kvantumhasznosítási tényező (quantum yield) és fotohatékonyság (photonic efficiency) voltak. A kvantumhasznosítási tényező egyenlő a fény hatására történő átalakulások (átalakult reaktánsok vagy keletkezett termékek) számának és a rendszer által elnyelt fotonok számának hányadosával. A fotohatékonyság egyenlő a rendszerben fény hatására történő átalakulások és a rendszer által elnyelt, adott hullámhosszúságú fotonok számának hányadosával. Mivel azonban ezek a paraméterek függenek a kísérleti elrendezéstől és pontos meghatározásuk nagyon nehéz, ezért elterjedtebb módszer egy széles körben ismert és vizsgált referencia anyaghoz való hasonlítás. Ha a vizsgált fotokatalizátor titán-dioxidot is tartalmaz, akkor általában egy kereskedelmi forgalomban kapható TiO_2 , leggyakrabban Aeroxide P25 (Evonik Industries, régebbi nevén Degussa P25), vagy Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie GmbH) tölti be a referenciaanyag szerepét.

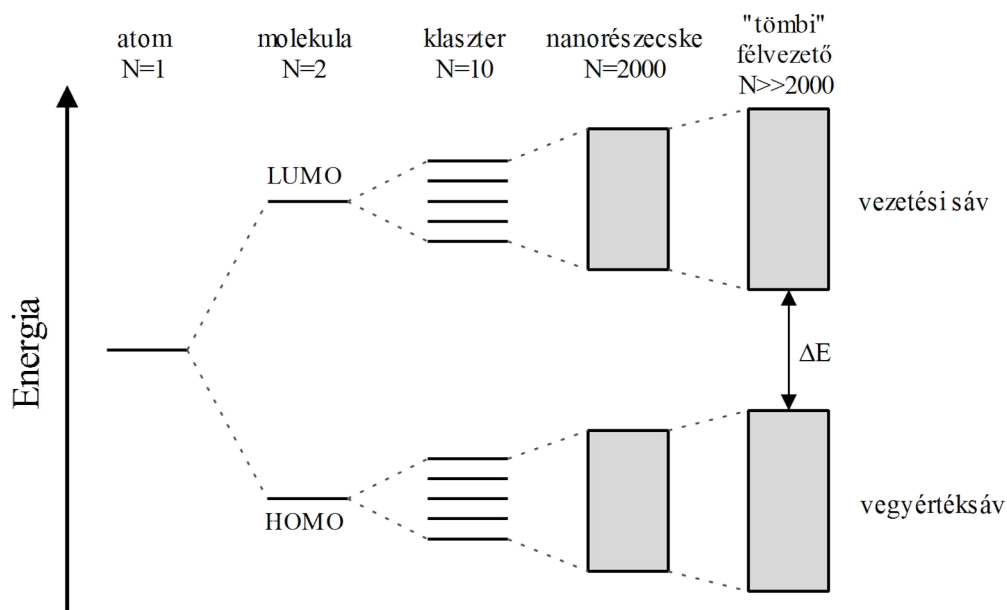
A fotokatalitikus reakciók kinetikai leírásához általában a Langmuir-Hinshelwood kinetikai modellt szokták alkalmazni, mely alapján meghatározható a reakcióra jellemző látszólagos sebességi állandó. A fotokatalizátor hatékonyságát ezzel a paraméterrel szokás megadni, azonban ez inkább csak formális leírása a reakciónak, mivel a tényleges kinetikai, kémiai háttér igen komplikált és sok esetben nem tisztázott. Az említett kiértékelési módszer hiányosságaira, hibáira többek között *Ollis*, *Serpone* valamint *Okamoto* és munkatársai is rámutattak [12-15], azonban a gyakorlatban megfelelően használható és viszonylag egyszerű alternatívát nem kínáltak.

2.1.2. Félvezető anyagok

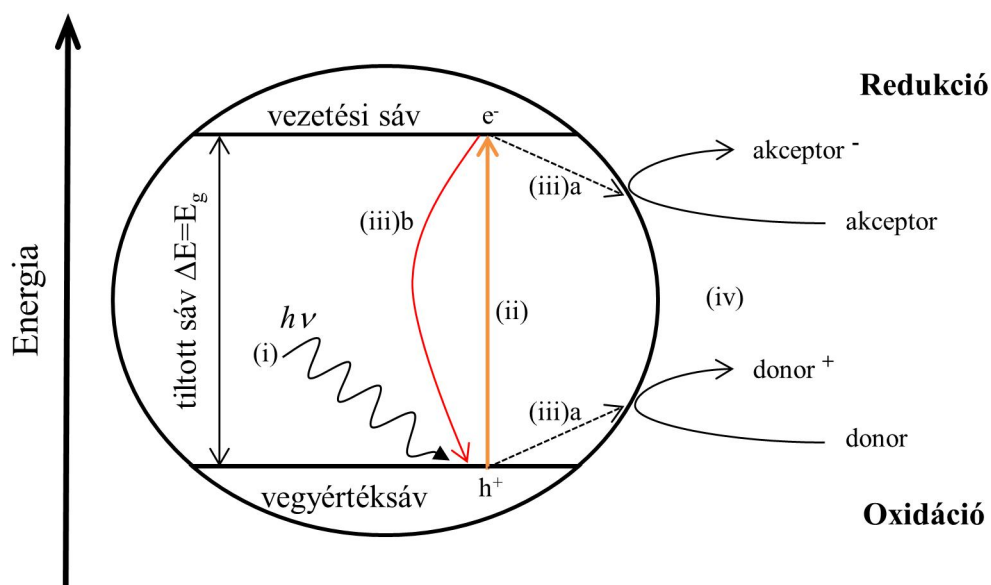
A félvezetők legtöbbször standard körülmények között kristályos, szilárd anyagok. Félvezetőnek olyan anyagokat nevezünk, melyek a körülményektől függően viselkedhetnek vezetőként vagy szigetelőként. A félvezető tulajdonság többféle forrásból származhat. A sajátvezetésű (intrinsic) félvezetők esetén a félvezető tulajdonság a tiszta anyag sajátja (pl.: Si, Ge). Az ilyen anyagban minden egyes vezetési sávban lévő elektronhoz egy vezetési sávban lévő elektronhiány tartozik. Bizonyos kristályos anyagok félvezetők lehetnek, ha valamilyen módon eltérnek a sztöchiometrikus összetételtől. Ezen eltérés egyik fajtája, ha a kristálysírcsba valamilyen szennyező atom épül be, mely eltérő vegyértékű a helyettesített atomtól. Ilyenkor szennyeződéses (extrinsic) félvezetőről beszélünk (pl: arzénnel szennyezett szilícium). A félvezetők másik típusát képezi az az eset, amikor egy kristályos anyagban nincs idegen szennyező atom, és a félvezető tulajdonságért a sztöchiometrikus összetételtől való eltérés felelős: ha a félvezető kristályába a sztöchiometrikusnál több oxigén épül be, akkor excess félvezetőről (pl.: Cu_2O , CuO , NiO), ha annál kevesebb a beépülő oxigén, akkor defekt félvezetőről (pl.: TiO_2 , ZnO , SnO_2) beszélünk. A félvezetők lehetnek p- vagy n-típusúak. A p-típusúak esetében az elektronhiány fogja a vezetést eredményezni, míg az n-típusú félvezetőkben a többlet elektronok fogják a töltéseket szállítani.

2.1.3. Félvezetők elektronszerkezete és ebből adódó tulajdonságaik

A félvezetők egyedi viselkedésének oka különleges sáv szerkezetükben rejlik (1. ábra) [16]. Bennük az elektromos vezetést kétféle fizikai hatás indukálhatja: termikus, vagy fényrel történő gerjesztés. A fény hatására bekövetkező gerjesztési folyamatokat a 2. ábra szemlélteti.



1. ábra: Félvezetők elektronszerkezetének változása az atomok számának növekedésével ([17] referencia nyomán)



2. ábra: Fény hatására a félvezetőkben bekövetkező folyamatok és a felületen lejátszódó reakciók sematikus ábrája

A vegyértéksávban (valence band) lévő elektronokat egy úgynevezett tiltott sáv (forbidden band vagy bandgap) választja el a vezetési sávtól (conduction band). A tiltott sáv energiája (E_g) az anyagi minőségtől, a hőmérséklettől és a részecske méretétől függ. A

tiltott sáv energiája a részecske méretének csökkenésével nő, míg a hőmérséklet növelésével csökken. Elektromos vezetés akkor jön létre, ha a félvezetőt megfelelő energiával gerjesztjük. A gerjesztő fénysugárzás (2. ábra, (i)) energiájának egyenlőnek vagy nagyobbak kell lennie a tiltott sáv energiájánál ($h\nu \geq E_g$). Ekkor egy elektron gerjesztődik a vegyértéksávból a vezetési sávba (2. ábra, (ii)), és ezzel párhuzamosan elektronhiány, úgynevezett lyuk (h^+) keletkezik a vegyértéksávban. A fotogenerált elektronok és lyukak a kristályrácsban szabadon mozoghatnak, ezáltal részt vehetnek a vezetési folyamatokban vagy elektronátmenettel járó reakciókban, ez utóbbi folyamathoz viszont a részecske felületére kell jussanak (2. ábra, (iii)a). A fotogenerált elektron-lyuk pár rekombinálódhat és a köztük lévő energiakülönbség fotonként vagy hő formájában adódik le (2. ábra, (iii)b). A felszínre jutott elektronok és lyukak az ott található reakciópartnerekkel reagálhatnak (2. ábra, (iv)).

2.1.4. Titán-dioxid (félvezetők) felületén lejárászódo reakciók

A titán-dioxid példáján mutatom be a félvezető fotokatalizátorok felületén végbemenő folyamatokat, mivel ez az anyag a legtöbbet tanulmányozott félvezető fém-oxid [17-22], és doktori munkám során is ezzel a vegyülettel foglalkoztam.

A megfelelő energiájú ($h\nu \geq E_g$) foton általi gerjesztés hatására a kristályban bekövetkezik a töltésszeparáció:



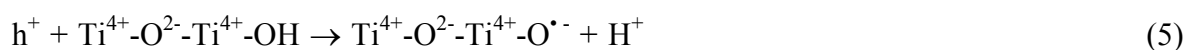
A vezetési sávbeli elektron a lyukkal rekombinálódhat:



A fotogenerált töltéshordozók különböző módon csapdázódhatnak. Az elektronok esetében ez háromértékű titán centrumok keletkezésével jár:



A lyukak a felületi vagy felülethez közeli O atomokon (4), vagy felületi hidroxil-csoportokon (5) csapdázódhatnak [23]:



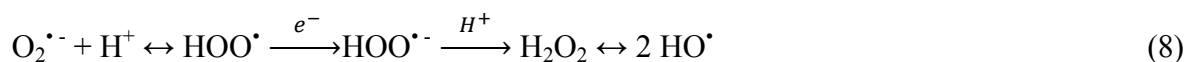
A felületre jutott töltéshordozók ott redoxireakciókban vehetnek részt. Az elektronok megfelelő akceptorvegyület (A) jelenlétében azt redukálni tudják:



Ha a TiO_2 felületén molekuláris oxigén adszorbeálódott, akkor az is funkcionálhat akceptorként [24]:



A (7) egyenletben szereplő szuperoxid-gyökion vizes közegben a következő lépéseken keresztül alakulhat hidroxilgyökké [23-29]:



A töltésszétváláskor keletkező lyukak víz jelenlétében a következő, hidroxilgyököket eredményező reakciókban vehetnek részt:



Emellett a lyuk közvetlenül is oxidálhatja a jelenlévő donorvegyületet (11). Szerves gyökök is képződhetnek a lyukakkal történő reakciókban (12), melyek oldott oxigénnel reagálva alakulnak terméké (13):



A fenti reakciók alapján (8, 9, 10) elmondható, hogy a szerves anyagok lebontásában kulcsfontosságú szerepe van többek között a hidroxilgyököknek.

A félvezetők felületén lejátszódó elektronátmenettel járó reakcióknak két feltétele van:

1. A töltésátmenettel járó reakciónak gyorsabbnak vagy legalább összemérhető sebességűnek kell lennie az elektron-lyuk rekombináció sebességénél.
2. A vezetési sáv potenciáljának negatívabbnak, a vegyértéksáv potenciáljának pozitívabbnak kell lennie a rendszerben lévő akceptor illetve donor potenciáljánál, hogy a töltésátmenet végbemehessen.

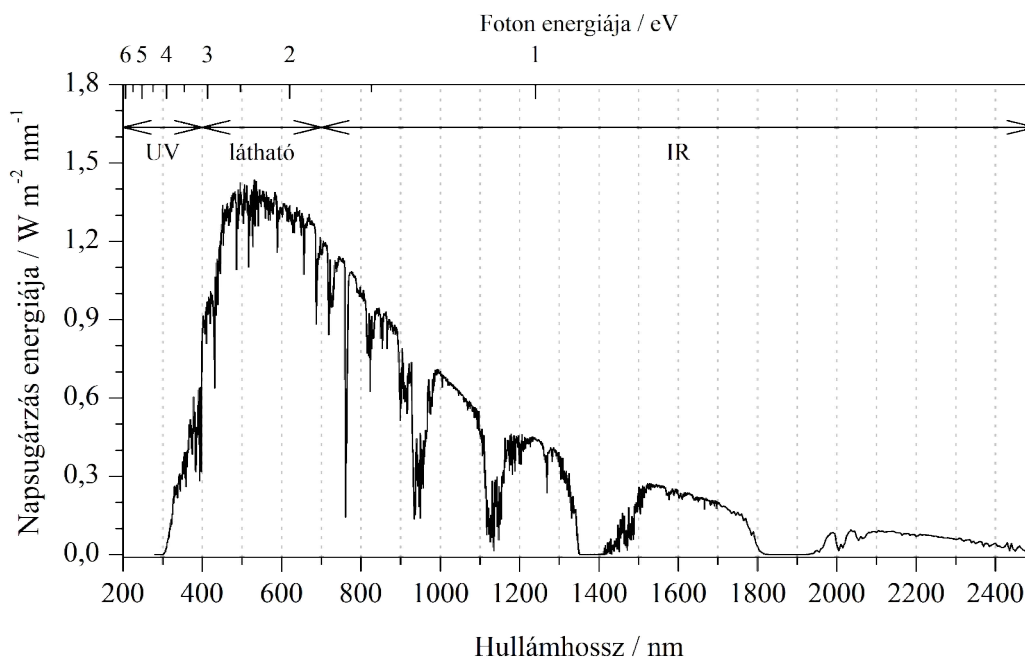
Az elektronokkal reagáló akceptor redukciójának és a lyukakkal reagáló donor oxidációjának egyidejűleg kell végbemennie, különben valamelyik töltés felhalmozódása a rekombináció valószínűségét növeli. A fent említett folyamatok a következő időskálán mozognak [18]:

- e^-/h^+ pár keletkezése fénybesugárzás hatására, ~ 1 fs
- fotogenerált töltéshordozók csapdázódása, ~ 150 fs - ~ 500 ps
- töltésrekombináció, ~ 1 - 25 μ s
- adszorbeált oxigén-molekula redukciója, ~ 100 ns - ~ 10 μ s
- határfelületi töltésátmenettel járó reakciók, ~ 300 ps - ~ 10 μ s

Látható, hogy a töltésrekombináció és a redoxireakciók időigénye közel azonos időskálán mozog, így érthetővé válik, hogy miért is fontos a rekombináció valószínűségét csökkenteni, így a létrehozott töltéshordozók élettartamát növelni.

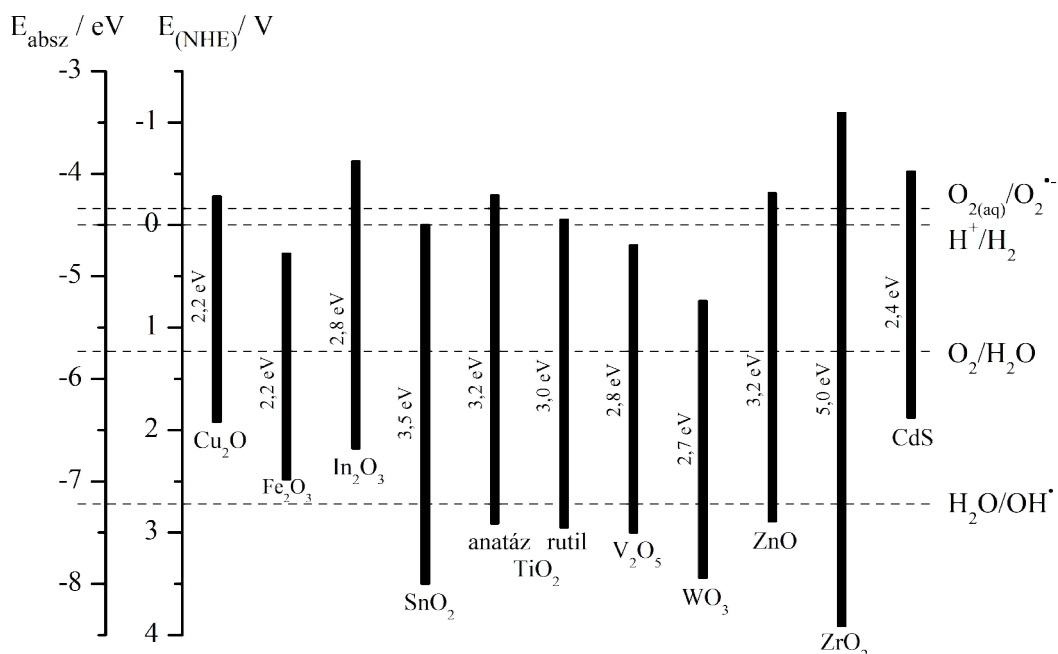
2.1.5. Milyen az „ideális” félvezető fotokatalizátor?

Ennek a kérdésnek a megválaszolásához több tényezőt is figyelembe kell venni. Fizikai-kémiai követelmény, hogy a használni kívánt félvezetőnek megfelelően kis tiltott sáv energiával kell rendelkeznie ($E_g < \sim 3,5$ eV). Ideális esetben ez az energia a látható fény energiatartományába ($E_g \approx 1,8$ - $3,1$ eV) esik, ugyanis a Nap, mint megújuló energiaforrás kihasználása egyre inkább fontossá válik: az egész Föld felszínére körülbelül $1,2 \cdot 10^{17}$ W energia érkezik az 3. ábrán látható spektrális eloszlásban.



3. ábra: A Földre érkező napfény spektrális eloszlása a tengerszinten

Megfontolandó az is, hogy a félvezető vezetési- és vegyértéksáv energiája hol helyezkedik el a fotokémiai folyamatok redoxipotenciáljához képest. Ez adja meg a fotogenerált lyukak oxidációs, és a fotogenerált elektronok redukciós képességét. A 4. ábrára tekintve képet kaphatunk különböző félvezetők fontos fizikai-kémiai tulajdonságaikról.



4. ábra: Néhány jól ismert félvezető anyag energiaszintjeinek elhelyezkedése és tiltott sáv energiája (pH=0 esetén) [30, 31]

A 4. ábrán látható fém-oxidok közül energetikai szempontból a TiO_2 és a ZnO ígérkezik alkalmasnak fotokatalitikus felhasználásra, mivel vezetési- és vegyértéksávjuk megfelelően helyezkedik el a redoxireakciók lejátszódásához, úgy mint H_2 termelés, dioxid redukciója szuperoxid gyökionná, vagy a víz átalakulása hidroxilgyökké fotogenerált lyukkal történő reakcióban.

A TiO_2 (anatáz) és a ZnO tiltott sáv energiája 3,2 eV, ami ~388 nm hullámhosszúságú foton energiájának felel meg. Ha megvilágításként a napfényt szeretnénk használni, akkor ezek az anyagok annak ~3-5%-át tudják hasznosítani.

Lényeges fizikai-kémiai tulajdonság a fotokorrózióval szembeni ellenállóképesség, illetve a kémiai stabilitás is. Míg az említett ZnO fotokorrózióra hajlamos, és amfoter tulajdonsága miatt mind lúgokkal, mind savakkal reagál, addig a TiO_2 ellenálló mindkettővel szemben (kivéve nagyon tömény lúgok) és fotokorrózióra nem hajlamos.

Ezek a fotokatalizátorok akár víztisztításban, akár levegőtisztításban használatosak lehetnek, így biológiai hatásukra is fokozott figyelmet kell fordítani. A TiO_2 ilyen

tekintetben is előnyös, mivel az élő szervezetek többségében semmilyen biokémiai funkciót nem lát el a titán, így nagyon alacsony biológiai kockázatot jelentő elemről van szó, ellentétben például a cinkkel. Meg kell jegyezni, hogy a nanorészecskék egészségkárosító hatása intenzív kutatások tárgya [32].

Ha abban gondolkodunk, hogy a fotokatalizátorokat ipari méretekben szeretnénk használni, akkor fontos szempont, hogy az anyag lehetőleg olcsó, könnyen előállítható és hozzáférhető legyen. A földkéregben tömegre vonatkoztatva 4400 ppm titán (és csak 75 ppm cink) található, ezzel a 9. leggyakoribb elem és a 7. leggyakoribb fém. Legnagyobb mennyiségben ilmenit és rutil ércét bányásszák, amiből Kroll-eljárással nagy tisztaságú TiCl_4 -ot kapnak, mely elemi titán vagy más titán vegyületek előállításának kiindulási anyagául szolgál.

Az előzőekben ismertetettek tükrében megállapítható, hogy a titán-dioxid, különösen annak anatáz módosulata [33, 34] (amely jobb fotokatalizátornak bizonyult a többi TiO_2 polimorfnál) a felsorolt szempontoknak eleget téve egy ígéretes félvezető átmenetifém-oxid fotokatalizátor, mivel nagy mennyiségben, viszonylag könnyen és olcsón előállítható, valamint biológiailag inertnek tekinthető. Fotoelektrokémiaiilag stabilis és megfelelő fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkezik, így nem túl nagy energiájú fotonokkal gerjeszthető, felületén a megfelelő redoxireakciók képesek végbemenni. Ezek alapján kijelenthető, hogy a titán-dioxid áll a legközelebb az ideális fotokatalizátorhoz.

2.2. Fotokatalizátorok hatékonyságának növelési lehetőségei

Ahogy egyre több információ gyűlt össze a fotokatalizátorok szerkezetéről és működéséről, úgy a kutatókat mindinkább az kezdte foglalkoztatni, hogy a meglévő fotokatalitikus aktivitást milyen módon lehet fokozni [35-37].

2.2.1. Nemesfémrel módosított fotokatalizátorok

A TiO_2 felületén kialakított nemesfém nanorészecskék kedvezően befolyásolhatják a katalizátor működését fotokémiai szempontból [38-40]. A félvezetőben keletkező elektronok a fém felé mozdulnak és ott csapdázódnak, ezzel csökkentve az e^-/h^+ rekombinációjának valószínűségét. A lyukak a félvezető felületére diffundálhatnak. Látható tehát, hogy a félvezető elektronokban gazdaggá teszi a nemesfém nanorészecskét, ami előnyös hatást gyakorolhat a fotokatalitikus aktivitásra. Leggyakrabban platínát, ródiomot, ruténiumot, aranyat vagy ezüstöt használnak módosító fémként. A jelentkező

pozitív hatás a fémtartalom növelésével általában maximumgörbe szerint változik. Az optimális nemesfémtartalom néhány tized és körülbelül 5 tömegszázalék közötti tartományban mozog. Fontos megjegyezni, hogy ezen nemesfémek ugyan megnövelhetik a fotokatalizátor hatékonyságát, ám jelentősen emelhetik annak árát is, ami ipari szempontból nem kívánatos.

2.2.2. Adalékolással módosított fotokatalizátorok

A titán-dioxid kristályrácsában hibahelyeket tudunk létrehozni más elemek ionjainak beépítésével. A szennyezés lehet rácsközi (intersticiális) vagy helyettesítési (szubsztitucionális). Legtöbbször valamilyen fémeket használnak adalékoló anyagként [41]. A szennyezők elektron-, illetve lyukcsapdaként funkcionálnak (14, 15), így növelik az e^-/h^+ pár rekombinációjához szükséges időt.



A $M^{n+}/M^{(n-1)+}$ rendszer energiaszintje valamennyivel a vezetési sáv alatt, míg az $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ rendszer energiaszintje valamennyivel a vegyértéksáv felett helyezkedik el, ezáltal az abszorpciós spektrumon vörös eltolódás lép fel a módosítatlan fotokatalizátor fényabszorpciójához képest. A (14) és (15) egyenletből következően azok a fémionok működhetnek hatékony adalékolóként, amelyek mind elektron-, mind lyukcsapdaként funkcionálhatnak. Ennek a feltételnek megfelel többek között a Fe^{3+} ion [42], de sok más átmenetifémeket vagy lantanoidát is vizsgáltak már.

A fémmel történő adalékoláson túl vizsgálták a nemfémes elemekkel való adalékolást is. Leggyakrabban a p-mező elemei közül a bórral, szénnel, nitrogénnel, ritkábban a fluorral történő adalékolást alkalmazzák [43, 44]. Nemfémes elemekkel történő adalékolással a tiltott sávban új energiasávok kialakulását teszik lehetővé, melyek a töltésrekombinációhoz szükséges időt növelik, illetve alacsonyabb energiájú foton elnyelését is elősegíthetik.

Az adalékolás tehát egy olyan módszer, amellyel látható fényben is aktivitást mutató fotokatalizátor állítható elő.

2.2.3. Fotoérzékenyítővel módosított fotokatalizátorok

A fotoérzékenyítő anyagok általában olyan festékanyagok (pl.: eritrozín B, $Ru(bpy)_3^{2+}$, tionin), melyek gerjeszthetők akár látható fénnel is, és a gerjesztési folyamatot

hatékonyabbá teszik [45]. Ezek az anyagok a félvezető felületén fizi- vagy kemisorpcióval megkötődnek, s ha a festékanyagban keletkező elektron megfelelően nagy potenciállal (a vezetési sávnál negatívabban) rendelkezik, az elektront a félvezető vezetési sávjába juttathatják. A félvezető felületén az elektron további reakciókban vehet részt, az ott megkötődött oxigént vagy szubsztátumot redukálhatja. Fontos kiemelni, hogy redoxi szempontból kapcsolt rendszerben a fotoérzékenyítő megvédhető a sérüléstől, ennek híján azonban a festék roncsolódhat és funkcióját vesztheti.

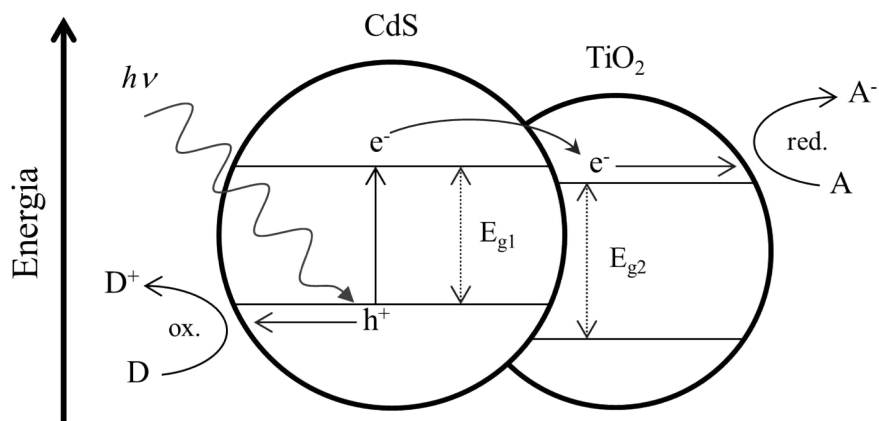
2.2.4. Felületmódosított fotokatalizátorok

A félvezető fotokatalizátor felületén olyan szervesetlen anyagok is tudnak adszorbeálódni vagy kémiaiilag megkötődni, melyek jelentősen befolyásolhatják a fotokatalitikus aktivitást [35]. Ilyen felületmódosító szervesetlen ion lehet a fluorid-, a szulfát-, a karbonát- vagy a foszfátion [46-50]. Ezek az ionok nem vesznek részt közvetlenül a fotooxidációban, de befolyásolhatják más anyagok adszorpcióját a szilárd részecske felületén, megváltoztathatják a felületi funkció csoportokat vagy azok tulajdonságait, illetve hatást gyakorolhatnak a felületi savasságra vagy felületi töltésre, így változtatva meg a rendszer fotokatalitikus aktivitását.

2.2.5. Kompozit fotokatalizátorok

Ha a fotokatalizátort valamilyen más anyagfajttával párosítjuk, és az így kapott összetett rendszer valamilyen fizikai vagy kémiai tulajdonsága javul, akkor kompozitról, kompozit fotokatalizátorról beszélünk. Az új anyagot akkor nevezhetjük nanokompozitnak, ha az összetevők legalább egyikének legalább egy dimenziója nanométerű (<100 nm).

Lehetőség van két, vagy akár több félvezető csatolására, amennyiben ezek tiltott sáv energiája és ezek egymáshoz viszonyított energetikai helyzete megfelelő. Általában valamilyen kis tiltott sáv energiával rendelkező félvezetőt (pl.: CdS, $E_g=2,4$ eV) kombinálnak valamilyen nagyobb tiltott sávval rendelkezővel (pl.: TiO₂, $E_g=3,2$ eV anatóz esetén). A 5. ábra szemlélteti az előbbi anyagok csatolásával keletkező, széleskörűen tanulmányozott rendszert [51].



5. ábra: Csatolt félvezető fotokatalizátorok működésének sematikus ábrája

A CdS tiltott sáv energiájával megegyező, vagy ennél nagyobb energiájú fotongerjesztés hatására a félvezetőben kialakul az e^-/h^+ töltéspár. A CdS vezetési sávjában lévő elektron a TiO_2 vezetési sávjába képes ugrani, mivel az energetikailag kedvezőbb, s ott a felületre jutva redoxireakciókban vehet részt. A CdS vegyértéksávjában maradó lyuk pedig a CdS felületére migrálva lehet partner oxidációs reakciókban.

Energetikailag kompatibilis félvezetők csatolásával növelhető a töltésszétválasztás sikeressége, és akár a látható fény tartományába is kitolható az ehhez szükséges fotonok energiája. Emellett, mivel többféle anyagot használunk, az eltérő anyagok határfelületei különböző módon viselkedhetnek a határfelületi reakciókban. Érdeemes megjegyezni, hogy egy ilyen csatolt rendszerben csökken a fotogenerált lyukak oxidációs, és a fotogenerált elektronok redukációs potenciálja a rendszer egészében lévő lehetőségekhez képest.

Léteznek olyan kompozit fotokatalizátorok, amelyek a félvezetőn kívül valamilyen más anyagot is tartalmaznak, mint például: agyagásványok [52], szilikátok [53] vagy különböző szénformák [54]. Az ilyen típusú módosítás célja nem feltétlenül a katalizátor látható fényben aktívvá tétele, hanem hatékonyságának, szelektivitásának, stabilitásának növelése, valamint esetleges visszanyerésének, szeparálhatóságának megkönnyítése a potenciális ipari alkalmazásban.

Adszorpció célokra és heterogén katalitikus reakciókban már régóta használják az aktív szenet, s a többi, azóta felfedezett szén allotróp (1985 fullerén, 1991 többfalú szén nanocső, 1993 egyfalú szén nanocső, 2004 grafén) ilyen célú alkalmazása is aktív kutatás alatt van.

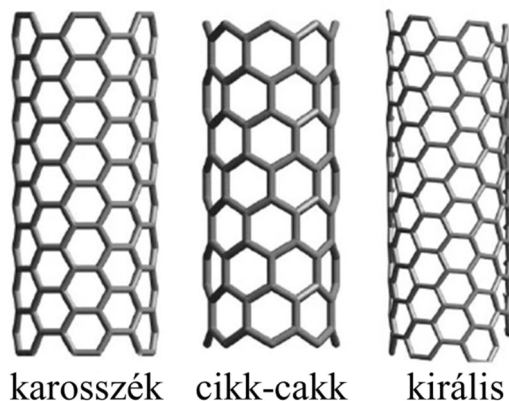
2.3. Titán-dioxid és szén nanocső, valamint az általuk létrehozott kompozitok

Ahhoz, hogy megértsük a szén nanocsövek és TiO_2 , mint kompozitalkotók közötti lehetséges szinergiát, meg kell vizsgálnunk az alkotókat külön-külön is.

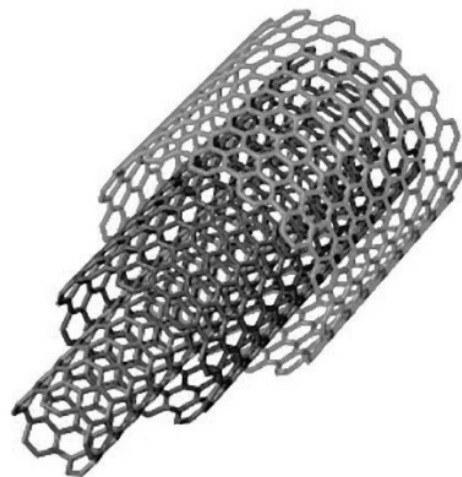
2.3.1. Szén nanocsövek szerkezete, tulajdonságai, előállítása és felhasználása

A szén nanocsövek felfedezőjének *Iijima Sumio* japán tudóst tartja a tudományos világ, a *Nature*-ben 1991-ben megjelent írása miatt [55], habár egy 1952-ben megjelent közleményben *Radushkevich* és *Lukyanovich* már egyértelműen üreges szerkezetű egydimenziós grafitformát azonosítottak [56]. Ez utóbbi orosz nyelven íródott a hidegháború éveitől, ezért a közlemény nem juthatott el szélesebb, nemzetközi körökbe.

A szén nanocsöveket úgy képzelhetjük el, mint egy hengerré feltekert egyetlen grafit (grafén) síkot, ekkor egyfalú szén nanocsövet (SWCNT) kapunk (6. ábra). Lehetséges egynél több szén nanocső koncentrikus elhelyezése is, ez többfalú szén nanocsövet (MWCNT) eredményez (7. ábra). A MWCNT-k esetén a szomszédos falak távolsága $\sim 0,34$ nm, ami a grafitban található rétegek távolságával jó egyezést mutat (0,335 nm).



6. ábra: SWCNT-k lehetséges kiralitásának lehetőségei



7. ábra: MWCNT sematikus ábrája

A szén nanocsövek szerkezetének leírásához általában a kiralitási vektort használják (lásd M1 ábra). Ez a vektor határozza meg a feltekeredés irányát, a keletkező cső átmérőjét és az elektromos tulajdonságokat. A SWCNT-et egy számpárral illelhetjük, mely az a_1 és a_2 egységvektorok szorzói ($n(a_1)$, $m(a_2)$). Az 'n' és 'm' számok alapján az is megmondható,

hogy milyen kiralitású szén nanocsőről van szó, illetve meghatározható a SWCNT alapvető elektronikus viselkedése. Ha $n = m$, akkor fémesen vezető SWCNT-t, ha $n-m$ osztható hárommal, akkor kis tiltott sáv energiájú félvezető, egyéb esetben pedig nagyobb tiltott sáv energiájú félvezető SWCNT-t kapunk [57]. A MWCNT-k fémes vezető tulajdonsággal rendelkeznek és vezetésben általában a legkülső néhány fal vesz részt [58]. Az sp^2 -es hibridizációjú szénatomok közötti kötések erősségéből és egyedi szerkezetükből fakadóan a szén nanocsövek kimagaslóan nagy szakítószilárdsággal, Young modulussal és elasztikussággal [59-61] rendelkeznek. Speciális szerkezetüknek köszönhetően a CNT-k nagyon jó hővezetők (kb. 10-szer jobb, mint a réz) a cső hossz tengelyének irányában, míg keresztirányban viszonylag rossz vezetőnek tekinthetők.

Kémiaiailag ellenállóak, azonban oxidáló savakban károsodást szenvednek, különböző oxigéntartalmú funkciós csoportok kerülnek a szén nanocsövek felületére. Ezek a csoportok további kémiai reakciókban vehetnek részt, így későbbi funkcionálizálási reakciók alapjául szolgálnak [62-64].

A szén nanocsövek előállítására számos módszer létezik [65, 66], ezek közül a legfontosabbak a következők:

Ívkisüléses módszer (M2 ábra): Ennek lényege, hogy inert atmoszférában (Ar vagy He) lévő két grafitelektród között elektromos ívet hoznak létre [55, 67, 68], mely során szénplazma keletkezik. Ha a grafitelektród fém katalizátort (Fe, Co, Ni) is tartalmaz, akkor egyfalú szén nanocsöveket, ha nem, akkor pedig többfalú szén nanocsöveket kapunk. A keletkező CNT-k kevés hibahelyet tartalmaznak, de a nyers terméket különböző tisztítási eljárásoknak kell alávetni.

Lézerablációs módszer (M3 ábra): A szintézis során egy kemencében, inert gázáramba helyezett grafit célpontra irányított lézerimpulzussal szénplazmát hoznak létre, mely a vízűtéses gyűjtőn kondenzálódik [66, 69, 70]. Inert vivőgázként általában Ar-t vagy He-t használnak. A kísérleti paraméterek és a katalizátor megfelelő megválasztásával kontrollálható a SWCNT-k átmérője, és MWCNT-k is előállíthatók. Az eljárás során keletkező CNT-k kevés hibahelyet tartalmaznak, és kinyerésükhöz nincs szükség agresszív tisztítási eljárásokra. A módszer bonyolultsága miatt nem alkalmas ipari méretekben történő SWCNT előállításra, azonban kutatási célokra történő kontrollált átmérőjű SWCNT előállítására elterjedten alkalmazzák.

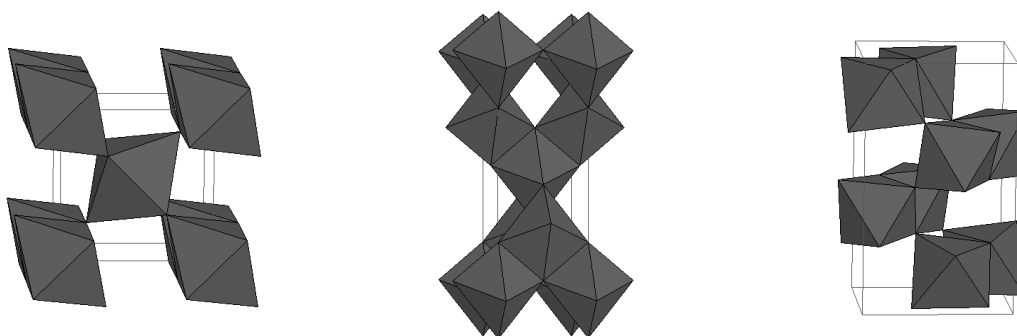
Katalitikus kémiai gőzleválasztás (M4 ábra): A CCVD eljárás során egy megfelelő hordozóra ($CaCO_3$, MgO , Al_2O_3) felvitt átmeneti fém (Fe, Co, Ni) szolgál katalizátorként. Ezt a katalizátort egy fűtött kemencében ($\sim 600-1000\text{ }^\circ\text{C}$) található kvarccsőben helyezik el.

Szénforrásként illékony széntartalmú vegyület szolgál (acetilén, etán, metán, etanol, stb.). A szénforrás mellett inert gáz (N_2 , Ar) is betáplálásra kerül, továbbá lehetőség van egyéb, szintézist befolyásoló gázok adagolására is (H_2 , vízgőz, NH_3 , stb.). A szintézis után a terméket ugyan tisztítani kell, de ez megtehető egyszerű kémiai eljárásokkal. Alacsony költsége, egyszerűsége és a technika méretnövelhetősége miatt nagyipari előállítás szempontjából is releváns, a fent említett módszerek közül egyedülként [71].

A CNT-k különleges mechanikai és elektromos tulajdonságai miatt felhasználási lehetőségeik tárháza igen széleskörű [72, 73]. Előnyös mechanikai tulajdonságait igyekeznek kihasználni különböző polimerekbe történő keverésük során [61, 74]. A polimer így könnyűvé, mechanikailag ellenállóvá vagy elektromosan vezetővé tehető, megnyitva így a lehetőséget különleges szerkezeti anyagok vagy bevonatok készítése előtt. Elektromos tulajdonságaikra alapozva áramkörbe integrálhatók, továbbá erős elektromosan vezető kábel, szuperkondenzátor készíthető belőlük [75-77]. Li-ion akkumulátor vagy „papír elem” elektródanyagául szolgálhatnak [78, 79]. Önmagukban vagy funkcionálizálva különböző szenzorok, téremissziós alkalmazások vagy üzemanyagcellák alapanyagai lehetnek [80-82]. A napelemek (DSSC típusú) alkotójaként pedig fokozzák azok működési hatékonyságát [83]. Használhatóak adszorbensként és katalizátor hordozóként is egyes kémiai reakciókban [84, 85]. A fent említetteken túl a CNT-k gyógyászati alkalmazásával kapcsolatos kutatások is megkezdődtek [86].

2.3.2. Titán-dioxid szerkezete, tulajdonságai, előállítása és felhasználása

A TiO_2 -nak három kristálmódosulata fordul elő a természetben: rutil, anatáz és brookit. A különböző kristályformák szerkezetét a $[TiO_6]$ oktaéderek kapcsolódásának módja határozza meg (8. ábra).



8. ábra: TiO_2 megjelenési formáinak szerkezete; balról jobbra: rutil, anatáz, brookit

Az anatáz és a rutil tetragonális, míg a brookit rombos kristályformában kristályosodik. A három módosulat közül termodinamikailag a rutil a legstabilisabb. Az anatáz és a brookit metastabil, csak kinetikailag stabilizált fázisok. A TiO_2 kémiai ellenálló: savakban oldhatatlan, kizárólag tömény lúgokban ($c > 10 \text{ mol dm}^{-3}$) oldódik különböző titanátok képeződése közben.

Fotokatalitikus vagy egyéb alkalmazásokhoz sokszor nanoméretű titán-dioxid részecskékre van szükséges. Szerencsére több alkalmas módszer is létezik ilyen mérettartományban lévő nanostruktúrák szintézisére.

Szol-gél módszer [87, 88]: A technika lényege, hogy valamilyen prekuzort tartalmazó oldatból az eljárás végére szilárd anyagot alakítsunk ki. A módszerhez használt közeg lehet víz vagy szerves oldószer, amelyben a prekuzor jól oldódik vagy vele elegyedik. Általában valamilyen titán-alkoxid (általános képlettel: $\text{Ti}(\text{O}-\text{R})_4$, pl.: Ti-izopropoxid, Ti-etoxid, Ti-butoxid), titán-halogenid (TiCl_4 , TiBr_4) vagy egyéb titán(IV) vegyület, mint például a titanil-szulfát (TiOSO_4) szolgál prekuzorként. Könnyű kezelhetőségük miatt leggyakrabban alkoxi-prekuzorok szolgálnak kiindulási anyagként. Folyadékfázisban ezek a prekuzormolekulák egymást követő hidrolitikus (16) és kondenzációs reakciókban (17, 18) vesznek részt.



Titán esetében a következő általános, egyszerűsített reakció írható fel:



Ahhoz, hogy kristályos TiO_2 -ot kapjunk, szükség van a (19) folyamat során keletkező $\text{Ti}(\text{OH})_4$ kristályosítására. Ez hevítéssel vagy hidro/szolvotermális eljárással is végezhető. Mindkét módszer lehetőséget biztosít a kialakuló TiO_2 kristályfázisának befolyásolására.

Sugimoto és munkatársai behatóan vizsgálták a vizes közegű szol-gél eljárás mechanizmusát, és különböző paraméterek változtatásával (pH, öregítés, adalékanyagok) méret- és alakkontrollált anatáz TiO_2 nanorészecskéket állítottak elő [89-92].

Nemvizes közegű szol-gél eljárás esetén a hidrolízis sebessége jól irányítható, többek között a hozzáadott víz mennyiségével. Legtöbbször valamilyen vízmentes alkoholt

használnak oldószerként, mivel az mind a prekuzorral, mind a vízzel és a legtöbb adalékanyaggal elegyedik és eltávolítása egyszerűen megoldható. Tipikus oldószer az etanol és a 2-propanol. *Zhang* és munkatársai méretkontrollált TiO_2 nanorészecskéket állítottak elő etanolos közegben [93], és vizsgálták fotokatalitikus aktivitásukat. Kínai kutatók etanolos közegben, szol-gél eljárással készítettek titán-dioxidot [94]. *Praveen* és munkatársai 2-propanolt használtak oldószerként, munkájuk során Mn-adalékolt TiO_2 nanorészecskéket állítottak elő, majd vizsgálták optikai tulajdonságaikat [95].

Hidrotermális eljárás [96]: A szintézist általában egy lezárható, teflonbéléses rozsdamentes acéltégelyben hajtják végre (autokláv). Ebbe kerül a prekuzor vizes oldata. A lezárt tégelyt ezután megfelelő hőmérsékleten és/vagy nyomáson tartják egy ideig, majd a szilárd anyagot elválasztják a folyékony fázistól. Ha víz helyett szerves oldószert használunk, akkor szolvotermális eljárásról beszélünk. A keletkező szilárd anyag méretelosztását, kristályosságát, morfológiáját, kristályfázisát a megfelelő körülmények megválasztásával, illetve segédanyagok hozzáadásával szabályozni lehet.

Hidalgo és munkatársai titán-izopropoxid prekuzorból kiindulva vizes közegben állítottak elő hatékony TiO_2 fotokatalizátort. Adalékanyagként trietil-amint és 2-propanolt használtak, és a szintézis során jelenlévő különböző savak (ecetsav, sósav, salétromsav) hatását vizsgálták a keletkezett anyag fotokatalitikus aktivitására [97].

Phan és munkatársai tömény sósavas közegben tanulmányozták a Ti-butoxid hidrotermális kristályosítását [98]. Megállapították, hogy a sósav mennyiségének növekedésével a rutil fázis válik dominánssá.

Li kutatása során vizsgálta a pH és a MgSO_4 hatását a keletkező TiO_2 morfológiájára és kristályfázisára [99, 100]. A savas közeg a rutil, míg a semlegeshez közeli és a lúgos közeg az anatáz és brookit képződésének kedvezett a hidrotermális kristályosítás során. A vizsgált körülmények között az alacsonyabb hőmérséklet inkább a rutil, míg a magasabb hőmérséklet az anatáz képződésének kedvezett. Eredményeiket elméleti számításokkal is alátámasztották.

Hidrotermális módszerrel előállíthatóak titanát illetve titán-dioxid nanocsövek vagy nanoszálak is, melyeket elsőként 1998-ban *Kasuga* és munkatársai szintetizáltak [101, 102].

Az előbb leírt szol-gél és hidrotermális előállítás mellett számos egyéb módszer is létezik titán-dioxid előállítására, mint például micelláris vagy inverz micelláris módszer, lánghidrolízis, direkt oxidáció, CVD módszer, PVD módszer, elektrokémiai módszerek, EPD módszer, ám ezek az első két módszerhez képest kevésbé jelentősek vagy csak speciális alkalmazások során használatosak.

2.3.3. TiO_2/CNT kompozitok előállítása, szerkezete és fotokatalitikus aktivitásuk

A TiO_2/CNT kompozitok szintéziséhez használt módszerek alapvetően megegyeznek a TiO_2 -nál bemutatott módszerekkel, a különbség csupán a CNT-k jelenléte.

Különböző fém-oxid/szén nanocső kompozitok előállításával a 2000-es évek elején kezdtek a kutatók foglalkozni. *Hernádi* és munkatársai az elsők között voltak, akik különböző fém-oxid bevonatokat készítettek felületmódosított és módosítás nélküli MWCNT-kre módosított szol-gél eljárást használva 2-propanolos közegben, fém-alkoxid prekursor felhasználásával [103, 104].

Már ezekből a korai kísérletekből is kiderült, hogy a CNT funkcionálizálása szükséges ahhoz, hogy a prekurmolekulák a CNT felületével fizikai-kémiai kölcsönhatásba lépjenek. A szén nanocsövek funkcionálizálása igen széleskörűen vizsgált kutatási terület [62-64]. Felületi fém-oxid nanorészecskék, bevonatok készítése előtt általában oxidáló kezelésnek vetik alá a CNT-eket, hogy funkciós csoportokat alakítsanak ki a felületükön [105, 106]. Ezek a legtöbb esetben hidroxil- vagy karboxilcsoportok a szén nanocsövek legkülső falán és nyitott végein, de egyéb oxigéntartalmú csoportok is létrehozhatók (M5 ábra).

Xia et al. tömény sósavas körülmények között, hidrotermális és szol-gél módszerrel állítottak elő $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitokat, TiCl_4 -ot használva prekursoraként és ammónia oldatot a megfelelő pH beállítása végett [107].

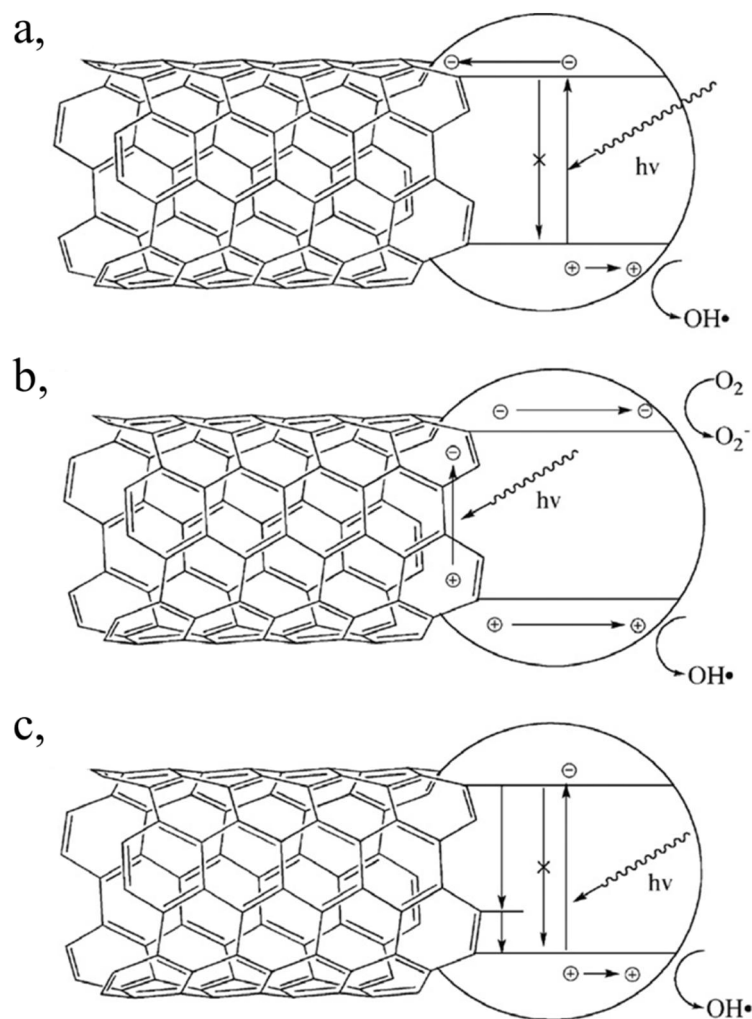
Jitianu és kollégái a titán-alkoxid prekursor szénláncának hatását vizsgálták a kialakuló $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok morfológiájára és kristályszerkezetére [108]. A két felhasznált prekursor a $\text{Ti}(\text{O-Et})_4$ s a $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$ voltak. A szol-gél eljárás során felületmódosítás nélküli és felületmódosított (cetil-trimetil-ammonium-bromid) MWCNT-eket is használtak. Megállapították, hogy az általuk alkalmazott körülmények között a $\text{Ti}(\text{O-Et})_4$ -dal készült minták esetén a MWCNT-t felületét vékony anatáz fázisú TiO_2 borítja, míg $\text{Ti}(\text{O-}i\text{Pr})_4$ esetén inkább nanorészecskék keletkeztek. Vizsgálataik szerint a felületmódosító szer valamelyest gátolta a TiO_2 kristályosodását. Ugyanez a kutatócsoport hidrotermális körülmények között is vizsgálta a kompozitok előállíthatóságát TiOSO_4 prekursorból kiindulva [109], mely során arra a megállapításra jutottak, hogy bár előállítható $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozit, a kénsavas közegben roncsolódnak a többfalú szén nanocsövek.

Korbély és *Németh* részletesen vizsgálták a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok szol-gél módszerrel történő előállítását [110, 111]. Tanulmányozták a szerves oldószerek, a

prekursorok és a hidrolízis sebességének hatását a keletkező kompozitok morfológiájára. Vizsgálataik során megállapították, hogy a lassú hidrolízis homogénebb bevonatokat eredményez, továbbá vízmentes etanolt használva a MWCNT-k jól diszpergálhatóak, és ez a közeg segíti elő leginkább a homogén bevonatok kialakulását.

Eder és kollégái szol-gél módszerrel állítottak elő $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitokat. A MWCNT-eket nem vetették alá oxidatív funkcionálizációnak, hanem benzil-alkoholt használtak, ami π - π kölcsönhatás segítségével a MWCNT felszínéhez kötődik, így annak szabad hidroxilcsoportja reakcióba tud lépni a titán prekuzormolekulákkal [112, 113]. A kompozit előállítása során a kiindulási anyagok jól meghatározott molarányát használták: (titán-butoxid : benzil-alkohol : etanol : víz) = (1 : 3 : 30 : 5). A MWCNT-k felületén homogén felületi TiO_2 borítást tudtak létrehozni, mely a hőkezeléstől függően anatáz vagy rutil szerkezetű volt. Gondot jelenthet azonban, hogy mivel a MWCNT és a benzil-alkohol között csak π - π kölcsönhatás van, így a csövek „kicsúszhatnak” a már meglévő külső borításból.

TiO_2/CNT kompozitok fotokatalitikus hatékonyságnövelő effektusának pontos természete nem ismert. A szakirodalomban található információkat összevetve háromfajta mechanizmust tartanak elképzelhetőnek a kutatók, amit *Woan* és munkatársai foglaltak össze [114]. A következő ábrán (9. ábra) láthatóak a jelenlegi elméleti megfontolások a TiO_2/CNT kompozitok működését tekintve.



9. ábra: TiO₂/CNT kompozitok lehetséges működési mechanizmusai [114]

Az első mechanizmust (9. ábra; a,) *Hoffmann* és munkatársai javasolták [17], miszerint a TiO₂ részecskében fénybesugárzás hatására a TiO₂ vezetési sávjába kerülő e⁻ a CNT-re kerülhet. Mivel a CNT-k jó elektromos vezetők, így a cső hosszanti iránya mentén az elektron mozogni képes, emellett a szén nanocsövek elektrontároló kapacitással is rendelkeznek [115, 116]. Az előbb említett két effektus segít megnövelni az elektron-lyuk pár élettartamát, ezzel növelvén a kémiai reakciók valószínűségét.

A második mechanizmust (9. ábra; b,) *Wang* és munkatársai vázolták fel [117]. Elméletükben a CNT, mint fotoérzékenyítő szerepel és elektronokat ad át a TiO₂ részecskének. Az elmélet szerint a CNT-ben foton hatására keletkező elektron a TiO₂ vezetési sávjába kerül. Ha a vezetési sávban lévő elektron redoxireakcióban vesz részt, akkor a pozitívan töltött CNT egy elektront von el a TiO₂ vegyértéksávjából, így a TiO₂-ban egy elektronhiány képződik, mely ott már redoxireakcióban képes részt venni.

A harmadik elmélet szerint (9. ábra; c,) – amit *Pyrgiotakis* és kollégái alkottak meg – a kompozitban lévő Ti-O-C kötés kitolja a kompozit fényabszorpcióját nagyobb hullámhosszak felé, csakúgy, mint a szénnel adalékolt TiO₂ esetében [118].

Wang és munkatársai 2005-ben megjelent közleménye volt az első, melyben vizes közegű fotokatalitikus fenolbontási reakcióban TiO₂/MWCNT kompozitokat használtak [117]. A reakcióhoz 253,7 nm-en emittáló kisnyomású, 3 W teljesítményű Hg-gőz lámpát használtak. A kompozit előállításához savkatalizált szol-gél eljárást használtak, majd a kapott terméket inert atmoszférában történő hőkezeléssel kristályosították. A fenolbontási reakcióban a 17 m/m%-ban MWCNT tartalmazó mintájuk adódott a legaktívabbnak, mely jobbnak bizonyult a saját készítésű TiO₂-nél és az azonos tömegarányban készült TiO₂-MWCNT mechanikai keveréknél. A kapott eredményeket nem hasonlították össze kereskedelmi forgalomban kapható, jó ismert katalizátorokkal és nem végeztek vakpróbát, így a fenol katalizátor nélküli fotolíziséről nem kap képet az olvasó.

Yu kollégáival gázfázisú fotokatalitikus acetonbontási reakcióban vizsgálták a szol-gél módszerrel szintetizált TiO₂/MWCNT kompozitjaikat [119]. Vizsgálataikhoz UV-A tartományban sugárzó lámpát használtak ($\lambda_{\text{max}}=365$ nm, 15 W). A mintákat részletesen elemezték, de a kis nagyítású SEM képek nem szolgáltatnak kielégítő morfológiai információt. Az egyes mintákhoz tartozó fenol fotokatalitikus bomlászövegei nem találhatók meg a közleményben, csak a már feldolgozott adatok végeredményét tükröző látszólagos sebességi állandók. Az elkészített mintákat összehasonlították TiO₂/aktív szén és P25 katalizátorokkal, azonban a vizsgált vegyületre vonatkozó, fotokatalizátor nélküli vakmérést nem mutatnak be. A 3 és 5 m/m%-ban MWCNT tartalmazó kompozitok mutatták a legnagyobb aktivitást, körülbelül 60%-kal meghaladva a P25 fotokatalitikus aktivitását is. A MWCNT-k nagyobb arányú használata már csökkentette a kompozit fotokatalitikus hatékonyságát.

Dai és munkatársai hidrotermális módszerrel állítottak elő TiO₂/SWCNT kompozitokat annak érdekében, hogy megvizsgálják a SWCNT-k szerepét a fotokatalitikus tesztreakciókban [120]. A kísérleteik során használt SWCNT-k döntő többsége fémes vezetőségű volt. Az előállított mintákat mind látható, mind UV megvilágítás mellett pirimicarb rovarölőszert lebontási reakciójában tesztelték. Mivel a fémesen vezető SWCNT-kben foton hatására nem keletkeznek elektron-lyuk párok, így a csöveknek csak töltéstároló és töltésvezető hatásuk lehet. A kísérletek után arra a következtetésre jutottak, hogy a fémes vezetőségű SWCNT kompozitok UV megvilágítás mellett igen aktívak, körülbelül kétszer-háromszor aktívabbak a referencia P25 katalizátornál. Ugyanakkor

látható megvilágítás mellett az összes minta elenyésző aktivitást mutatott. Ezt a fémes és félvezető SWCNT-k elektronszerkezetében rejlő különbséggel magyarázták.

Pyrgiotakis és munkatársai vizsgálták a szén nanocsövek minőségének hatását a szintetizált TiO_2 /MWCNT kompozitok fotokatalitikus aktivitására [118]. Vizsgálataik során arra a megállapításra jutottak, hogy az ívkisüléssel előállított MWCNT-kből készült kompozitok jobb fotokatalitikus hatékonyságot mutatnak, mint az azonos körülmények között, azonos morfológiával rendelkező, de CCVD módszerrel előállított MWCNT-kből készült kompozitok. A különbséget annak tulajdonították, hogy az ívkisülésben keletkező CNT-k kevesebb hibahelyet tartalmaznak, mint a CCVD módszerrel szintetizált szén nanocsövek.

3. Célkitűzés

A munkám megtervezésekor és elvégzésekor több szempontot is figyelembe vettem. Elsődleges volt számomra, hogy lehetőleg olyan módszerekkel, anyagokkal dolgozzak, melyek később, akár ipari méretekbe is átültethetők. Ebből kiindulva a kompozitok elkészítése során a lehető legkevesebb fajta és olcsó anyagot igyekeztem használni, valamint a fotokatalitikus teszreakciók során olyan (alacsony teljesítményű UV-A) fényforrást és bontandó modellvegyületeket kívántam választani, melyeknek környezeti relevanciája is van.

Tanulmányozni kívántam fotokatalitikus tulajdonságú titán-dioxid/többsfalú szén nanocső kompozitok előállítási lehetőségeit különféle módszerekkel. A kapott anyagokat anyagvizsgáló technikákkal jellemeztem, majd vizsgáltam azok fotokatalitikus aktivitását.

Doktori munkám során célom volt különböző morfológiával rendelkező titán-dioxidot és többsfalú szén nanocsövet tartalmazó kompozit anyagok létrehozása. A feladat kivitelezése érdekében különböző szintézisparaméterek mellett állítottam elő $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitokat. Tanulmányozni kívántam a minták morfológiáját, majd ennek hatását a fotokatalitikus aktivitásra egy környezeti szempontból is releváns és fotokatalitikus tesztekben gyakran használt anyag, a fenol bontási reakciójában. Vizsgálni kívántam a MWCNT tartalom hatását a fotokatalitikus aktivitásra olyan minták esetén, melyek azonos morfológiát mutatnak, még hozzá két különböző kémiai karakterű anyag fotokatalitikus bomlását követve. Ez a két anyag a fenol és az oxálsav voltak.

Tanulmányozni kívántam a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok aktivitásnövelésének lehetőségét a kompozitban található titán-dioxid kristályszerkezetének módosításával. Előzetes irodalmi tapasztalatokat alapul véve, két ígéretes szintézistechnikával kívántam ezt kivitelezni: hőkezeléssel történő kristályosítással és hidrotermális eljárással. A hőkezeléssel történő kristályosítás során a hőkezelés hőmérsékletének függvényében vizsgálni kívántam a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozit fázisösszetételét, morfológiáját, majd ezek hatását a szalicilsav (mint a fenol és az oxálsav kémiai karakterét kombináló vegyület) fotokatalitikus bontási reakciójára. Hidrotermális eljárást használva kívántam tanulmányozni az alkalmazott sósavkoncentráció hatását a kialakuló kompozitok fázisösszetételére és morfológiájára.

4. Anyagok és módszerek

4.1. Felhasznált anyagok

Szén nanocső:

- többfalú szén nanocsövek (MWCNT; EPFL-Lausanne)

Titán prekursorok:

- titán(IV)-tetraklorid (TiCl_4) purum >97% (Fluka)
- titán(IV)-etoxid ($\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, technikai minőség (Fluka)
- titán(IV)-propoxid ($\text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$), $\text{Ti}(\text{OPr})_4$, 98% (Sigma-Aldrich)

Oldószerek:

- desztillált víz (H_2O) 18,2 M Ω /cm (MilliQ)
- abszolút etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 99,85% (VWR Prolabo)
- aceton ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) $\geq 99,9\%$ (Sigma-Aldrich Chromasolv Plus)
- 2-propanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) 99,5%, vízmentes (Sigma-Aldrich)
- metanol (CH_3OH) 99,8% (VWR HiPerSolv, Chromanorm for HPLC)

Savak:

- sósav (HCl) 37%-os (Molar)
- salétromsav (HNO_3) 65%-os (VWR Normapur)
- kénsav (H_2SO_4) 96%-os (Molar)

Tesztreakciókban használt modellvegyületek:

- fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) 99-100,5% (VWR Emprove, Extra pure)
- oxálsav-dihidrát ($(\text{COOH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) >99% (Scharlau, Extra pure)
- szalicilsav ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$) $\geq 99,9\%$ ACS reagent (Sigma-Aldrich)

Gázok:

- nitrogén (N_2) 99,995% (Messer)
- szintetikus levegő ($20 \pm 1\%$ (V/V) O_2 , $80 \pm 1\%$ (V/V) N_2) (Messer)

Fotokatalitikus referenciaanyag:

- Aeroxide P25 (TiO_2) 16 m/m% rutil, 84 m/m% anatáz (Evonik)

Egyéb anyagok, vegyszerek:

- ezüst-nitrát (AgNO_3) a.r. (Molar)

4.2. Szintézis

Amennyiben külön nincs feltüntetve, a kísérleteimet szobahőmérsékleten és atmoszferikus nyomáson végeztem.

4.2.1. Többfalú szén nanocsövek szintézise, tisztítása és funkcionalizálása

A kísérleteim során használt MWCNT-eket Svájcban, az École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) intézetben, Lausanne-ban állították elő CCVD módszerrel. A többfalú szén nanocsövek a nitrogénáramba kevert acetilén, CaCO_3 hordozós Fe/Co katalizátoron 720°C -on történő bomlásából keletkeztek [71]. Ezen hordozó és katalizátor kombináció használatának előnye, hogy a nyers termék tisztítása egyszerűen elvégezhető híg savas mosással, továbbá növeli a MWCNT-k képződésének szelektivitását, így kevesebb amorf szén fog keletkezni [71, 121]. A CaCO_3 hordozó előnye, hogy nem pórusos szerkezetű anyag, így a pórusokban nem tud amorf szén lerakódni, ami a tisztítási folyamat után a terméket szennyezhetné.

Az EPFL-ről a CCVD szintézis nyers termékét kaptam, így szükséges volt annak tisztítása. Tipikus szennyező a katalizátorhordozó és a katalizátorfémek szintézis utáni maradványai. Ezen szennyezők egyszerűen eltávolíthatóak 10%-os sósavval történő mosással. Ezt a műveletet egy 3000 cm^3 -es főzőpohár segítségével végeztem, melybe a nyersterméket és a 10%-os sósavat töltöttem ($\sim 2000\text{ cm}^3$). A főzőpoharat a benne lévő anyagokkal együtt mágneses keverőre helyeztem, és lefedve intenzíven kevertettem egy éjszakán át. Ezután vízszűrővel ellátott membránszűrő-berendezés segítségével a szuszpenziót PVDF (Millipore, Durapore PVDF membrán, 47 mm átmérő, $0,1\text{ }\mu\text{m}$ pórusméret) membránon leszűrtem. Szűrés után a szűrőmembránon maradt MWCNT-eket desztillált vízzel semleges pH eléréséig mostam, amit pH papír (Rota, univerzális indikátor papír, pH=1-14) segítségével ellenőriztem. A semlegesre mosott MWCNT-eket ezután szárítószekrényben levegőn 110°C -on szárítottam egy éjszakán át.

A többfalú szén nanocsövek – főként a CCVD módszerrel előállítottak – a szintézist követően is rendelkeznek hibahelyekkel, funkciós csoportokkal, azonban általában ezek mennyisége és/vagy minősége nem elégséges. A funkciós csoportok jelentősen megkönnyítik, hogy megfelelő kapcsolat tudjon kialakulni a fém-oxid réteg és MWCNT között. Az előzőleg tisztított és szárított MWCNT-eket 1000 cm^3 -es Erlenmeyer-lombikba tettem, majd 65%-os salétomsavat ($\sim 400\text{ cm}^3$) öntöttem rá és 6 órán át

szobahőmérsékleten mágneses keverővel kevertettem. A művelet végeztével a tisztítási lépésben leírtak szerint leszűrtem, mostam és szárítottam a mintát. Kísérleti tapasztalatok alapján ez a funkcionálizálási eljárás elegendő ahhoz, hogy főként karboxil- és hidroxil-csoportokat alakítsunk ki a MWCNT-k felületén, amivel a fém-oxid részecskék, rétegek kémiai kölcsönhatásba tudnak lépni, azonban kellően kíméletes ahhoz, hogy ne ronsolja jelentősen a MWCNT szerkezetét [122]. Ez utóbbi azért fontos, mert a roncsolt szerkezet következményeképpen csökken az elektromos vezetőképesség, amelynek fontos szerepe lehet a fotokatalitikus reakciókban.

4.2.2. Különböző morfológiai sajátosságú TiO₂/MWCNT kompozitok szintézise

Az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken végzett korábbi kutatásokból már tudjuk, hogy különböző prekursorok és oldószerek használata, valamint a prekursorok hidrolízisének ideje befolyásolja a kialakuló kompozit morfológiáját [110, 111]. Ezen eredményekre alapozva állítottam elő különböző morfológiájú TiO₂/MWCNT kompozitokat.

A kompozitok előállításához használt MWCNT-ket előzőleg 100 °C-on, szárítószekrényben 1 órát szárítottam. Egy 25 cm³-es főzőpohárba 10 cm³ oldószert töltöttem, amiben 0,05 g MWCNT-t szuszpendáltam ultrahangos homogenizátor segítségével 15 percig. Mivel a prekursorok már a levegő nedvességtartalmával is reakcióba lépnek, hidrolizálnak, ezért nitrogén áram alatt adtam hozzá a folyadék halmazállapotú prekursorból 0,4 cm³-t. A prekuzort is tartalmazó szuszpenziót újabb 15 percig homogenizáltam ultrahangos homogenizátor segítségével. Az egyik esetben titán(IV)-propoxidot használtam etanol oldószerben, a másik esetben pedig titán(IV)-tetrakloridot acetonban. Ti(OPr)₄ esetén lassú hidrolízist alkalmaztam, mely során a MWCNT-t, prekuzort és oldószert tartalmazó elegyet parafilmmel lefedve, azonban rést hagyva a levegőnek (~1 cm²), 1 hétre a labor levegőjén hagytam, ahol a levegő nedvességtartalma szolgáltatta a lassú hidrolízishez szükséges vízmennyiséget. A TiCl₄ gyors hidrolíziséhez az ultrahangos homogenizálás után a főzőpoharat mágneses keverőre tettem és állandó kevertetés mellett lassan 1 cm³ desztillált vizet adtam a szuszpenzióhoz, majd keveredni hagytam 1 órán át. Az oldószereket szárítószekrényben 50 °C-on elpárologtattam, majd a kapott szürke színű, szilárd titán-oxid-hidroxid tartalmú kompozit anyagot achát mozsárban porítottam. Végül mindkét mintát statikus kemencében

400 °C-on 3 órát hőkezelttem levegőben, annak érdekében, hogy kristályos TiO₂ fázist kapjak. A hevítés után a mintákat ismét achát mozsárban porítottam.

Ebben a sorozatban lévő minták elnevezése pl.: TiO₂/MWCNT-Ti(OPr)₄-EtOH_(l), ahol feltüntettem a használt prekuzort, a használt oldószert és alsó indexben szerepelő (l) a lassú, míg (gy) a gyors hidrolízist jelenti.

4.2.3. TiO₂/MWCNT kompozitok előállítása szol-gél módszerrel

A szol-gél módszerrel történő előállításnál az *Eder* és munkatársai által alkalmazott módszer [113, 123] módosított változatát használtam.

Az előzőekben leírtakhoz hasonlóan szintézis előtt a MWCNT-et 110 °C-on 1 óráig szárítószekrényben szárítottam. A szintézishez prekuzorként Ti(OEt)₄-ot, oldószerként etanolt, a hidrolízishez pedig 2 mol dm⁻³ sósavoldatot használtam, amely víztartalmára vonatkozik a következő arány. Az előbb említett anyagok molaránya a szintézis során a következő volt: n(Ti) : n(H₂O) : n(etanol) = 1 : 3 : 30.

A minták előállításához szükséges anyagok mennyiségét úgy határoztam meg, hogy a prekuzorból a hőkezelés hatására képződő TiO₂ és a hozzáadott MWCNT össztömege 2 g legyen. Ebből és a molarányból a kiindulási anyagok és a szükséges MWCNT mennyisége pontosan meghatározható. Különböző mintákat szintetizáltam 0, 1, 5 és 10 m/m%-os MWCNT tartalommal. A 0 m/m%-os minta csak TiO₂-ot tartalmaz, amit referenciaként használtam az ebben a sorozatban előállított mintákhoz.

Első lépésként egy 600 cm³-es főzőpohárban a fenti molaránynak megfelelően meghatározott mennyiségű etanol 2/3 részéhez hozzáadtam a 2 mol dm⁻³-os sósavat és a megfelelő mennyiségű MWCNT-t. Ezt az elegyet 30 percig ultrahangos kádban homogenizáltam. Ezalatt a számolt etanolmennyiség maradék 1/3-ához hozzáadtam a Ti(OEt)₄ prekuzort és azt 15 percig homogenizáltam. A többfalú szén nanocsöveket tartalmazó elegyet ezután mágneses keverőn intenzíven kevertettem, míg a prekuzort tartalmazó elegyet egy csepegtetőtölcsérbe töltöttem és a teljes mennyiséget lassú csepegtetés mellett (kb. 30 perc) a keverőn lévő elegyhez adagoltam.

A parafilmmel lefedett főzőpoharat 40±3 °C-on 1 órán át kevertettem. Ezalatt az elegy viszkozitása fokozatosan nőtt, egészen addig, amíg a mágneses keverőbot alig, vagy egyáltalán nem tudta keverni az elegyet. A viszkozitás ilyen mértékű növekedése a prekuzormolekulák hidrolízise által létrejövő térhálós gél szerkezet kialakulására utal.

Egy óra kevertetés után a kapott gél 70 °C-os szárítószekrénybe tettem az oldószer eltávolítása végett. Ahogyan folyamatosan távozott az oldószer, úgy csökkent a minta

térfogata és fokozatosan kezdett kialakulni a száraz xerogél forma. Fizikai megjelenésében a xerogél apró, szálas (kb. 3-4 mm hosszú, kb. 0,5 mm széles) formát vett fel. A kapott száraz terméket achát mozsárban őröltem, majd statikus kemencében 400 °C-on 4 órán át levegőben hőkezelttem, majd a hőkezelt anyagot ismét porítottam achát mozsárban.

4.2.4. TiO₂/MWCNT kompozitok előállítása különböző hőmérsékletű hőkezeléssel

A 4.2.3. részben ismertetettek szerint 5 m/m%-ban MWCNT-et tartalmazó „nyers” xerogélt készítettem (7 g). Ezt a mennyiséget négy egyenlő részre osztottam és ezeket a részleteket különböző hőmérsékleteken hőkezelttem (400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C). A hőkezélést ebben az esetben kvarccsőben ($d_{\text{belső}} = 3 \text{ cm}$), csőkemencében végeztem, ugyanis a többfalú szén nanocsövek oxidációja levegőn körülbelül 500-600 °C-on kezdődik, így inert atmoszféra biztosítása szükséges a hőkezelés ideje alatt. Az eljárás során ezt N₂ gáz áramoltatásával (425 cm³/perc) biztosítottam a kvarccsőnekba helyezett minta felett.

A meghatározott mennyiségű „nyers” xerogélt kvarccsőnekra mértem, majd a csőnekot elhelyeztem a kemencében lévő kvarccsőben. A mindkét végén csiszolattal ellátott kvarccső egyik végére a nitrogén gáz bemeneti ágát kötöttem. Már a hőkezelés elindítása előtt, az összeszerelt rendszeren 10 percig áramoltattam nitrogén gázt a csőben lévő oxigén gáz kihajtása végett. Ezután a kemencét 50 °C/perc fűtési sebességgel felfűtöttem a beállított hőmérsékletig, amin a mintát 1 órán át tartottam. A hőkezelési idő elteltével a kemence fűtését kikapcsoltam és a rendszert hagytam természetes úton lehűlni, majd megszüntettem a nitrogén áramoltatását és a kvarccsőnek tartalmát achát mozsárban porítottam.

4.2.5. TiO₂/MWCNT kompozitok előállítása kombinált szol-gél/hidrotermális eljárással

Az előállítás első lépése a 4.2.3. részben leírtak szerint történt, azzal a különbséggel, hogy MWCNT-t csak 5 m/m%-ban tartalmazó mintát állítottam elő, az előzőnél nagyobb mennyiségben (24 g). A „nyers” xerogélt több egyenlő részre osztottam, majd a porciókat 150 cm³ térfogatú teflonbetétes rozsdamentes acél autoklávokba tettem. Ezután 50 cm³, különböző töménységű sósavoldatot töltöttem a szilárd anyagra, és üvegbottal homogenizáltam az autokláv tartalmát. Az autoklávot ezután gondosan lezárva 24 óráig 180 °C-on tartottam. Az alkalmazott sósavkoncentrációk a következők voltak (a számok

mértékegysége mol dm⁻³): 0; 10⁻⁵; 10⁻³; 10⁻¹; 0,30; 0,43; 0,56; 0,70; 1,00; 1,30; 1,70; 2,00; 4,00; 11,60. A minták elnevezésénél és az ábrák készítésénél a fenti koncentrációk negatív, tízes alapú logaritmusát használtam (a fenti sorrendben: 7; 5; 3; 1; 0,52; 0,37; 0,25; 0,15; 0; -0,11; -0,23; -0,30; -0,60; -1,06). A 24 órás hidrotermális kezelés végeztével az autoklávot hagytam szobahőmérsékletre hűlni. Többszöri centrifugálással, desztillált vizes dekantálással kloridionmentesre mostam a mintákat, amit AgNO₃ oldat segítségével ellenőriztem. Ezen felül, a minta desztillált vizes mosását semleges pH eléréséig folytattam. A mintát ezután szárítószekrényben 100 °C-on egy éjszakán át szárítottam, s achát mozsárban porítottam.

4.3. Alkalmazott anyagjellemzési módszerek

4.3.1. Röntgendiffrakció (XRD)

A röntgendiffraktometria a kristályos anyagok vizsgálatára alkalmas módszer. A mintát különböző beesési szögekben röntgen fotonokkal sugározzuk be. Ezek energiája hagyományosan 6-18 keV között szokott lenni. A mintában lévő kristályos anyag szabályos kristályrács lapjainak atomsoraival kölcsönhatásba lépő röntgensugárzással, annak beesési szögétől függően erősítő vagy gyengítő interferencia léphet fel. Az azonos Miller indexű lapok közötti távolság, a besugárzás hullámhossza és a besugárzás szöge közötti kapcsolatot a Bragg-egyenlet írja le [124]. Minden kristályos anyag röntgendiffraktogramja az adott anyagra jellemző, „ujjlenyomat-szerű”, így általa az anyag egyértelműen azonosítható. A diffraktogramok kiértékelése során kapott adatokból meghatározható – többek között – az anyag kristályossága, fázisösszetétele, egyes esetekben a krisztallitok mérete (Scherrer-egyenlet [125]), valamint a kristályon belüli feszültség is [126].

A mintáim röntgendiffrakciós vizsgálatát egy Rigaku MiniFlex II készülékkel végeztem. A műszer a réz K_{α1} ($\lambda = 0,15418$ nm) energiáját használta sugárforrásként.

4.3.2. Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)

A jól ismert fénymikroszkópokkal ellentétben a transzmissziós elektronmikroszkóp fókuszált elektronnyalábbal, nem pedig fotonok segítségével képezi le az adott tárgyat. Az elektronok hullámtermészetének köszönhetően (de Broglie hullámhossz), azokat nagy sebességre gyorsítva, az elektronokkal történő leképezés felbontása sokkal nagyobb, mint a fotonokkal történőé. A transzmissziós elektronmikroszkópban elektromágneses lencsék

terelik az elektronokat, amelyek egy fűtött katódból lépnek ki. Ahhoz viszont, hogy az elektronok el is érhék a mintát, azoknak ütközés nélkül kell haladniuk, ami csak nagyvákuumban lehetséges. A katódból kilépő elektronok nagy energiájuknak köszönhetően képesek áthaladni megfelelően kis vékonyságú (kb. <100 nm) anyagrészen. Ezek az elektronok eltérő mértékben nyelődhetnek el, szóródhatnak a mintán. A mintában található különböző anyagfajtákban történő elnyelődés alapján a kapott képen ezek jól elkülöníthetőek. Az elektronok anyagban történő elnyelődéséből és azon való diffrakciójából mind morfológiai, mind szerkezeti információ is kinyerhető. Ez lehetővé teszi az anyagok vizsgálatát a nanométeres skálán, ami nélkülözhetetlen a nanoméretű anyagok vizsgálatához, megismeréséhez és megértéséhez.

A minták TEM vizsgálatának egyik felét SZTE ÁOK Patológiai Intézetében lévő Philips CM10 típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal végeztem, mely 100 kV gyorsítófeszültséggel dolgozott. A mérések másik felét az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken lévő FEI Technai G² 20 X-TWIN, 200 kV gyorsítófeszültséggel dolgozó készülékkel végeztem. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatokhoz körültekintő mintaelőkészítés szükséges. A vizsgálandó anyag apró részletét 1 cm³ etanolban szuszpendáltam ultrahangos homogenizátor segítségével legalább 5 percig, majd egy Pasteur-pipetta segítségével a szuszpenziót egy szén filmmel ellátott rácstra (grid) cseppentettem, s hagytam, hogy az oldószer elpárologjon.

4.3.3. Pásztázó elektronmikroszkóp (SEM)

Egy elektronforrásból származó elektronokat elektromágneses lencsék segítségével egy pontra fókuszáljuk, majd ezzel a fókuszált nyalábbal pontról pontra letapogatjuk a mintát. A mintát érő elektronsugár következtében a minta többfajta sugárzást bocsáthat ki. A besugárzó elektronok a mintáról (atomokat körülvevő elektronfelhőről) rugalmasan visszaszóródhatnak vagy ún. másodlagos elektronokat kelthetnek, melyek a rugalmatlan szóródás következményei. Mivel a nehezebb elemek atomjai jobban szórják az elektronokat, így azok világosabbnak, míg a könnyebb elemek sötétebbnek tűnnek a SEM felvételeken. A másodlagos elektronok esetében a rugalmatlan szóródás a minta felső pár nanométerében található atomoktól származik. A kellően nagy energiával rendelkező fókuszált elektronnyaláb elemtől függően karakterisztikus röntgensugárzást kelt, így elemanalízis is végrehajtható a készülékben (TEM-ben is lehetséges). A mintáról érkező elektronokat detektálva annak felületéről, topográfiájáról, morfológiájáról kapunk képet. A

technika előnye a viszonylag egyszerű mintaelőkészítés és a nagy mélységélességű kép, azonban a módszer felbontóképessége körülbelül egy nagyságrenddel rosszabb a transzmissziós elektronmikroszkópokénál.

A minták az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken található kari műszerrel, egy Hitachi S-4700 Type II hidegkatódos téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp segítségével lettek megvizsgálva. A mintákat egy alumínium mintatartóra ragasztott kétoldalú szén ragaszóra vittem fel, és azokat 3-10 kV gyorsítófeszültség használatával vizsgáltuk.

4.3.4. Raman spektroszkópia

A Raman spektroszkópia a Raman-szóródás jelenségén alapul. Egy anyagot fénnyel besugározva a fotonok egy része rugalmasan szóródik (Rayleigh), míg egy kisebb hányada rugalmatlan szóródást szenved (Raman). A vibrációs szempontból alap (vagy gerjesztett) állapotú anyaggal kölcsönható foton energiája megváltozik a rugalmatlan szóródás következtében: a fotonok egy része a besugárzó fény energiájánál kisebb vagy nagyobb energiával fog rendelkezni. A besugárzó fényhez képest eltérő energiával szóródó fotonokból képezhető a Raman spektrum. A Raman aktivitás feltétele, hogy az anyagban található kémiai kötések polarizálhatósága megváltoztatható legyen fénybesugárzás hatására. A Raman spektrumon megjelenő sávok paramétereinek kiértékelésével kvalitatív és kvantitatív információk is nyerhetők. A Raman mérésekhez fényforrásként monokromatikus lézereket szoktak használni. A módszer előnye, hogy különösebb mintaelőkészítést nem igényel, és roncsolásmentes mérési technika, továbbá, hogy gáz, folyadék és szilárd halmazállapotú minták vizsgálatára is egyaránt alkalmas.

Raman spektroszkópiás méréseimet az SZTE Ásványtani Geokémiai és Kőzettani Tanszékén található Thermo Scientific DXR Raman mikroszkóppal végeztem. A vizsgálandó szilárd minta egy mikroszkóp tárgylemezre téve közvetlenül vizsgálható. A Raman spektrumok felvételéhez minden esetben 562 nm hullámhosszúságú lézert használtam. A mérések során alkalmazott optikai rács felbontása 4 cm^{-1} volt.

4.3.5. Fajlagos felület meghatározás

Szilárd anyagok tömegegységre vonatkoztatott felülete többféle módszerrel is meghatározható. Ezek általában tömeg vagy térfogat (nyomás) mérésére visszavezethető módszerek. Mindkét metódus alapja, hogy a vizsgálni kívánt anyag felületére, ismert felületigényű, nem specifikusan kötődő anyagot adszorbeáltatunk. A fajlagos felület

meghatározás első lépése a mintán lévő, már adszorbeált anyagok eltávolítása, azaz deszorpciója. Ezután történhet csak a felület meghatározás alapjául szolgáló izoterma felvétele. A volumetriás eljárás esetén ez annyit tesz, hogy részletekben, meghatározott mennyiségű adszorptívumot adunk a vizsgált mintához, és mérjük az adszorpció/deszorpció egyensúly beállta utáni nyomást. A szilárd adszorbens és az adszorptívum anyagi minőségétől függően különböző alakú izotermákat kaphatunk, melyek utalnak a két anyag közti kölcsönhatások erősségére és a vizsgált adszorbens felületének nagyságára, valamint annak (pórus)szerkezetére. Adszorptívumként általában nitrogént (ritkábban argont vagy kriptont) használnak. Az izoterma ismeretében meghatározható a minta fajlagos felülete és pórusméreteloszlása is.

Kísérleteinkben a fajlagos felület meghatározás nitrogén gáz adszorpciójával, egy BEL Japan BELCAT-A szorpciós analizátor készülék segítségével történt. A vizsgált minta először 30 percig 300 °C-on héliumáramban (50 cm³/perc) lett kezelve az adszorbeált gázok eltávolítása érdekében, majd 77 K-re hűtve (nitrogén forráspontja) történt az adszorpció mérés. A minták fajlagos felülete (egy pontos) BET módszerrel számolt felületből lett meghatározva.

4.3.6. Termogravimetria (TG)

A termogravimetriás mérés során a vizsgálni kívánt anyagot egy kemencébe helyezett érzékeny mérlegre tesszük, majd ellenőrzött fűtési sebességgel fűtjük, és közben regisztráljuk a minta tömegének változását. A mérési adatok alapján megkaphatjuk az egyes hőmérsékletekhez tartozó tömegértékeket. A méréseket oxidatív, redukzív vagy inert atmoszférában is végre lehet hajtani. A termogravimetriás görbéből ezután következtethetünk a mintával történő, tömegváltozással járó fizikai-kémiai folyamatokra.

A termogravimetriás mérések egy Netzsch STA 409 PC készülék segítségével készültek 40 cm³/perces oxigénáramban vagy levegőáramban, 20 °C/perces felfűtési sebességgel szobahőmérséklettől 800 °C-ig. A mérések körülbelül 0,1 g kezdeti tömegű mintán lettek végrehajtva.

4.3.7. UV-látható spektroszkópia (UV-Vis)

Az UV és látható tartományba eső fotonok energiája már elegendően nagy lehet az anyagban lévő vegyértékelektronok (kötő-, lazító-, nemkötő elektronok) gerjesztéséhez. Folyadék vagy gáz fázisú anyagok esetében a mintán áthaladó monokromatikus fény bizonyos része elnyelődik. A fény abszorpciójának mértékét a Lambert-Beer-törvény írja

le, ami kapcsolatot teremt a fényelnyelő részecskéket tartalmazó közeg optikai úthossza, a fényelnyelő részecske koncentrációja, annak moláris abszorpciós koefficiense és az abszorbancia között.

Ez a spektroszkópai módszer használatos félvezető anyagok jellemzésére is. Ahogy azt a Bevezetésben található 2. ábra is mutatja, a szilárd félvezető anyagok sávszerkezetéből adódóan, azok tiltott sáv energiája sok esetben az UV vagy látható tartományba eső fotonok energiájának felel meg. Szilárd halmazállapotú minták UV-látható elnyelése alapján meghatározható azok tiltott sáv energiája is, mely nélkülözhetetlen információ a félvezetőipar, a nanotechnológia és a napenergiaipar számára egyaránt.

A szilárd minták fényelnyelését egy Avantes AvaSpec-ULS2048 száloptikás spektrométer segítségével határoztam meg, egy erre kialakított mintatartóban, referenciaanyagként BaSO_4 -ot használva. UV-látható spektroszkópiát használtam a szalicilsav koncentrációjának meghatározására is a fotokatalitikus reakciókat követően is. A mérés menetét az analitikai módszerek között fogom részletesen tárgyalni a 4.4.4. részben.

4.4. Fotokatalitikus reaktorok, tesztreakciók

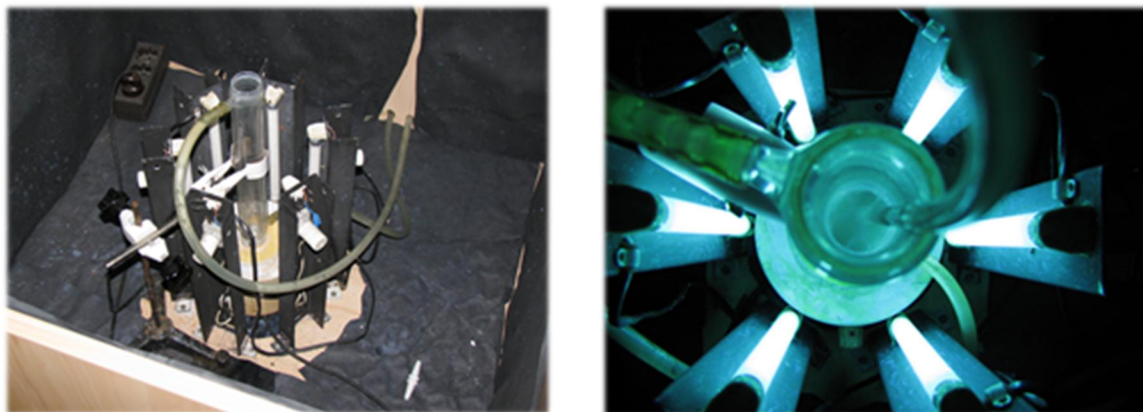
A fotokatalitikus tesztreakciókat minden esetben atmoszférikus nyomáson hajtottam végre. A fotokatalitikus tesztreakciók során használt UV-lámpák emissziós spektruma az M6 ábrán látható. A mérések ismételhetőségét egy párhuzamos méréssel ellenőriztem. A párhuzamos mérések között jelentős különbség nem volt ($<\pm 5\%$).

Ahogy azt már a 2.1.1. fejezet végén tárgyaltam, a fotokatalitikus reakciók pontos kinetikai jellemzése általában nem tehető meg. A bomlászörbék legtöbbször nullad- vagy pszeudoelsőrendű kinetikával közelíthetőek. A bomlászörbét Langmuir-Hinshelwood kinetika szerint értékelve (kis kezdeti szubsztrát-koncentrációt feltételezve), a reakció kezdeti szakaszára vonatkozóan a reakcióidő függvényében ábrázoltam a $-\ln(c_t/c_0)-t$, ahol c_0 a vizsgált modellvegyület oldatbéli koncentrációja a megvilágítás kezdetekor és c_t vizsgált modellvegyület oldatbéli koncentrációja t időpontban. Az adatsorra $t = 0$ -ból induló egyenest illesztve, annak meredeksége megadja a látszólagos sebességi állandót ($k_{\text{lát}}$) mely jellemzi a fotokatalizátor fotokatalitikus hatékonyságát. Minden esetben fel fogom tüntetni az illesztés „jóságát” mutató R^2 értékét is. Egyes esetekben a bomlászörbe lefutása jelentősen eltért a pszeudoelsőrendű kinetikától. Ilyen esetben a látszólagos sebességi állandó nem reprezentálja megfelelően a fotokatalitikus aktivitást, ezért a

fotokatalitikus aktivitás jellemzésére minden esetben megadom a modellvegyületnek, a megvilágítás kezdetétől számított 60. percéhez tartozó konverzióját ($x_{60} = (c_0 - c_{60})/c_0$) is.

4.4.1. Vertikális megvilágítású fotoreaktor

Ebben az elrendezésben egy kvarcból készült, termosztálható köpennyel ellátott reaktorban történtek a mérések. Az egyik oldaláról nyitott csőreaktor belső átmérője 3 cm, hosszúsága 28 cm volt. A reakcióelegy mágneses keverővel keverhető és egy gázpalackkal összeköttetésben lévő Pasteur-pipettával szintetikus levegő bebuborékoltatására is van lehetőség, mely segít a katalizátor szuszpenzió keverésében. Az álló kvarc csövet 6 darab álló helyzetű, 6 W-os fluoreszcens UV-A lámpa (Sylvania Blacklight 350, F6W/T5/BL350) vette körül, a kvarcreaktortól egyenlő távolságra (10. ábra). Az elrendezés egy átlátszatlan dobozban volt a külső fénytől való védelme érdekében. A doboz tetején egy kis rés biztosította a mintavételi lehetőséget a reaktorból, amelyet egy dugattyús pipetta segítségével végeztem.



10. ábra: A 4.4.1. részben leírt fotoreaktor működés előtt (balra)
és működés közben (jobbra)

A fotokatalitikus tesztreakció végrehajtásához 1 g/dm^3 -es töménységű szuszpenziót készítettem a vizsgálni kívánt szilárd anyagból ultrahangos homogenizátor segítségével (5 perc) a kiindulási oldatként szolgáló $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ -es fenol oldattal. 100 cm^3 térfogatú szuszpenziót ezután a 25°C -on termosztált reaktorba töltöttem. A szuszpenziót mágneses keverővel kevertettem és a Pasteur-pipettát a keverőmágnes szintjéig merítettem a szuszpenzióba, majd a levegőáramot úgy szabályoztam, hogy a megközelítőleg két-három kis buborék képződjön másodpercenként. A rendszert ezután 30 percig sötétben tartottam a fenol adszorpciós-deszorpciós egyensúlyának beállása érdekében. A sötét adszorpciós szakasz után az UV lámpákat felkapcsoltam. A megvilágítás kezdetekor és utána a 10, 20,

30, 40, 50, 60, 80, 100, 120-ik percekben vettem $\sim 1 \text{ cm}^3$ mintát Eppendorf csövekbe. Mivel a szuszpenziók lebegő szemcséket tartalmaznak, amik zavarják az analitikai vizsgálatokat, így ezek eltávolítása feltétlen szükséges. A folyadékmintákat tartalmazó Eppendorf csöveket lecentrifugáltam ($>12000 \text{ RCF}$), majd a felülúszót egy fecskendő segítségével fecskendőszűrővel (Whatman Anotop 25 Plus ($0,02 \mu\text{m}$)) leszűrtem a legfinomabb részecskék eltávolítása érdekében. Az így kapott folyadékban lévő fenol koncentrációját HPLC-s technikával határoztam meg.

4.4.2. Horizontális megvilágítású fotoreaktor

Ezt a rendszert egy 15 (3×5 elrendezésben) férőhelyes mágneses keverő fölé rögzített 3 darab, horizontális helyzetű 40 W-os fluoreszcens UV-A lámpa (Lighttech, F40W/T12/UV-A) alkotja (11. ábra). A lámpák egy számukra kialakított alumíniumból készült házban voltak. A fotokatalitikus bontási kísérleteket ebben az esetben azonos méretű (8 cm magas, 6 cm átmérőjű) 150 cm^3 -es főzőpoharakban történtek, amelyek a három fénycsőtől azonos távolságra (20 cm) lettek elhelyezve.



11. ábra: A 4.4.2. fejezetben bemutatott fotoreaktor rendszer működés közben

A vizsgálandó szilárd anyagból 1 g/dm^3 -es töménységű szuszpenziót készítettem ultrahangos homogenizátor segítségével (5 perc), a bontandó vegyület megfelelő koncentrációjú oldatának 100 cm^3 -ével. Ebben az elrendezésben a fenol és az oxálsav bomlását is vizsgálni kívántam. A fenol kezdeti koncentrációja $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ volt, az oxálsavé pedig $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

Az oxálsav fenolhoz képesti koncentrációjának megnövelését azért hajtottam végre, mert ha a két vegyület vízzé és szén-dioxiddá történő teljes oxidációjához szükséges teoretikus oxigénmennyiséget tekintjük, akkor egy mól fenol oxidációjához hét mól

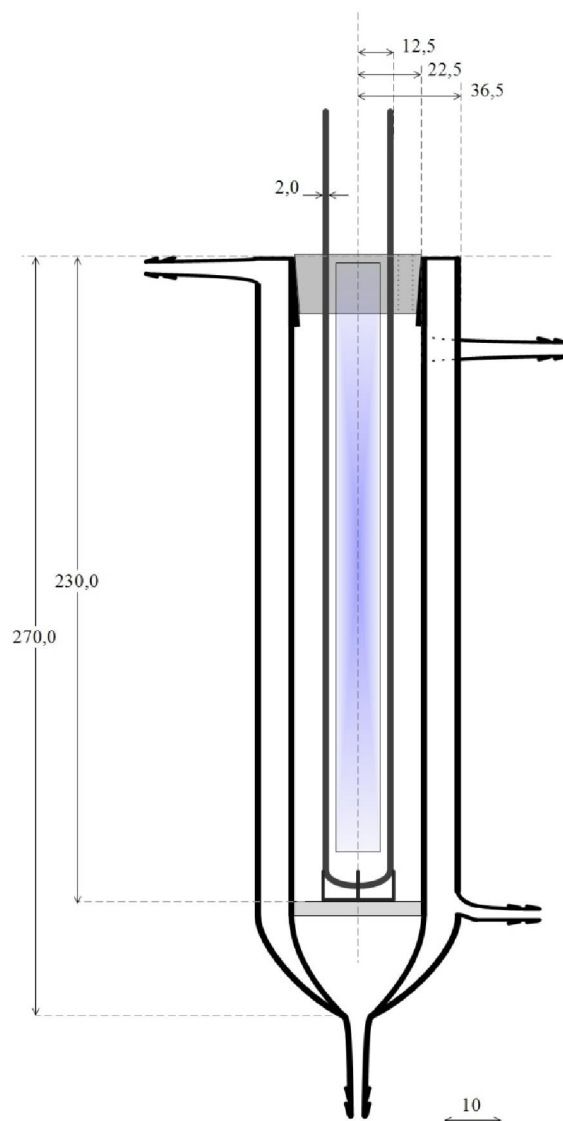
dioxid kell, míg egy mól oxálsavéhoz mindösszesen egy. Ezen felül a kisebb kiindulási koncentrációjú oxálsav oldat és az azt követő koncentráció csökkenés HPLC-s meghatározása már bizonytalan lett volna.

A szuszpenziókat a mágneses keverőre téve azok 30 percig keveredtek, megvilágítás nélkül, az adszorpció-deszorpció egyensúly beállása érdekében. Ezt követően a lámpákat felkapcsoltam. A megvilágítás kezdete előtti pillanatban és azt követően a 60, 120, 180-adik percben 1 cm^3 mintát vettem. Ezeket centrifugáltam, majd fecskendőszűrő segítségével leszűrtem. Az egyes időpillanatokhoz tartozó folyadékminták fenol- és oxálsav-tartalmát HPLC-s módszerrel határoztam meg.

4.4.3. Fotokatalitikus habreaktor

Az előző két részben bemutatott reaktor elrendezések használata után egy új, kompakt reaktor rendszer tervezésbe fogtam. Fontos szempontnak tartottam, hogy mindösszesen egy darab, lehetőleg kis teljesítményű lámpa elegendő legyen a működtetéséhez. A vizes közegű fotokatalitikus reakciók szempontjából fontos az oldott oxigén jelenléte, amelyet legegyszerűbben és legolcsóbban a levegő oxigéntartalma biztosíthat. Adódik tehát, hogy a reaktorban lévő folyadék megfelelő kevertetését is a bevezetett gázzal oldjam meg, így nincs szükség más keverési eljárásra. Ezek a megfontolások, az esetleges későbbi, nagyobb volumenű alkalmazás esetén fontos tényezők, elsősorban az üzemeltetési költségekre nézve.

A 12. ábrán látható az előbb említett szempontok alapján általam tervezett reaktor. A rendszer alapja egy termosztálható köpennyel ellátott, 45 mm belső átmérőjű üvegcső. Ebben a csőben alul található egy üvegfritt, mely az alsó részen bevezetett levegő egyenletes eloszlataért és apró buborékok kialakításáért felelős. Az üvegfritten egy apró üveg „háromláb” helyezkedik el, melynek feladata, hogy a megvilágításhoz használt lámpát tartalmazó kvarcból készült csövet az üvegfrittől mindig azonos távolságban tartsa. A reaktor lezárására és a kvarccső pozicionálására a reaktor tetején található teflondugót használtam. A dugó két furatot tartalmaz: egy 25 mm-eset és egy 5 mm-eset. Az előbbi a kvarc cső számára, az utóbbi a mintavételi furat. A kvarccsőben helyezkedik el az UV-lámpa (Sylvania Blacklight 350, F6W/T5/BL350). A teflondugó alatt található egy, a reaktor belső terét a környezettel összekötő nyílás. A reaktor hengerpalástját a környezet védelme érdekében reflektív fóliával tekertem be.

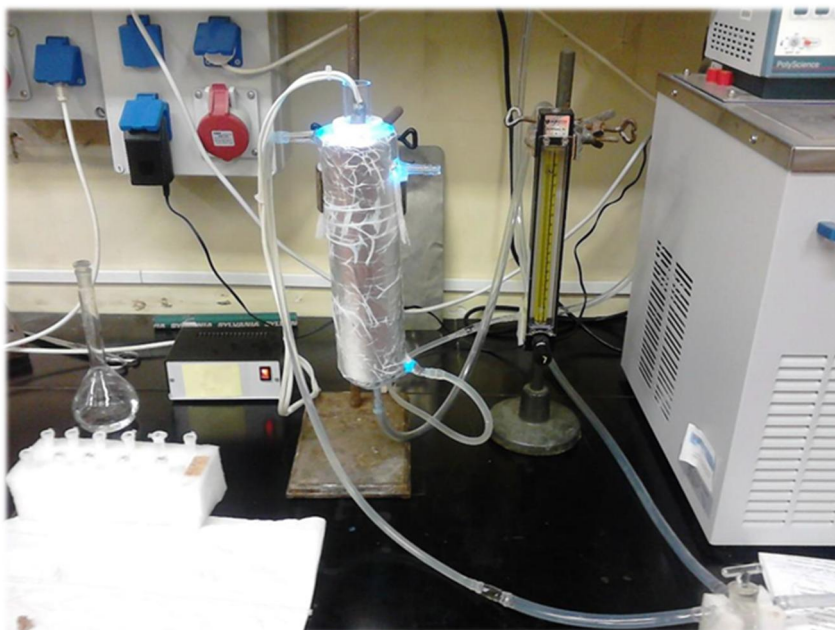


12. ábra: Az általam tervezett fotokatalitikus reaktor sematikus ábrája

Az ábrán szereplő számok milliméterben értendők.

A reaktorban történő szalicilsav bontási kísérleteket a következő módon végeztem: vizsgálandó fotokatalizátorból 1 g/dm^3 töménységű szuszpenziót készítettem 150 cm^3 , $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú szalicilsavoldat felhasználásával ultrahangos homogenizátor segítségével (5 perc). A reaktorba alulról bevezetett levegő áramlási sebességet $430\text{--}450 \text{ cm}^3/\text{perc}$ közé állítottam, és a fotokatalitikus reakció végéig így tartottam. Az elkészített szuszpenziót a reaktorba töltöttem, majd 30 perc megvilágítás nélküli szakasz következett, hogy beálljon az adszorpciós-deszorpciós egyensúly. Ezt követően a lámpát bekapcsoltam. A bekapcsolás előtti pillanatban és ezt követően 0, 10, 20, 30, 40, 60, 90-ik percben vettem $\sim 1 \text{ cm}^3$ mintát egy Eppendorf csőbe a mintavételi furaton egy üvegcső segítségével. A

mintákat az 4.4.1. részben leírtak szerint centrifugáltam, majd fecskendőszűrő segítségével leszűrtem. Az egyes időpillanatokhoz tartozó minták szalicilsav-tartalmát UV-látható spektrofotométer segítségével határoztam meg.



13. ábra: A saját tervezésű fotokatalitikus habreaktor működés közben

4.4.4. Analitikai módszerek

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia egy széles körben elterjedt analitikai módszer, melynek segítségével számos vegyületfajta koncentrációja meghatározható.

Ezt a technikát alkalmaztam a fenol és az oxálsav koncentrációjának meghatározásához. Az előbb említett vegyületek minőségi és mennyiségi azonosítása ismert koncentrációjú kromatográfiás standardek felhasználásával történt.

Fenol: a mintákban lévő fenol mennyiségének meghatározása egy Merck-Hitachi L-4250 UV-látható detektorral ellátott Merck-Hitachi L-7100 pumpából álló HPLC rendszer segítségével egy Lichrospher RP-18e oszlopon történt. Eluensként 5:9 térfogatarányú metanol/víz elegyét használtam, az UV-látható detektor detektálási hullámhossza pedig 210 nm volt.

Oxálsav: az oxálsav meghatározása is az előbb említett Merck-Hitachi rendszeren történt. A kromatográfiás oszlop ebben az esetben egy GROM Resin ZH oszlop volt, eluensként $1,83 \cdot 10^{-2}$ mol dm⁻³-es kénsavoldatot használtam, a detektálás hullámhossza pedig 206 nm volt.

Szalicilsav: a szalicilsavnak három abszorpciós sávja van a vizsgált hullámhossztartományban (M7. ábra): 202 nm-nél ($\epsilon=34850 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 231 nm-nél ($\epsilon=7135 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) és 297 nm-nél ($\epsilon=3870 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). A fotokatalitikus reakciók során vett mintákban maradt szalicilsav mennyiségét ismert koncentrációjú szalicilsav oldatokból készült kalibráló sor segítségével határoztam meg, a 202 nm-en kapott abszorbancia jel alapján. A méréseket egy ATI Unicam UV/Vis Spectrometer UV4 típusú kétsugaras készülékben végeztem 0,2 cm optikai úthosszú kvarcküvettában.

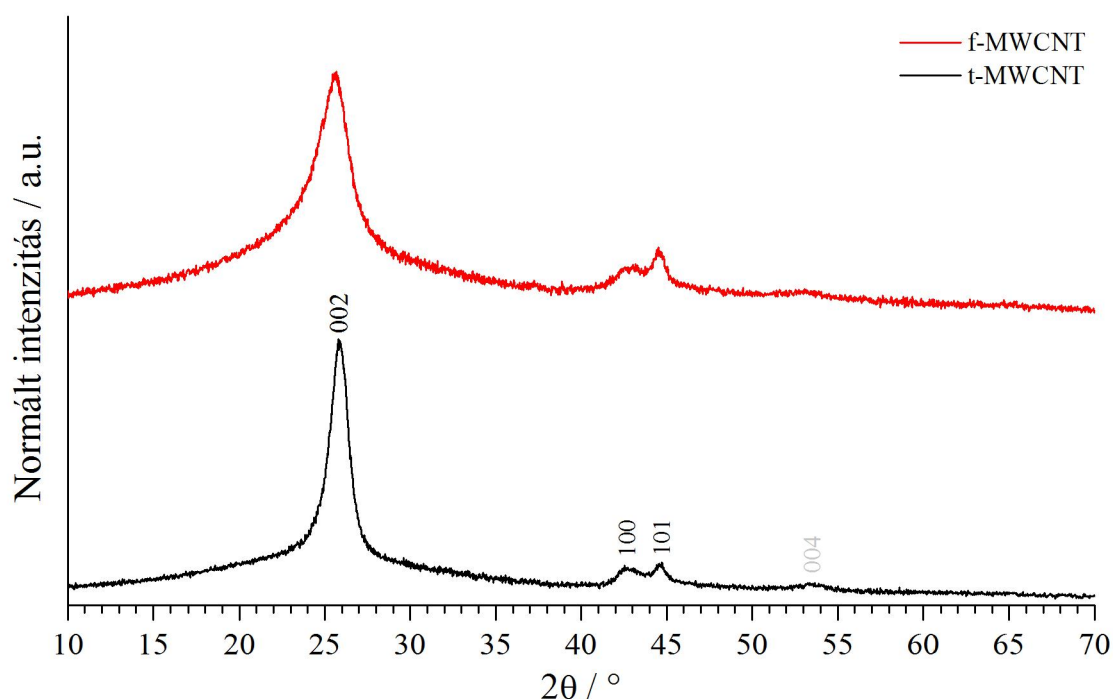
5. Eredmények és kiértékelésük

Az eredmények kiértékelése során Microsoft Excel 2010, ImageJ, Olympus Soft Image Viewer és OriginPro 8.5 szoftvereket használtam.

5.1. A kísérletek során használt MWCNT-ek jellemzése

A kompozitalkotók közül kiemelkedő fontosságúak a funkcionálisított többfalú szén nanocsövek, melyeket számos anyagvizsgálati módszerrel vizsgáltam annak érdekében, hogy a kompozitokban ezeket később egyértelműen azonosítani tudjam. A MWCNT-k jellemzése azért is fontos, hogy információt kapjunk az esetleges szennyezők jelenlétéről. Megvizsgáltam a tisztított MWCNT-eket (t-MWCNT) és a funkcionálisítás után kapott terméket is (f-MWCNT).

A tisztítás és funkcionálisítási eljárás után XRD segítségével karakterizáltuk a mintákat. A röntgendiffraktogramok a 14. ábrán láthatóak. A diffraktogramok a legintenzívebb reflexióra lettek normálva.

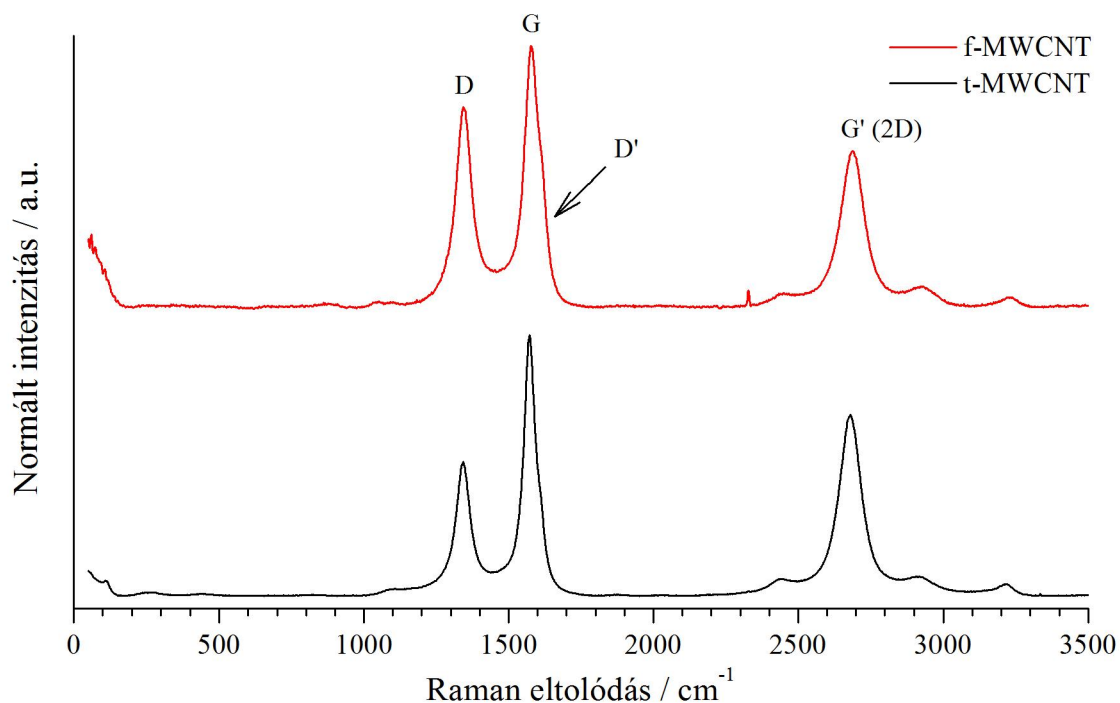


14. ábra: A tisztított és funkcionálisított többfalú szén nanocsövek
röntgendiffraktogramja

A két diffraktogram nagy hasonlóságot mutat. Három-három jól azonosítható reflexió jelenik meg mindkét esetben. A t-MWCNT esetén ezek a következők: $25,84^\circ$; $42,78^\circ$; $44,61^\circ$ 2θ fokoknál, míg a f-MWCNT esetén: $25,57^\circ$; $42,78^\circ$; $44,56^\circ$ 2θ fokoknál. Ez a

három reflexió a grafit 002, 100, 101 Miller-indexekhez tartozó reflexiójával jó egyezést mutat (M8 táblázat). Kis intenzitással ugyan, de mindkét mintában detektálható a grafit 004 Miller-indexű lapjához tartozó reflexió is, a t-MWCNT esetén $53,64^\circ$ -nál, a f-MWCNT esetén $53,16^\circ$ -nál. A 002 Miller-indexű lap esetén a grafit $2\theta = 26,6^\circ$ -os reflexiójához képest eltérés tapasztalható, amely a t-MWCNT minta esetén $0,78^\circ$ -nak, míg a f-MWCNT esetén $1,05^\circ$ -nak adódott. A 002 laphoz rendelhető diffrakció félértékszélessége is jelentősen változott. Ez a t-MWCNT minta esetén $1,28^\circ$, a f-MWCNT esetén $1,96^\circ$ volt. A reflexiók eltolódásának és szélesedésének oka az egyes szén nanocső falak nem tökéletesen grafitszerű illeszkedése (turbosztrikus jelleg) [127, 128]. A f-MWCNT minta esetén tapasztalt nagyobb mértékű eltolódás a falak kismértékű roncsolódásával és a funkciós csoportok létrejöttével magyarázható, mely révén növekedhet a falak közötti távolság. A röntgendiffraktogramokon más kristályos anyagra utaló reflexió nem detektálható, tehát a minták nem tartalmaznak kimutatható mennyiségű kristályos szennyezést.

A különböző szénformák jellemzésére elterjedt módszer a Raman spektroszkópia. A módszer segítségével információt kaphatunk a szén szerkezetéről, valamint különböző funkciós csoportok jelenlétéről.



15. ábra: A tisztított és funkcionáliszt többfalú szén nanocsövek Raman spektruma

A tisztított és a funkcionáliszt többfalú szén nanocsövekről készült Raman spektrumok a 15. ábrán láthatóak (G sávra normálva). A spektrumokon egyértelműen azonosíthatóak a szén nanocsövekre jellemző sávok: D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), G ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) és G' ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$) sávok [129, 130]. A D sáv olyan szórási folyamat eredménye, amely olyan effektusoktól származik, melyek csökkentik a kvázi-végtelen grafitsík kristályszimmetriáját. Ilyen effektusok lehetnek a grafitsíkbeli vakanciák, szubsztitúciós heteroatomok, szemcsehatárok vagy egyéb hibák. A G sáv a szénatomoknak a grafitsíkban történő egymáshoz képesti elmozdulásához tartozó sáv [131, 132]. A G' sáv a már említett D sáv felhangja, azonban nem a defektek jelenétéhez köthető [130]. A G' sáv 2D-s grafitrétegek rétegződése által létrejövő sáv, azonban jelen van már egy grafén sík Raman spektrumában is [133-135]. A spektrumok dekonvolúciója után az úgynevezett D' ($\sim 1605 \text{ cm}^{-1}$) sáv is analizálható. Ezt a sávot az irodalom a különböző oxigéntartalmú funkciós csoportok jelenlétével és mennyiségével hozza összefüggésbe [136-139]. Látható tehát, hogy a Raman spektroszkópiai eredményekből a többfalú szén nanocsövek minőségére és tisztaságára is lehet következtetni [140]. A spektrumok felbontása után az egyes sávokhoz tartozó paraméterek meghatározhatóak, melyeket az 1. táblázatban foglaltam össze.

	D		G		D'		G'	
	x / cm^{-1}	γ / cm^{-1}	x / cm^{-1}	γ / cm^{-1}	x / cm^{-1}	γ / cm^{-1}	x / cm^{-1}	γ / cm^{-1}
t-MWCNT	1342	57	1572	45	1608	27	2680	88
f-MWCNT	1344	64	1577	52	1613	31	2688	94

1. táblázat: A tisztított és funkcionáliszt többfalú szén nanocsövek fontosabb sávjainak paraméterei (x: csúcspozíció, γ : félértékszélesség)

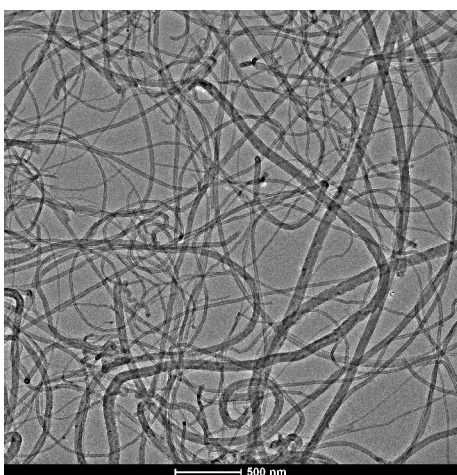
A táblázatban szereplő adatok jó egyezést mutatnak az irodalmi adatokkal. Összevetve a két mintát megállapítható, hogy a csúcsmaximumok helye nem változott jelentősen. Ha a félértékszélességeket tekintjük, megállapíthatjuk, hogy a funkcionálalással minden sáv kis mértékben szélesedett. Ez az ún. fononok rövidebb élettartamára enged következtetni, mely a tökéletes grafitos szerkezet megbomlásával van összefüggésben, azonban a változás nem jelentős. A spektrumok dekonvolúciója után megkaphatóak az egyes csúcsokhoz tartozó integrált intenzitás értékek. Ezeket az értékeket összehasonlítva képet kaphatunk a vizsgált szén nanocsövek minőségéről. A 2. táblázatban foglaltam össze a tisztított és funkcionáliszt szén nanocsöveket jellemző integrált intenzitásarányokat.

	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$	$I_{G'}/I_G$	$I_{G'}/I_D$
t-MWCNT	0,66	0,09	1,42	2,15
f-MWCNT	0,98	0,17	1,17	1,19

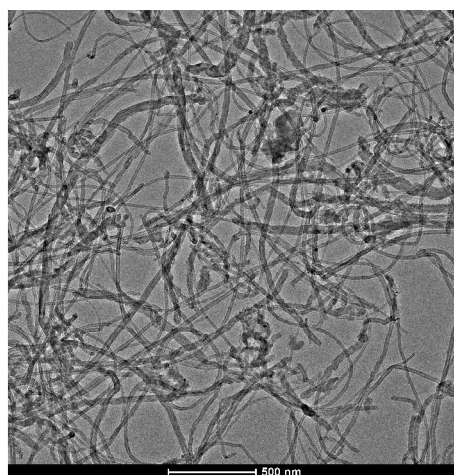
2. táblázat: t-MWCNT és f-MWCNT minták jellemző Raman sávjainak integrált intenzitás arányai

Jó minőségű többfalú szén nanocsövekre az alacsony D/G és D'/G , míg magas G'/G és G'/D arány jellemző [140]. A t-MWCNT minta az előbb említettek szerint jó értékekkel rendelkezik. A t-MWCNT-hez képest a f-MWCNT esetén valamelyest rosszabb arányok adódtak. A D/G és D'/G arányok növekedtek, míg a G'/G és G'/D arányok csökkentek. Ezek alapján megállapítható, hogy a funkcionálizálás egy bizonyos mértékben ronsolta a MWCNT-eket. Figyelmet kell szentelni a D'/G aránynak, ami jelen van már a t-MWCNT spektrumában is, tehát már a t-MWCNT minta is rendelkezik valamennyi oxigéntartalmú funkciós csoporttal. A funkcionálizálás után a D'/G arány közel duplájára növekedett a f-MWCNT mintában a t-MWCNT-hez képest. Ebből arra következtethetünk, hogy a többfalú szén nanocsövek felületén sikerült további oxigéntartalmú funkciós csoportokat létrehozni. Ezek a csoportok elsősorban karboxil- és hidroxilcsoportokat jelentenek [139]. A spektrumok (15. ábra) és az 1. és 2. táblázat alapján elmondható, hogy sem a t-MWCNT, sem a f-MWCNT nem tartalmaz számottevő mennyiségű szennyezést, továbbá, a többfalú szén nanocsövek szerkezete a funkcionálizálás következtében kissé ronsolódik, de ez elsősorban a funkciós csoportok létrejöttének köszönhető. Ezek ellenére az f-MWCNT megőrizte grafitos jellegét és megtartotta szerkezetét.

A MWCNT-k morfológiáját elektronmikroszkópos felvételekkel vizsgáltam.

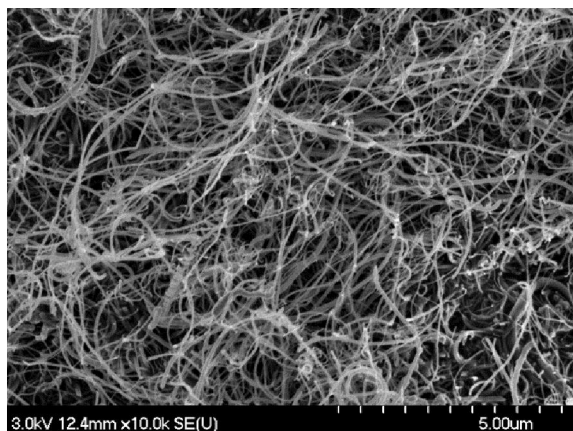


16. ábra: A t-MWCNT minta
TEM felvétele

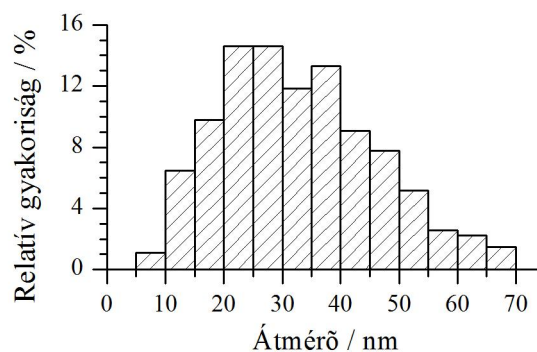


17. ábra: Az f-MWCNT minta
TEM felvétele

A t-MWCNT és f-MWCNT mintákról készült TEM felvételek a 16. és 17. ábrán láthatóak. Mindkét képen egyértelműen azonosítható a szén nanocsövekre jellemző szálak struktúra. A két minta között morfológiailag nincs különbség.



18. ábra: Az f-MWCNT minta SEM felvétel

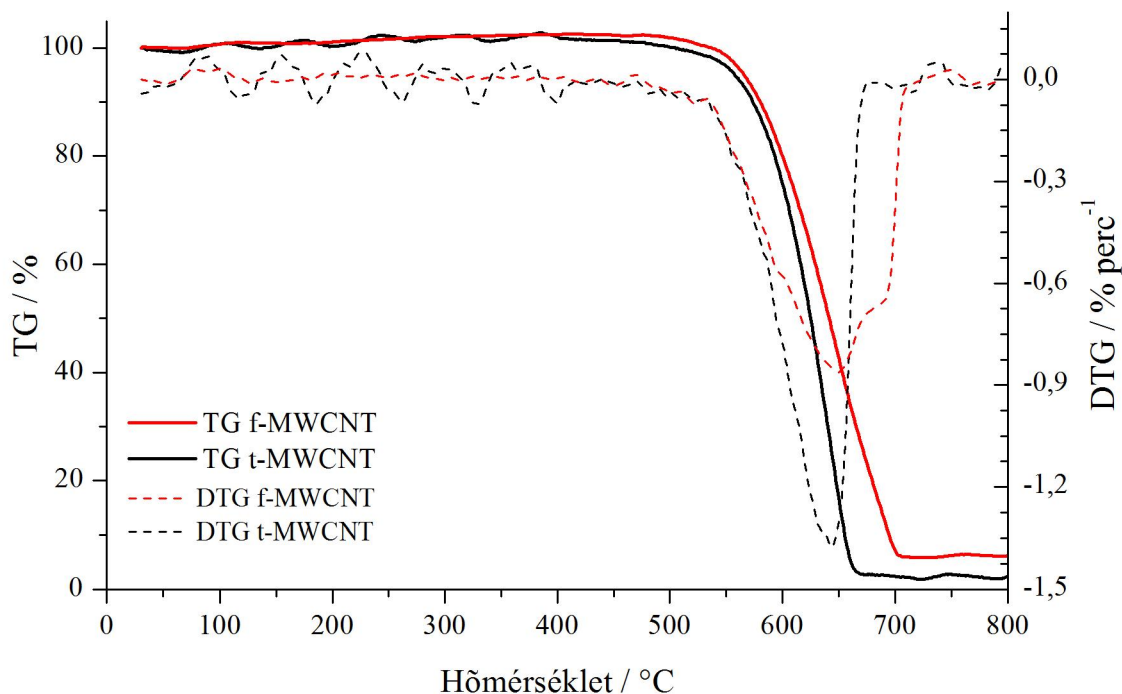


19. ábra: Az f-MWCNT-k átmérőjének méreteloszlása

A 18. ábrán látható a funkcionálizálás utáni többfalú szén nanocsövekről készült SEM felvétel. Jól láthatóak a hosszú, összegabalyodott MWCNT-k. Az elektronmikroszkópiás képek alapján meghatározott, a f-MWCNT mintában található többfalú szén nanocsövek átmérőeloszlása a 19. ábrán látható, mely alapján megállapítható, hogy a mintát alkotó legtöbb MWCNT átmérője 15-60 nm között van. A MWCNT-k hossza pár tíz nanométertől több mikrométerig terjed. A MWCNT-k belsejébe zárt, „betokozódott” katalizátorszemcséken kívül más szennyezést nem észlelhetők. Ezek mennyisége nem jelentős, mert sem XRD-s, sem Raman spektroszkópiás módszerrel nem detektálható szennyezés.

A többfalú szén nanocsövek termikus stabilitását termogravimetriás módszerrel vizsgáltam (20. ábra). A levegőben mért TG görbéből információt kaphatunk a szén nanocsövek égésének hőmérséklettartományáról, ami összefüggésben van a szerkezettel, valamint a mérés végén a visszamaradt tömegből következtethetünk az esetleges, tovább már nem oxidálható szennyezők mennyiségéről. A termogravimetriás görbéket vizsgálva a legfontosabb információ az intenzív tömegcsökkenéshez köthető, melyet egyértelműen a MWCNT-k égése okoz. Ez a folyamat mindkét minta esetében 530 °C körül indul meg, és 670 °C-ig tart a t-MWCNT, és 710 °C-ig a f-MWCNT esetén. Az égésből származó leggyorsabb tömegvesztés mindkét minta esetében 640 °C körül van. A 700 °C-ot követő tömegvesztés már nem jelentős, majd a mért tömeg állandósul. A visszamaradt anyag a MWCNT-ben maradt „betokozódott” katalizátorrészekéntől származik, és mindkét

mintában kevesebb, mint 5 m/m%-ban van jelen. Az f-MWCNT esetén a t-MWCNT-hez képest nagyobb tömegű visszamaradt anyagmennyiség a funkcionálizálás során bekövetkező MWCNT oxidációval magyarázható, ami kismértékben, de csökkenti a szén tömegének részarányát a minta egészére nézve.



20. ábra: t-MWCNT és f-MWCNT minták termogravimetriás görbéje

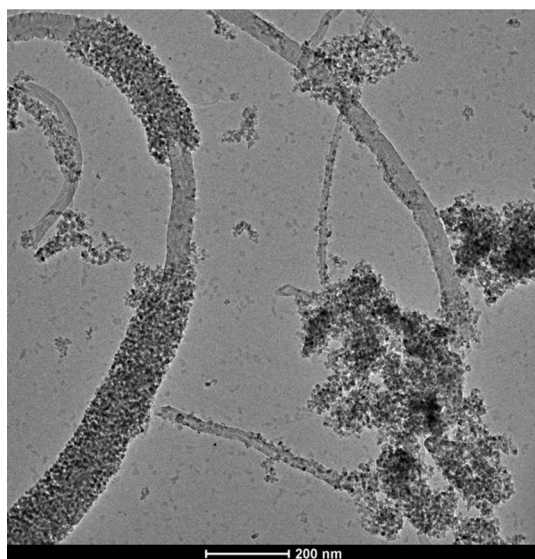
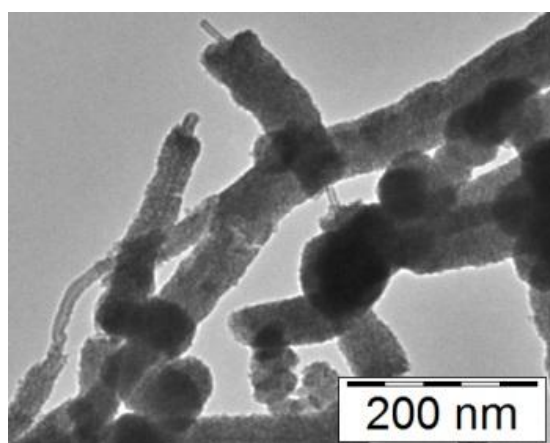
A fenti vizsgálatok alapján elmondható, hogy a kísérletek során használt többfalú szén nanocsövek jó minőségűek, grafitos szerkezetűek és jelentős mennyiségű szennyezést nem tartalmaznak, kivéve a szén nanocsövekbe záródott katalizátormaradványokat, ezek azonban a későbbi vizsgálatainkat feltételezhetően nem zavarják. A funkcionálizációs folyamat eredményeként sikerült a funkciós csoportok számát növelni, miközben a szén nanocsövek szerkezete nem roncsolódott jelentős mértékben. Az f-MWCNT fajlagos felülete $182 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódott.

A munka további részében a MWCNT jelölés mindig a funkcionálizált MWCNT-t fog jelenteni.

5.2. Különböző morfológiai sajátosságú $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok vizsgálata

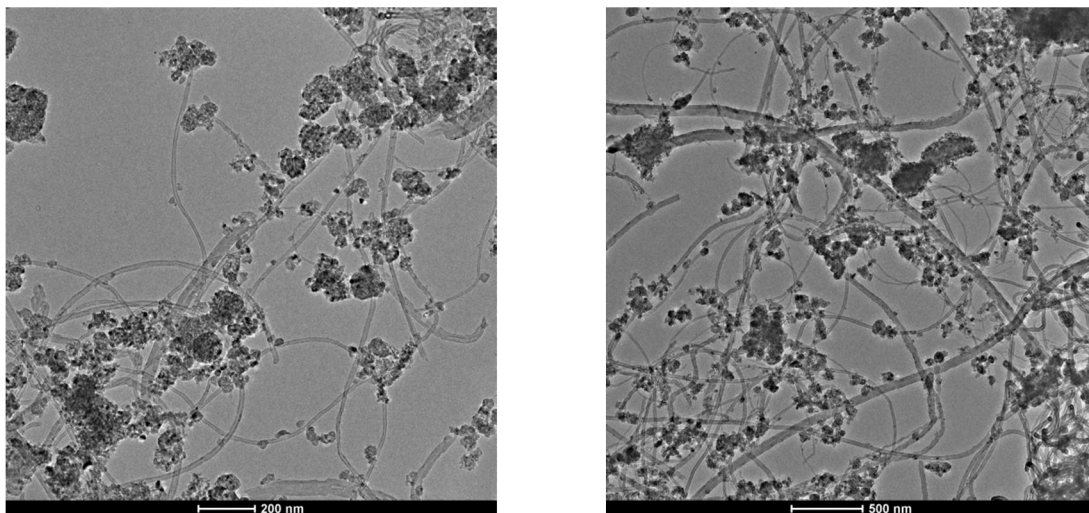
5.2.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok

Az előállítási procedúra után kapott termékek morfológiáját TEM módszerrel vizsgáltam. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$ minta esetén vizsgáltam a hőkezelés előtti és utáni minta szerkezetét is, melyek eredménye a 21. ábrán látható. A bal oldali TEM felvételen jól látható a MWCNT és a felületén képződött amorf titán-oxid-hidroxid rétegek, melyek vastagsága hőkezelés előtt ~45-50 nm volt. A kalcinálás utáni felvételen megfigyelhető, hogy a rétegek vastagsága jelentősen csökkent. A rétegek nem válnak el a MWCNT-ktől, még ultrahangos homogenizátorban történő több perces kezelés hatására sem (erre a minták TEM vizsgálatra történő előkészítése miatt volt szükség). A hőkezelés utáni rétegvastagság 40 nm között mozog. A TEM vizsgálatok során kevés mennyiségű olyan anyagot észleltem, amelyik a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ mellett, szeparáltan volt megtalálható.



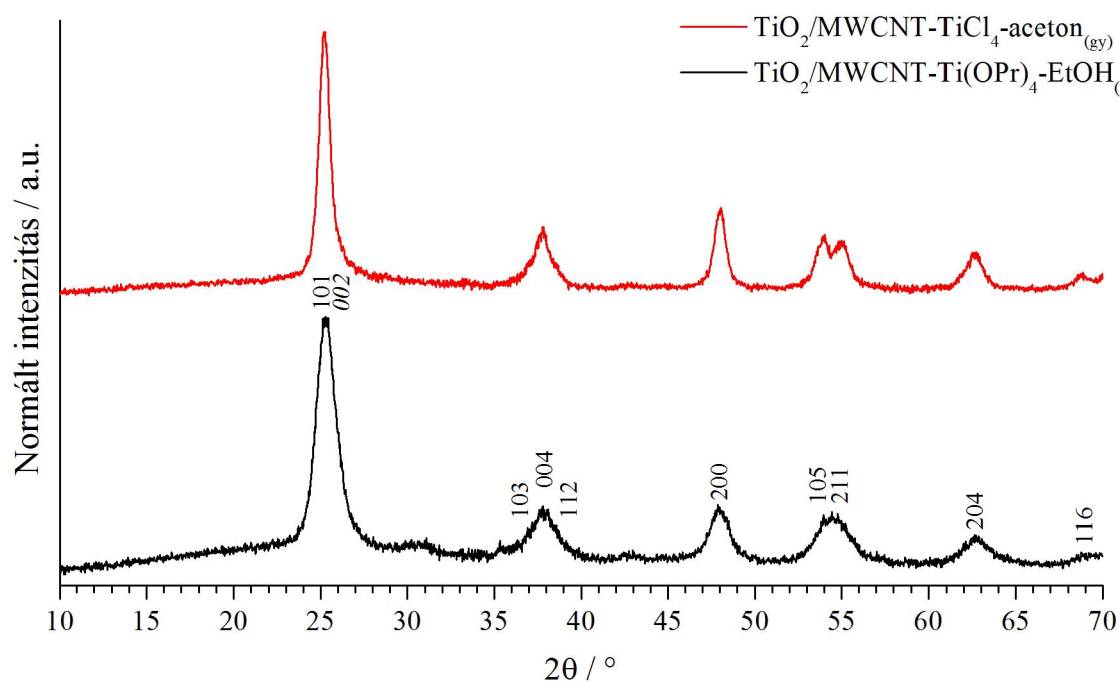
21. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$ minta hőkezelés előtt (balra) és után (jobbra)

Ezzel az előállítási módszerrel és anyagokkal olyan kompozitot tudtam létrehozni, amelyben a MWCNT-k felületét a megkötődött fém-oxid részlegesen borítja be. Ezzel szemben olyan minta előállítása is lehetséges, amelyben a MWCNT-k felületén kötött, egymástól szeparált részecskék találhatók. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ minta esetén alkalmazott előállítási körülmények ilyen morfológia kialakulását teszik lehetővé (lásd 22. ábra).



22. ábra: A hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(\text{gy})}$ mintáról készített TEM felvételek

A felvételt elemezve nagyobb részecske-aggregátumok láthatóak a többfalú szén nanocsövek között, azonban felfedezhetőek a csövekre kötődött nanorészecskék is. Ezek a létrejött részecskék „elszórta” találhatóak meg a MWCNT-k felületén. A MWCNT felületén lévő polikristályos részecske-aggregátumok átmérője 50-60 nm körül mozog. A hőkezelt minták kristályosságáról mindkét típusú kompozit esetében XRD technikával bizonyosodtunk meg, melyet a 23. ábra mutat be (legnagyobb intenzitásra normálva).



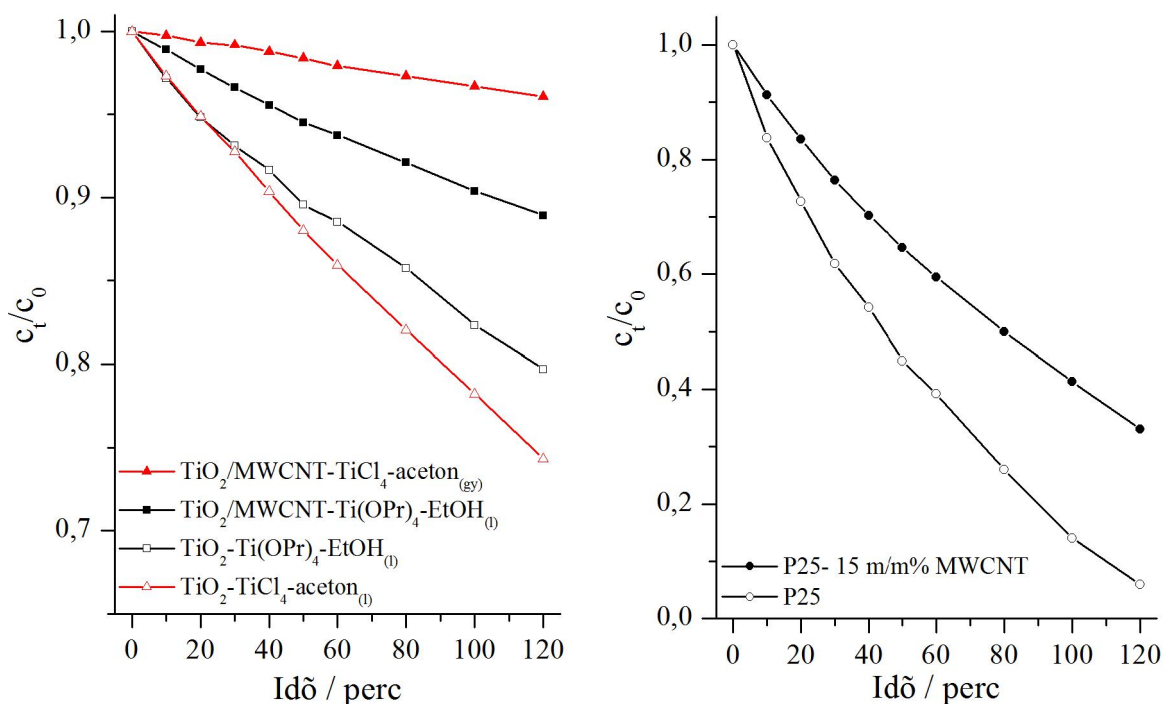
23. ábra A hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(\text{l})}$ és $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(\text{gy})}$ minták hőkezelés után készült röntgendiffraktogramjai

A diffraktogramokon megjelenő reflexiók a titán-dioxid anatáz módosulatához rendelhetőek (M8 táblázat), azonban a TiO_2 (101) lapjának jelével átfedésben van a MWCNT-ből származó (002) reflexió (a 23. ábrán *dőlt* betűs 002), ami a diffraktogramon egy alig észrevehető vállként van jelen. Egyéb éles, jól azonosítható reflexió nem található a diffraktogramokon, így kijelenthető, hogy a hőkezelési eljárás során, mindkét minta esetében sikerült anatáz fázisú TiO_2 -ot létrehozni. Ezt az információt egybevetve a 21. és 22. ábrán látható TEM felvételekkel, elmondhatjuk, hogy az ott látott rétegek illetve részecskék kristályos anatáz TiO_2 részecskék. A Scherrer-egyenlettel a TiO_2 (002) reflexiójából megállapított átlagos krisztallitméretek a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$ minta esetén 8 nm-nek, míg a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ minta esetén 13 nm-nek adódtak.

A két minta különböző előállítási procedúrája következtében nem egyforma azok MWCNT tartalma. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$ minta MWCNT tartalma 28 m/m%, míg a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ mintáé 17 m/m% volt (a szintézisnél összemért anyagokból számolva).

5.2.2. Fotokatalitikus tesztreakciók

A két minta fotokatalitikus aktivitását a vertikális megvilágítású fotokatalitikus reaktorrendszerben vizsgáltam, fenol modellvegyület bontási reakciójában. A két MWCNT tartalmú minta mellett vizsgáltam az azonos előállítási módszerrel készült, MWCNT-ket nem tartalmazó mintákat és a P25 referencia fotokatalizátort, valamint P25 és MWCNT fizikai keverékét, mely 15 m/m%-ban tartalmazott MWCNT-ket. Az előbb említett anyagokhoz tartozó fotokatalitikus bomlásgörbék a 24. ábrán láthatóak.



24. ábra: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$ és $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ minták és fotokatalitikus referencia anyagokhoz tartozó fenol bomlásgörbék

Az ábrán jól követhető a fotokatalizátorok működése során tapasztalható fenolkoncentráció-csökkenés. A fotokatalizátorokkal kapcsolatos paramétereket a 3. táblázat tartalmazza.

	adszorbeált	$k_{\text{lát}} [10^{-2} \text{ perc}^{-1}]$	R^2	x_{60}
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$	2,7%	0,11(4)	0,9997	6,3%
$\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$	1,7%	0,03(1)	0,9857	2,1%
$\text{TiO}_2\text{-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$	2,7%	0,22(7)	0,9833	11,5%
$\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$	2,1%	0,25(5)	0,9992	14,1%
P25-15 m/m%MWCNT	6,9%	0,88(4)	0,9994	40,5%
P25	1,9%	1,58(3)	0,9980	60,8%

3. táblázat: $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti(OPr)}_4\text{-EtOH}_{(l)}$ és $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ minták és fotokatalitikus referencia anyagok fotokatalitikus aktivitása

A minták felületén történő fenol adszorpciója nem volt jelentős. A fenol adszorpciója kedvezményezett a MWCNT-k felületén, köszönhetően a két anyag aromás jellegéből adódó $\pi\text{-}\pi$ kölcsönhatásnak [141, 142]. Ezzel szemben a titán-dioxid felületén csak gyengén kemisorbeálódik, feltételezhetően Ti-fenolát formában [143, 144].

A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták gyengébb fotokatalitikus hatékonyságot mutattak, mint az azonos módszerrel, de MWCNT nélkül készült referencia minták. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti}(\text{OPr})_4\text{-EtOH}_{(l)}$ minta a $\text{TiO}_2\text{-Ti}(\text{OPr})_4\text{-EtOH}_{(l)}$ -hez képest 50%-kal rosszabbul teljesített, míg a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ a $\text{TiO}_2\text{-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ -hez képest 88%-kal. A 15 m/m%-ban MWCNT tartalmazó P25/15 m% MWCNT fizikai keverék esetén is jelentős, 44%-os aktivitáscsökkenés lépett fel a csak titán-dioxidot tartalmazó minta aktivitásához képest. Elmondható, hogy a készített kompozit fotokatalizátorok aktivitása elmarad a kereskedelemben kapható P25 titán-dioxid aktivitásától. A MWCNT-ket nem tartalmazó, tiszta TiO_2 katalizátorok egyformának tekinthető aktivitást mutattak. A P25-höz képest a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti}(\text{OPr})_4\text{-EtOH}_{(l)}$ fotokatalizátor 7%-os, míg a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-TiCl}_4\text{-aceton}_{(gy)}$ kompozit 2%-os hatékonyságot mutatott. Az egyes minták esetén számolt konverzió értékek (x_{60}) változása összhangban van a k_{lat} látszólagos sebességi állandó változásával.

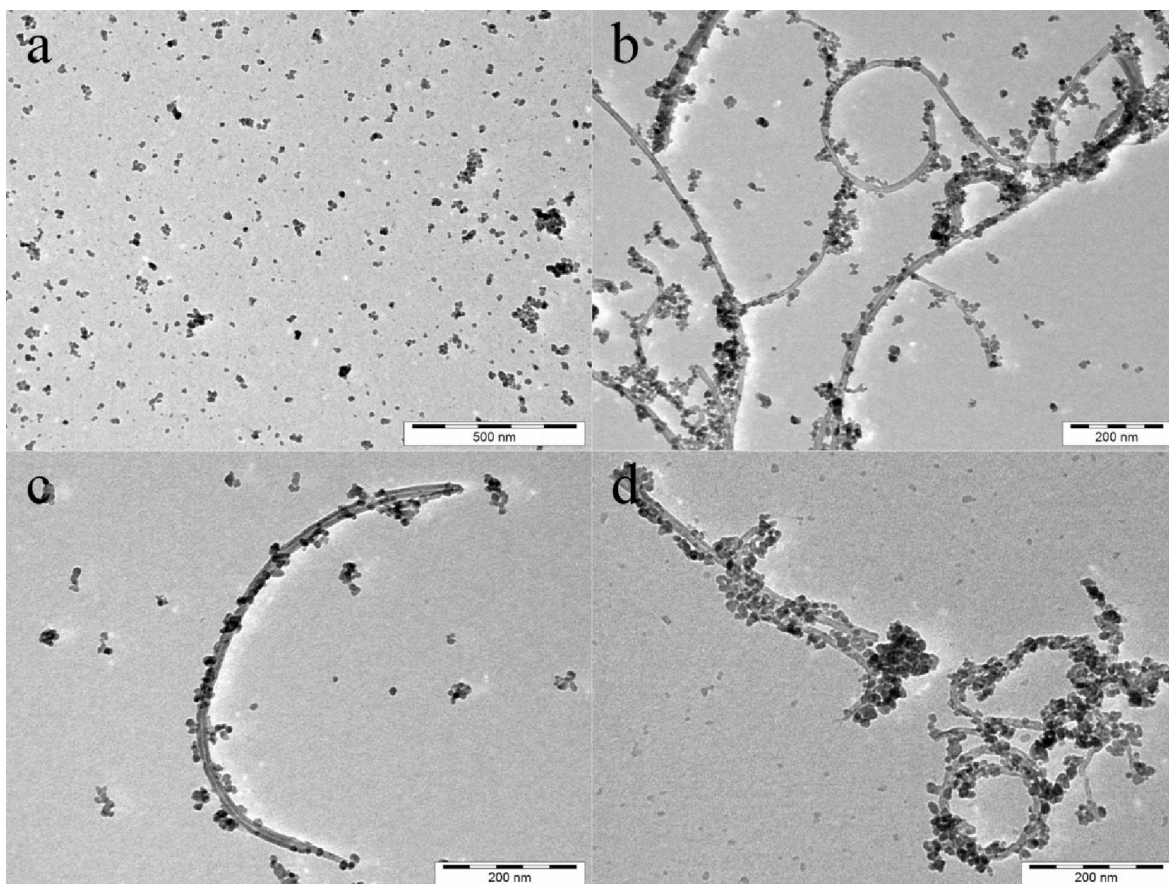
A fenti vizsgálatok tapasztalatai alapján elmondható, hogy kismértékű fotokatalitikus aktivitásnövekedés figyelhető meg a MWCNT-kel szorosabb kapcsolatban lévő kisméretű TiO_2 -dal fedett szén nanocsövek esetében ($\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti}(\text{OPr})_4\text{-EtOH}_{(l)}$). A TiCl_4 prekursor használatával készült minta esetén felületi TiO_2 -réteg helyett részecskék képződtek, ami a TiCl_4 nagyfokú reaktivitásának köszönhető. Ezen megfigyelések alapján elvégeztem a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-Ti}(\text{OPr})_4\text{-EtOH}_{(l)}$ előállítási módjának finomítását. Olyan előállítási módszert dolgoztam ki, amely segítségével TiO_2 nanorészecskéket tudok a MWCNT felületére felvinni úgy, hogy azok egymáshoz képest viszonylag sűrűn helyezkedjenek el.

5.3. Módosított szol-gél módszerrel előállított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok vizsgálata

5.3.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok

A 4.2.3. fejezetben leírtak szerint újabb mintákat szintetizáltam. Vizsgálni kívántam a MWCNT-tartalom hatását a fotokatalitikus aktivitásra, ugyanis az irodalomban található erre vonatkozó információk a legkevésbé sem mondhatók egységesnek [54].

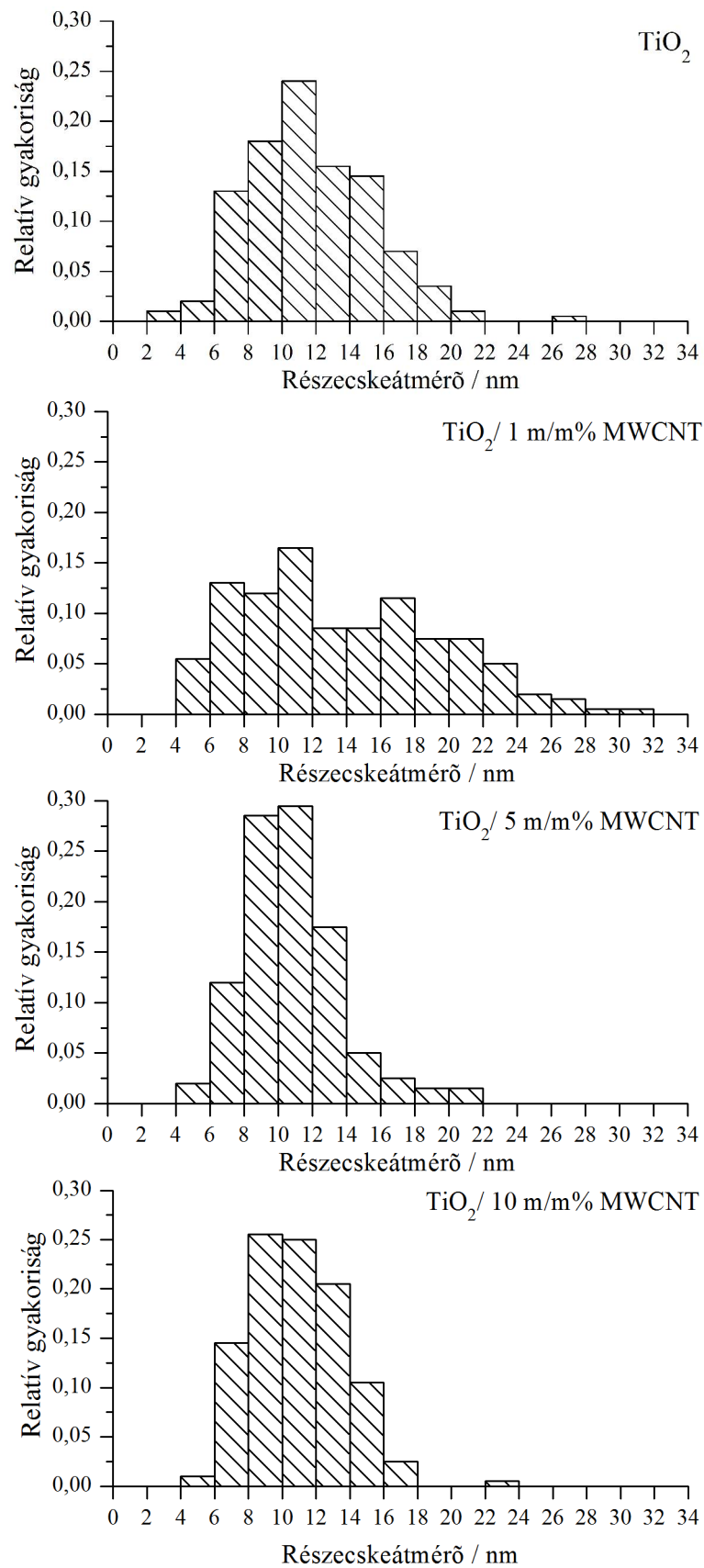
Az elkészített és hőkezelt minták morfológiáját TEM módszer segítségével vizsgáltam. A különböző m/m%-ban MWCNT-t tartalmazó minták transzmissziós elektronmikroszkópos felvételei a 25. ábrán láthatóak.



25. ábra: Szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt minták TEM felvételei

a) TiO_2 , b) $\text{TiO}_2/1 \text{ m/m\%MWCNT}$, c) $\text{TiO}_2/5 \text{ m/m\%MWCNT}$, d) $\text{TiO}_2/10 \text{ m/m\%MWCNT}$

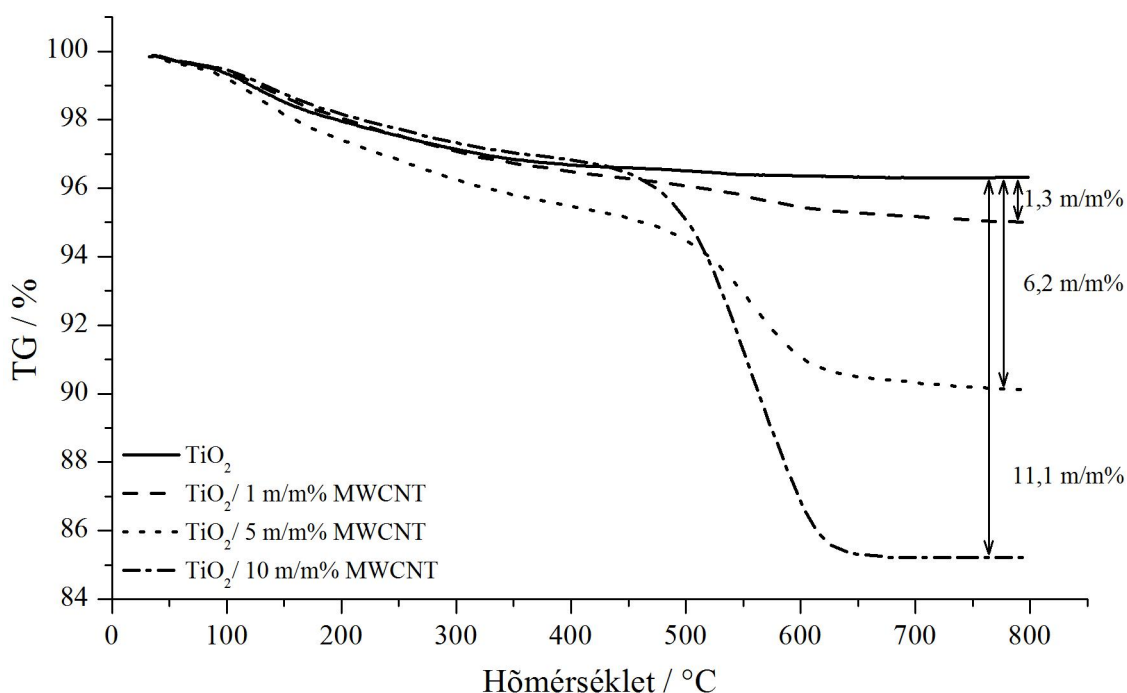
A TEM felvételeken jól kivehetőek a képződött nanorészecskék és a MWCNT-k. A 25. ábra b), c), d) képen látszik, hogy a többfalú szén nanocsövek felülete sűrűn van borítva nanorészecskékkel. A MWCNT-ket különböző tömegszázalékban tartalmazó minták között morfológiai különbség nem figyelhető meg. A nanorészecskékkel borított MWCNT-k felületétől szeparáltan is találhatóak nanorészecskék. Ezek alapján elmondható, hogy a módosított szol-gél eljárás alkalmas egységes morfológiájú $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták előállítására a megadott tömegszázalék-tartományban. A TEM felvételeket jobban megvizsgálva és kielemezve meghatározható az egyes mintákban található nanorészecskék méreteloszlása is, ami a következő, 26. ábrán látható.



26. ábra: Szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt minták TEM felvételei alapján számolt részecskeméret-eloszlások

Megállapítható, hogy a mintákban található nanorészecskék többségének átmérője körülbelül 8-14 nm közé esik. 32 nm-nél nagyobb egyedi részecskék nem találhatók egy mintában sem. A TiO_2 , $\text{TiO}_2/ 5 \text{ m/m\% MWCNT}$, $\text{TiO}_2/ 10 \text{ m/m\% MWCNT}$ minták szűk méreteloszlásúak, míg a $\text{TiO}_2/ 1 \text{ m/m\% MWCNT}$ minta esetén egy kissé szélesebb méreteloszlás figyelhető meg.

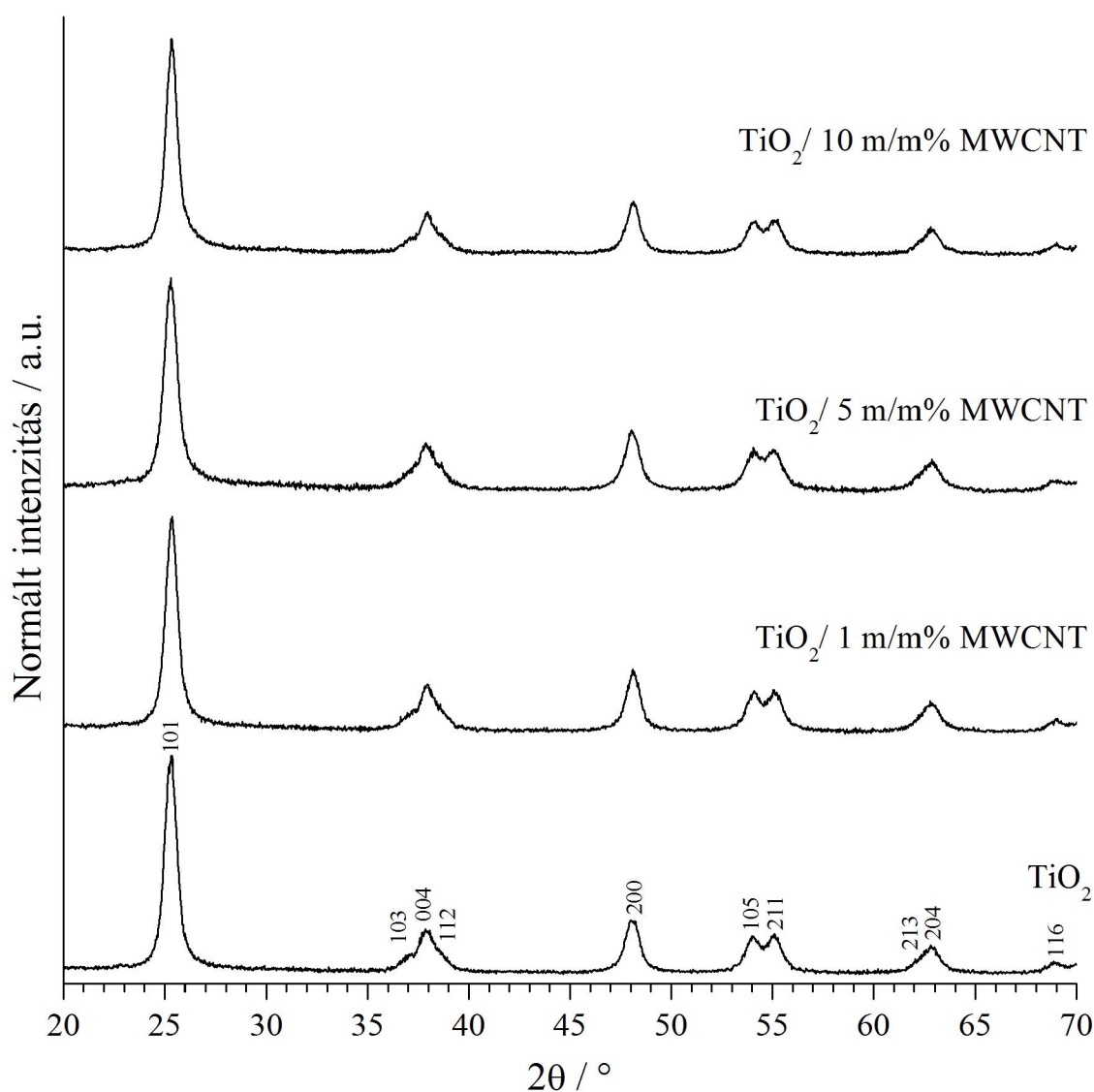
Termogravimetriás mérés technikát alkalmaztam annak igazolására, hogy tényleg a megfelelő, előre kiszámított MWCNT-tartalmat sikerült-e előállítani. A MWCNT-k kiégése után a minták visszamaradó tömegéből kiszámítható a tényleges MWCNT-tartalom. A minták termogravimetriás görbéi a 27. ábrán láthatóak.



27. ábra: Szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt minták termogravimetriás görbéi

A termogravimetriás görbéken, szobahőmérséklettől körülbelül 130 °C-ig megfigyelhető tömegcsökkenés a mintán adszorbeált víz és gázok távozásának tulajdonítható. Az ezt követő szakaszon (130-480 °C) egy lassú tömegvesztés figyelhető meg, amit egy gyors tömegvesztés követ körülbelül 480-630 °C-ig. Ez utóbbi tömegcsökkenés a többfalú szén nanocsövek kiégéséhez rendelhető. A 630 °C-ot követő szakaszon jelentős tömegvesztés nem tapasztalható. A visszamaradt tömegből meghatározható a minták MWCNT tartalma, ami 1,3 m/m%, 6,2 m/m% és 11,1 m/m%-nak adódott. Ez jó egyezésben van elméletileg kiszámolt 1 m/m%, 5 m/m% és 10 m/m%-os értékekkel.

A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták kristályszerkezetét röntgendiffraktometriás módszerrel ellenőriztem. A diffraktogramok a 28. ábrán láthatóak.



28. ábra: Szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt mintákról készült röntgendiffraktogramok

A MWCNT-t tartalmazó és a referencia TiO_2 minták diffraktogramján egyaránt a titán-dioxid anatáz módosulatára jellemző reflexiók azonosíthatók. Elmondható, hogy a $400\text{ }^\circ\text{C}$ -os, 4 órás hőkezelés hatására a mintákban kristályos TiO_2 alakult ki, tehát a 25. ábra TEM felvételein látható nanorészecskék kristályos anatáz TiO_2 részecskék. A mintákban lévő MWCNT-re jellemző, (002) Miller-indexhez tartozó diffrakció egy alig észrevehető vállként van jelen a MWCNT tartalmú mintákban.

A mintákban található TiO_2 átlagos részecskeméretét az XRD mérések alapján is meghatároztam a Scherrer-egyenlet segítségével (4. táblázat). A meghatározáshoz az anatáz (200) Miller-indexű lapjához tartozó diffrakciós csúcs adatait használtam, az anatáz legintenzívebb (101) reflexiója átfedésben van a MWCNT-kre jellemző (002) reflexióval,

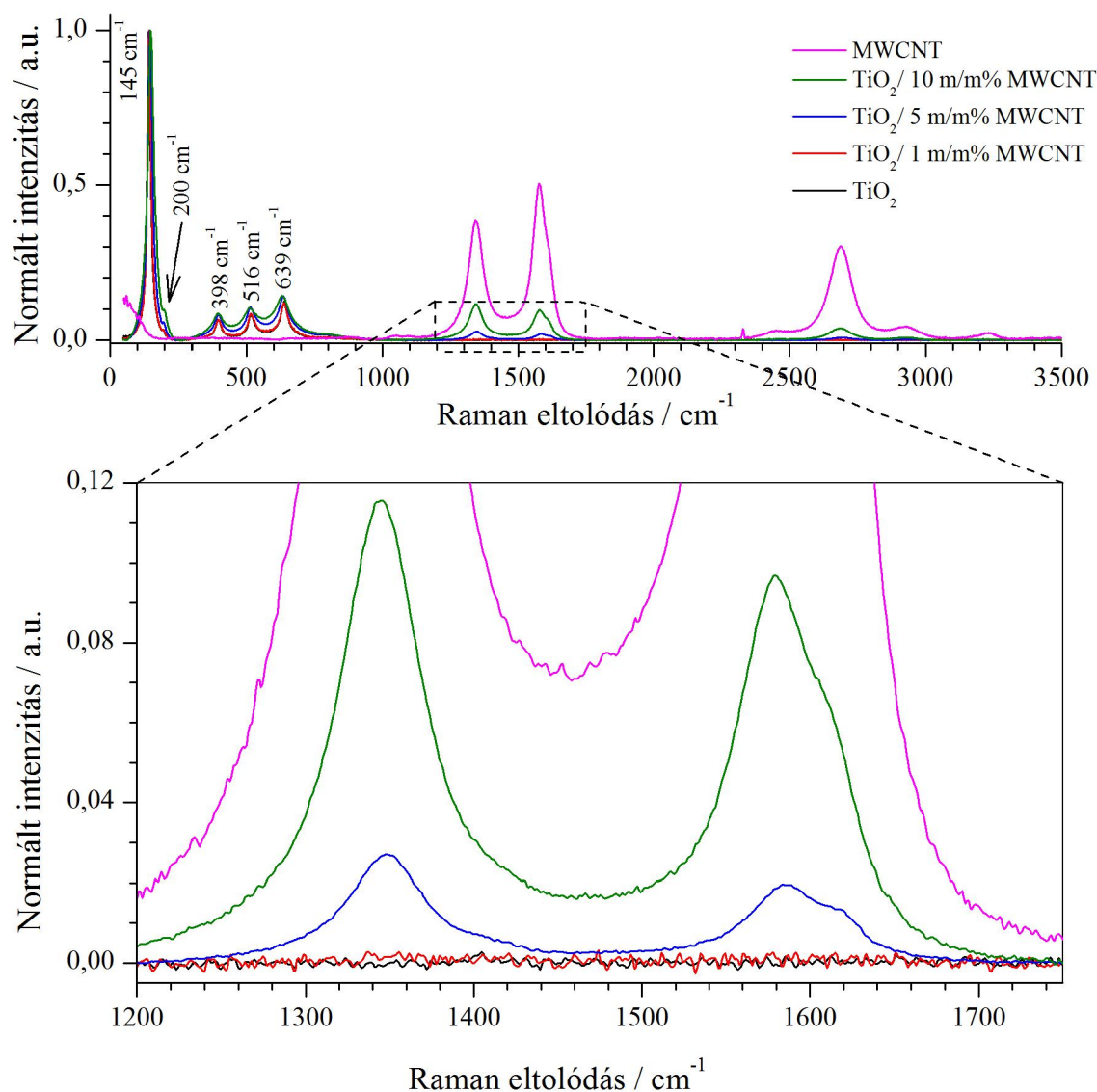
így az ebből a reflexióból történő meghatározás bizonytalanabb lenne. A minták fajlagos felületét is megvizsgáltam, amelyet a 4. táblázatban foglaltam össze az átlagos részecskeméretekkkel együtt.

	A_s [m ² /g]	$d_{(TEM)}$ [nm]	$d_{(Scherrer)}$ [nm]
TiO ₂	99	12	12
TiO ₂ / 1 m/m% MWCNT	105	14	12
TiO ₂ / 5 m/m% MWCNT	113	11	10
TiO ₂ / 10 m/m% MWCNT	123	11	11

4. táblázat: Szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt minták fajlagos felülete, valamint a TEM és XRD vizsgálatok alapján megállapított TiO₂ nanorészecskék átlagos mérete

A 4. táblázat adatai alapján az XRD és TEM módszerekkel meghatározott átlagos részecskeméreteket jó egyezést mutatnak. A fajlagos felület értékek alapján becsült átlagos részecskeméret 10-12 nanométer között van. A fajlagos felület a MWCNT-k hozzáadásával nő, ami a hozzáadott MWCNT-k nagyobb fajlagos felületének (182 m²/g) tulajdonítható.

Annak érdekében, hogy a mintákban lévő MWCNT-tartalmat további anyagvizsgáló módszerrel bizonyítsuk, a mintákon Raman spektroszkópiás méréseket is elvégeztünk.



29. ábra: Szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt minták, valamint a MWCNT Raman spektruma

A 29. ábrán láthatók a mért Raman spektrumok. A titán-dioxidot tartalmazó minták esetében intenzív sáv figyelhető meg 145 cm^{-1} -nél, és további sávok jelennek meg 200 cm^{-1} , 398 cm^{-1} , 516 cm^{-1} és 639 cm^{-1} -nél. Ezek a sávok egyértelműen a titán-dioxid anatóz formájára jellemzőek [145]. A spektrumokat tovább vizsgálva, az 5 m/m% és 10 m/m%MWCNT-t is tartalmazó minták esetében felfedezhetőek a többfalú szén nanocsövekre jellemző D, G, G'sávok is. Az 1 m/m%-ban MWCNT-t tartalmazó minta esetén az előbb említett sávok nem voltak megfigyelhetőek, ami valószínűleg a nagyon alacsony többfalú szén nanocső-tartalomból adódik.

A kompozitok Raman spektrumának többfalú szén nanocsövekre vonatkozó részét érdemes egy kicsit jobban megvizsgálni. A kinagyított spektrumrészleten (29. ábra) jól

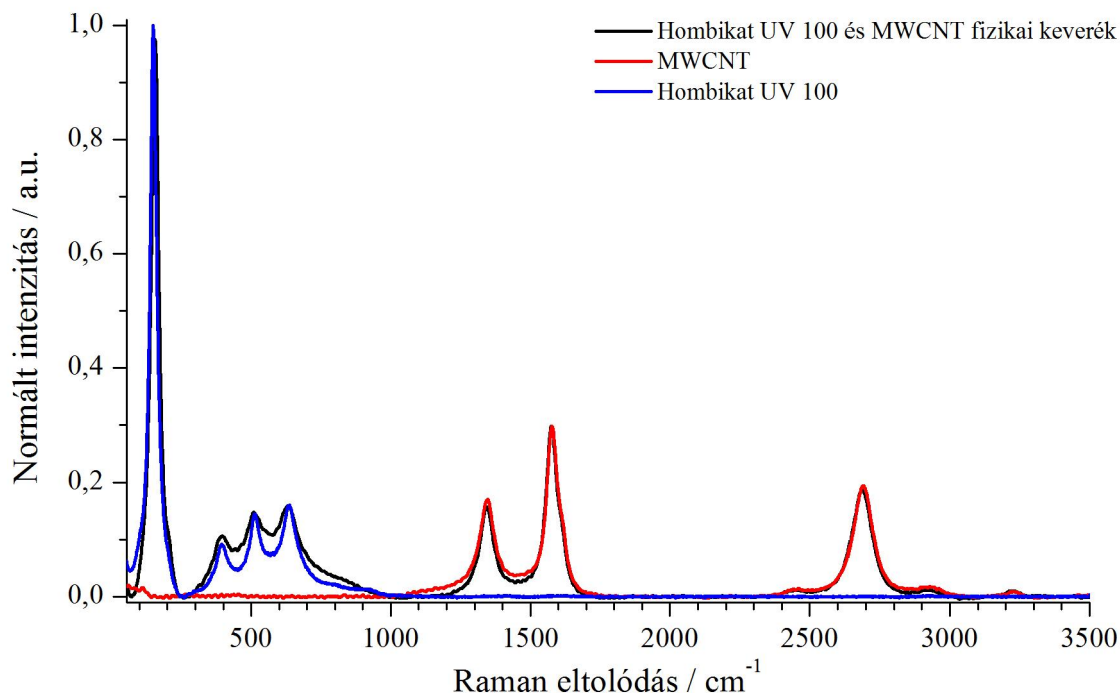
láthatóak a többfalú szén nanocsövekre jellemző sávok, amelyek pozíciójában nem tapasztalható számottevő változás, azonban megfigyelhető, hogy azok intenzitásaránya eltér a kiindulási MWCNT spektrumától. A spektrumok dekonvolúciója után pontosabb képet kapunk az integrált intenzitásarányokról, az adatokat az 5. táblázat tartalmazza.

	I_D/I_G	$I_{D'}/I_G$
MWCNT	0,98	0,17
TiO ₂ / 5 m/m% MWCNT	1,36	0,13
TiO ₂ / 10 m/m% MWCNT	1,50	0,20

5. táblázat: Szol-gél módszerrel előállított, hőkezelt TiO₂/MWCNT minták integrált intenzitásarányainak összevetése (Raman spektrumokból)

Az 5. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a $I_{D'}/I_G$ arányban jelentős változás nem tapasztalható, ezzel szemben az I_D/I_G arány szembetűnő módon megnövekszik mindkét kompozit mintában a kiindulási MWCNT-hez képest. Ezt az effektust már több kutató is észlelte, azonban a szakirodalomban nincs konszenzus ezen változások pontos magyarázatáról. Egyesek szerint a többfalú szén nanocsöveken található defektek okozta D sáv intenzitása tovább nő, ha a szén nanocsőhöz más anyag is kapcsolódik, ugyanis ezzel a kapcsolódással az méginkább megbontja a szén nanocsövekre jellemző szimmetriát [146, 147]. Ez a változás tehát valamilyen kölcsönhatásról (feltételezhetően kémiai kötésről) tanúskodik a TiO₂ és MWCNT között. Indirekt módon is bizonyítható a MWCNT és TiO₂ között létrejövő kölcsönhatás. Ha a két anyag egyszerű fizikai keverékét vizsgáljuk, a keverékben lévő MWCNT spektruma megegyezik a tiszta MWCNT spektrumával; ilyenkor nem beszélhetünk semmilyen erős kölcsönhatásról a két anyag között. Ennek igazolására MWCNT-ből és TiO₂-ből (Hombikat UV 100: gyári TiO₂, anatóz, $A_s=300 \text{ m}^2/\text{g}$, Sachtleben Chemie GmbH) TiO₂-re nézve 20 m/m%-os porkeveréket készítettem, majd felvettem a keverék Raman spektrumát (30. ábra). A Hombikat UV 100 és a porkeverék spektrumát az anatóz legintenzívebb sávjára, míg a MWCNT spektrumát a keverékben található MWCNT spektrumára normáltam a szemléletesebb bemutatás végett. Látható, hogy a porkeverék spektrumában megjelenő MWCNT-re jellemző sávok megegyeznek a tiszta MWCNT spektrumában lévőkével. A porkeverékben lévő Hombikat UV 100 jelei is megegyeznek a tiszta Hombikat UV 100 jeleivel. Mivel jelentős spektrális változás és új sáv megjelenése nem volt tapasztalható, nem beszélhetünk semmilyen kémiai kölcsönhatásról a két alkotó között. Ezek alapján a TiO₂/MWCNT kompozit minták

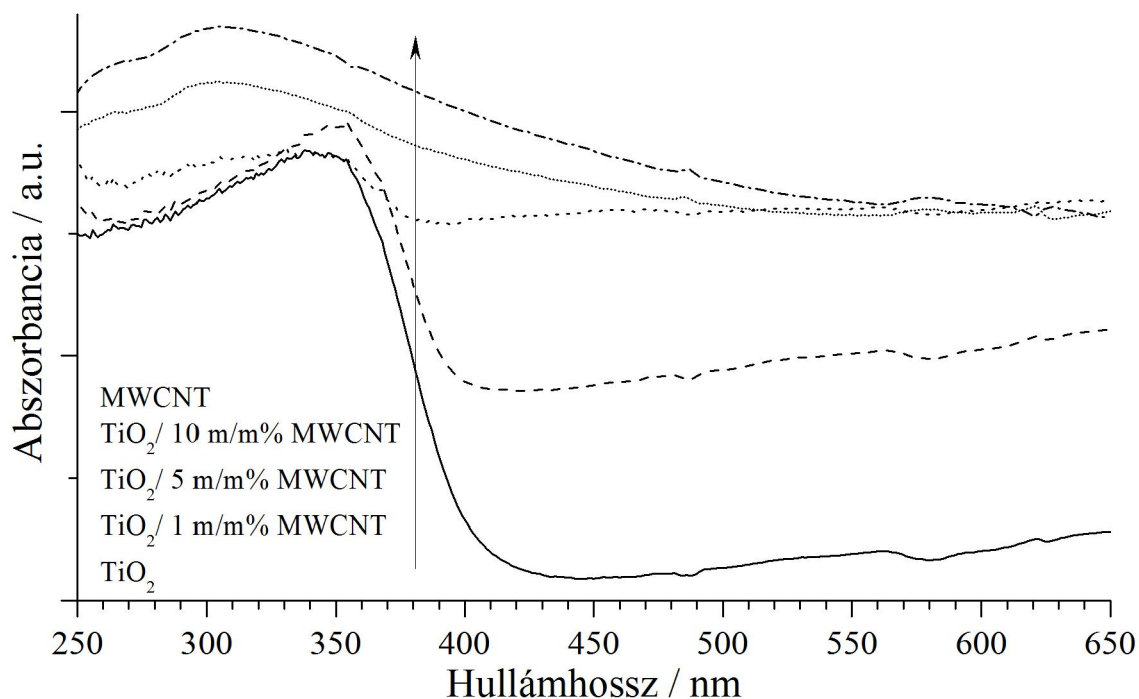
esetén tapasztalható spektrumváltozást valamilyen kémiai kölcsönhatás kialakulásához lehet rendelni.



30. ábra: TiO₂-MWCNT porkeverék, valamint alkotóinak Raman spektrumai

Megvizsgálhatjuk azt is, hogy a szintézis során milyen folyamatok okozhatják az I_D/I_G arány drasztikus növekedését. Kritikus pont lehet a hőkezelés, ugyanis ismeretes a szén nanocsövek termikus oxidációval történő funkcionálizálása, azonban a minták hőkezelésének hőmérsékletén a MWCNT-k még teljesen stabilisak, nem kezdődik meg az oxidációjuk (lásd 20. ábra, TG görbék). A D sáv intenzitásnövekedésének egy másik magyarázata lehetne valamilyen egyéb, strukturálatlan, amorf szén kialakulása hőkezelés során, azonban a hőkezelés levegőn történik, így ha képződne is ilyen szénforma, valószínűleg el is égne. Ezen felül, ha valamilyen módon mégis olyan stabilis lenne, hogy a hőkezelés után megmaradna, akkor a referencia TiO₂ Raman spektrumában (29. ábra, kinagyított spektrumrészlet) is észlelni kellene a szénkre jellemző sávokat, azonban ezek hiányoznak.

A szilárd minták fényelnyelési tulajdonságainak tanulmányozása végett UV-látható spektroszkópiás vizsgálatokat végeztem. A mintákat szemrevételezve, azokra – növekvő MWCNT-tartalommal – fokozatosan sötétedő szürke szín volt jellemző, a referencia TiO₂ minta fehér színt mutatott. A 31. ábrán láthatóak a kompozit minták, a referencia TiO₂ és a használt MWCNT UV-látható spektrumai.

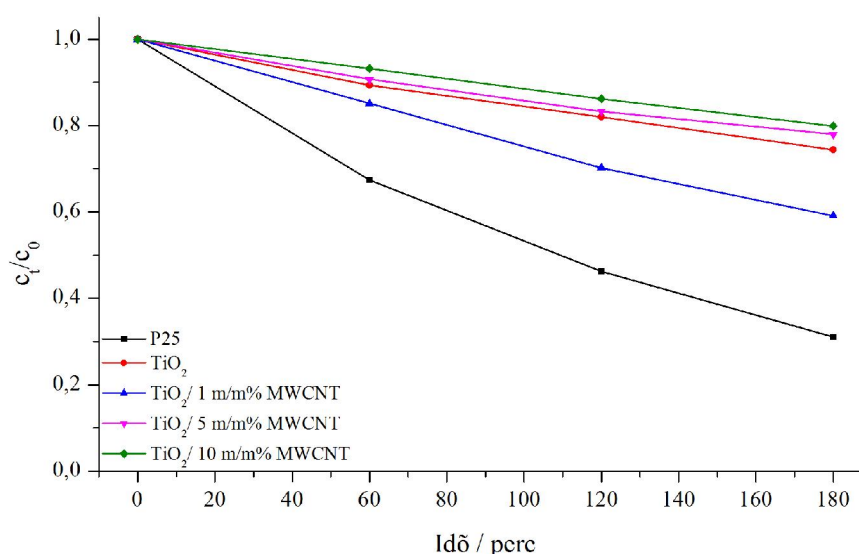


31. ábra: A szol-gél módszerrel előállított szilárd minták és a MWCNT UV-látható spektruma

A titán-dioxidra intenzív fényelnyelés jellemző az UV-tartományban. 360 nm felett az elnyelés mértéke meredeken csökken körülbelül 420 nm-ig, majd az abszorpció mértéke többé-kevésbé stagnál egy minimális értéken. Az UV-tartományban lévő fotonabszorpció révén keletkeznek azok az elektron-lyuk párok, melyeket a fotokatalitikus reakciókban hasznosítani tudunk. Az előállításnál használt MWCNT-k spektrumát is felvettem összehasonlítás céljából. Jól látható, hogy a többfalú szén nanocsövek minden hullámhosszon intenzív fényelnyelést mutatnak. A kompozit mintákat vizsgálva megállapítható, hogy a MWCNT tömegszázalékának növekedésével nő a fényelnyelésük. Jelentős fényelnyelés-növekmény figyelhető meg mind a TiO₂ és TiO₂/ 1 m/m% MWCNT valamint a TiO₂/ 1 m/m% MWCNT és TiO₂/ 5 m/m% MWCNT minták között. Ezen spektrumok alakja egyre inkább hasonlít a MWCNT spektrumához, ami a TiO₂/ 10 m/m% MWCNT mintánál csúcsosodik ki. Ebben az esetben már a titán-dioxidra 360 nm-nél megjelenő fényelnyelés-csökkenés sem figyelhető meg. A TiO₂/ 10 m/m% MWCNT minta spektrumának karakterisztikája szinte teljes mértékben megegyezik a MWCNT spektrumával. Érdekes megjegyezni, hogy 10 m/m%-nyi MWCNT tartalom már olyan mértékben elnyomja a titán-dioxidra jellemző elnyelést, hogy a spektrumban a minta 90 m/m%-át alkotó fém-oxid elnyelése gyakorlatilag irrelevánssá válik.

5.3.2. Fotokatalitikus tesztreakciók

A különböző tömegszázalékban többfalú szén nanocsövet tartalmazó kompozit minták fotokatalitikus aktivitását a horizontális megvilágítású fotokatalitikus rendszerben teszteltem. Célom volt két különböző kémiai karakterrel rendelkező modellvegyület fotokatalitikus bomlását követni, így a fenol és az oxálsav vegyületeket választottam. Míg a fenol esetében az aromás gyűrű (és a hidroxilcsoport), addig az oxálsav, mint az legegyszerűbb és legkisebb dikarbonsav esetében a karboxilcsoportok határozzák meg leginkább a molekula tulajdonságait.



32. ábra: A fenol fotokatalitikus bomlágörbéi szol-gél módszerrel előállított, különböző MWCNT tartalmú mintákon és a referenciakatalizátorokon

A 32. ábrán a fotokatalitikus teszt során megfigyelhető relatív fenolkoncentráció időbeli csökkenése látható. A fenol bontásakor használt fotokatalizátorokat leíró paramétereiket a 6. táblázatban foglaltam össze.

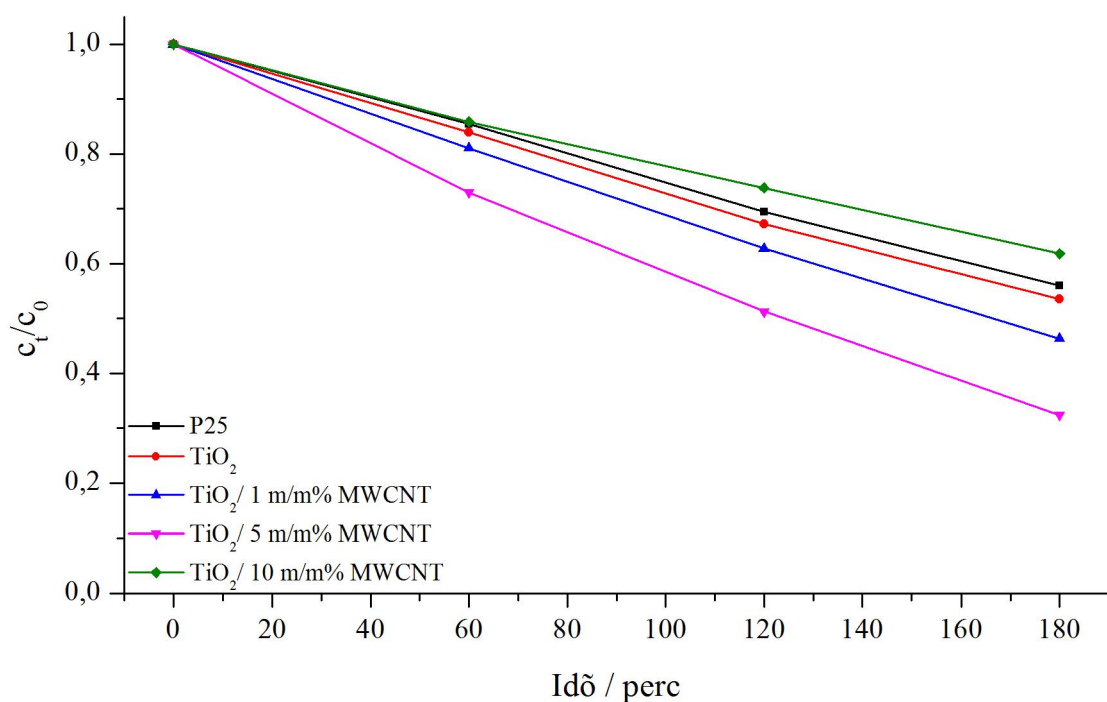
	adszorbeált	$k_{\text{lát}} [10^{-2} \text{ perc}^{-1}]$	R^2	x_{60}
P25	1,2%	0,64(9)	0,9999	32,6%
TiO ₂	1,3%	0,16(6)	0,9963	10,7%
TiO ₂ / 1 m/m% MWCNT	0,9%	0,29(1)	0,9988	14,9%
TiO ₂ / 5 m/m% MWCNT	1,2%	0,14(4)	0,9903	9,3%
TiO ₂ / 10 m/m% MWCNT	3,2%	0,12(4)	0,9994	6,8%

6. táblázat: A szol-gél módszerrel előállított TiO₂/MWCNT kompozitok valamint a referencia TiO₂ és P25 fotokatalizátorok aktivitása fenol bontási reakcióban

Elsőként tekintsük a minták fenoladszorpcióját. Általánosságban elmondható, hogy a minták mindössze a kiindulási fenolmennyiség körülbelül 1-3%-át adszorbeálták. A két, csak titán-dioxidot tartalmazó minta az eltérő fajlagos felületük ellenére körülbelül azonos fenolmennyiséget (~1,2%) adszorbeáltak. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozit minták esetén, a növekvő többfalú szén nanocső-tartalommal együtt növekedés figyelhető meg az adszorbeált fenolmennyiségben is. A 10 m/m%-ban MWCNT-t tartalmazó minta fenoladszorpciója meghaladja a többi katalizátor által adszorbeált mennyiséget. A MWCNT-tartalommal párhuzamosan növekvő adszorbeált fenol mennyiségéből és abból, hogy a $\text{TiO}_2/10 \text{ m/m\% MWCNT}$ minta adszorbeálta a legtöbb fenolt, arra következtethetünk, hogy a minta fenoladszorpciós képessége a minta MWCNT-tartalmával van összefüggésben, tehát a fenol adszorpciója kedvezményezettebb az MWCNT felületén.

Megfigyelve a fotokatalitikus aktivitásra vonatkozó paramétereket, a következő összefüggések állapíthatók meg. A 6. táblázatban a MWCNT tartalmú minták fotokatalitikus aktivitását vizsgálva egy egyértelmű csökkenést tapasztalunk a többfalú szén nanocső-tartalom növekedésével. A $\text{TiO}_2/1 \text{ m/m\% MWCNT}$ minta mutatta a legnagyobb fotokatalitikus aktivitást a kompozitok közül, míg a $\text{TiO}_2/10 \text{ m/m\% MWCNT}$ minta a leggyengébbet és ez utóbbi mintának az aktivitása kevesebb, mint fele volt az előbbinek. A $\text{TiO}_2/5 \text{ m/m\% MWCNT}$ tartalmú minta aktivitása az előbb említett két minta aktivitása között helyezkedik el. Ha a többfalú szén nanocsövet tartalmazó minták fotokatalitikus aktivitását az ugyanolyan módszerrel előállított referencia TiO_2 aktivitásához hasonlítjuk, akkor az tapasztalhatjuk, hogy a $\text{TiO}_2/1 \text{ m/m\% MWCNT}$ minta mintegy 40%-kal nagyobb aktivitást mutat. A $\text{TiO}_2/5 \text{ m/m\% MWCNT}$ minta fotokatalitikus aktivitása nem sokkal marad el a referencia TiO_2 -étől, míg a $\text{TiO}_2/10 \text{ m/m\% MWCNT}$ minta aktivitása 25%-kal kisebb a referencia TiO_2 -éhez képest. Az előállított minták fotokatalitikus aktivitását összehasonlítottam a kereskedelmi forgalomban kapható P25 titán-dioxiddal, ám egyik minta sem közelítette meg a P25 fotokatalitikus aktivitását. A legaktívabb kompozit minta ($\text{TiO}_2/1 \text{ m/m\% MWCNT}$) fotokatalitikus aktivitása 45%-a volt a P25-ének. Az egyes minták esetén számolt konverzió értékek (x_{60}) változása összhangban van a $k_{\text{lát}}$ látszólagos sebességi állandó változásával.

Az előállított minták fotokatalitikus aktivitását oxálsav fotokatalitikus lebontásának tesztreakciójában is vizsgáltam. Ezen kísérletek eredményei a 33. ábrán láthatóak.



33. ábra: A oxálsav fotokatalitikus bomlászörbéi szol-gél módszerrel előállított, különböző MWCNT tartalmú mintákon és a referenciakatalizátorokon

Az oxálsav bomlási reakcióiban használt katalizátorokat leíró paramétereket a 7. táblázatban foglaltam össze.

	adszorbeált	$k_{\text{lát}} [10^{-2} \text{ perc}^{-1}]$	R^2	x_{60}
P25	2,8%	0,31(3)	0,9929	14,5%
TiO ₂	3,1%	0,33(8)	0,9951	16,1%
TiO ₂ / 1 m/m% MWCNT	2,6%	0,41(1)	0,9912	19,0%
TiO ₂ / 5 m/m% MWCNT	3,2%	0,59(9)	0,9901	27,0%
TiO ₂ / 10 m/m% MWCNT	3,8%	0,26(3)	0,9982	14,2%

7. táblázat: A szol-gél módszerrel előállított TiO₂/MWCNT kompozitok valamint a referencia TiO₂ és P25 referencia fotokatalizátorok fotokatalitikus aktivitása oxálsav bontási reakcióban

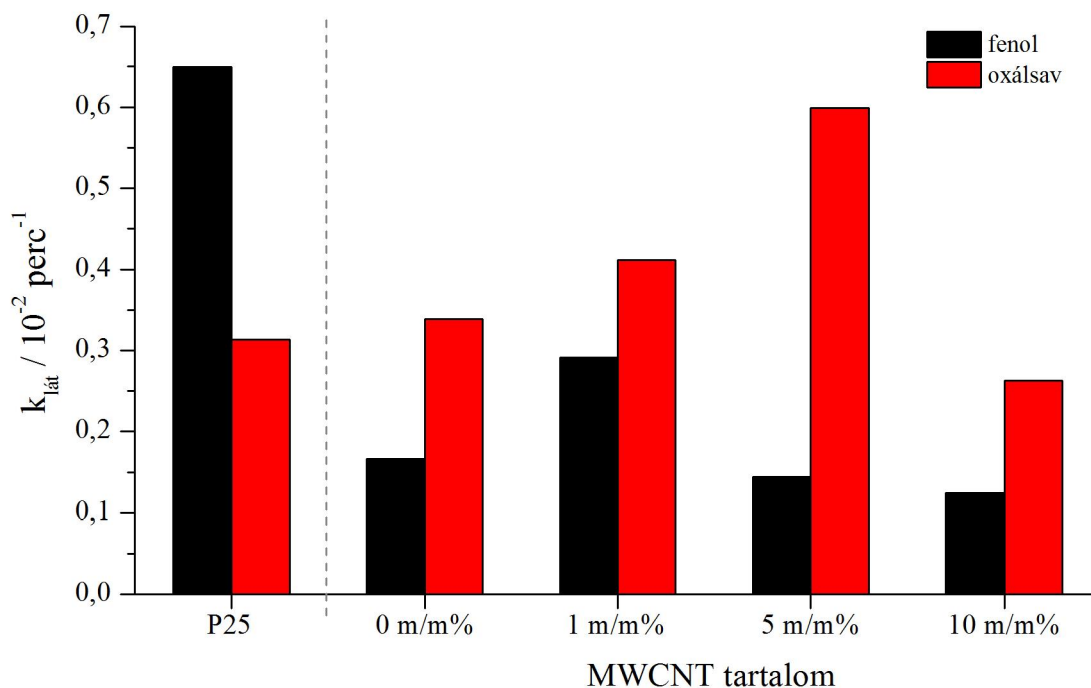
A minták oxálsav adszorpciója nem volt jelentős, a kiindulási oxálsav mennyiségének 3-4%-át adszorbeálták a minták. A kétfajta referencia titán-dioxid (TiO₂ és P25) minta oxálsavadszorpciója, akárcsak a fenoladszorpció esetén, praktikusán azonos mértékűnek mondható. A MWCNT-et tartalmazó minták a többfalú szén nanocső-tartalom növekedésével párhuzamosan szintén enyhén növekvő oxálsavadszorpciót mutattak. Ez a növekedés nem volt olyan drasztikus, mint a fenol esetében, hiszen a MWCNT jóval

kisebbséget mutat az oxálsavhoz, mint az aromás fenolhoz. Enyhe adszorpció-növekedés azonban mégis fellép, mert a MWCNT-k felületén az előállítási eljárás után maradhettek még poláris funkciók csoportok (-OH, -COOH), amik megfelelő kémiai környezetet biztosítanak az oxálsav adszorpciójához [148], így ahogyan a minta MWCNT-tartalma nő, növekszik az adszorbeálódó oxálsav mennyisége is.

A többfalú szén nanocsövet tartalmazó kompozit minták fotokatalitikus aktivitása eltérően alakul a fenolbontásnál tapasztaltakhoz képest. A legnagyobb aktivitást a TiO_2 / 5 m/m% MWCNT mutatta, majd utána következik az TiO_2 / 1 m/m% MWCNT és legvégül a TiO_2 / 10 m/m% MWCNT minta. A referencia TiO_2 mintát is elemezve kiderül, hogy ennél a mintánál mind az 1 m/m%, mind az 5 m/m%-ban MWCNT tartalmazó minták jobb fotokatalitikus hatást mutattak. Egyedül a TiO_2 / 10 m/m% MWCNT minta aktivitása maradt el a referencia TiO_2 -étől. Ha a minták fotokatalitikus aktivitásának tárgyalását kiegészítjük a P25 fotokatalizátoréval, akkor azt láthatjuk, hogy oxálsav fotokatalitikus bontási reakciójában a TiO_2 / 10 m/m% MWCNT minta kivételével mindegyik kompozit fotokatalizátor jobb hatásfokot ért el. A P25 katalizátornál 91%-kal aktívabb volt a TiO_2 / 5 m/m% MWCNT, és 31%-kal a TiO_2 / 1 m/m% MWCNT minta. A referencia TiO_2 fotokatalitikus aktivitása 8%-kal haladta meg a P25-ét. A TiO_2 / 10 m/m% MWCNT kompozit 16%-kal kisebb fotokatalitikus aktivitást mutatott a P25-höz képest. A minták x_{60} értékeinek változása tükrözi a k_{lat} értékeknél megfigyelhető tendenciát.

5.3.3. A minták fenol és oxálsav fotokatalitikus lebontási reakciójában mutatott fotokatalitikus aktivitásának összevetése

A 6. és 7. táblázat alapján látható tehát, hogy a két anyag – fenol és oxálsav – fotokatalitikus degradációja során különbözőképpen bomlik ugyanazokon a fotokatalizátorokon. A 34. ábrán szemléltetem a két modellvegyület fotokatalitikus bontásakor kapott fotokatalitikus aktivitásokat.



34. ábra: Szol-gél módszerrel előállított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták fenol és oxálsav fotokatalitikus bontási reakciójában mutatott fotokatalitikus aktivitásának összehasonlítása

Mindkét bontandó modellvegyület fotokatalitikus aktivitása maximumgörbe jellegű változást mutat a MWCNT-tartalom függvényében. A fenol bomlásakor az 1 m/m%-os MWCNT-tartalomnál, míg az oxálsavnál 5 m/m%-os MWCNT-tartalomnál mutatkozott az aktivitásmaximum. A leggyengébb fotokatalitikus aktivitást minden esetben a $\text{TiO}_2/10 \text{ m/m\%}$ MWCNT minta mutatta. A MWCNT-tartalmú minták anyagvizsgálati eredményeit összevetve arra lehet következtetni, hogy a $\text{TiO}_2/10 \text{ m/m\%}$ MWCNT minta alacsony fotokatalitikus aktivitása feltehetőleg a fényelnyelési tulajdonságaiból adódik (lásd 31. ábra), mivel az összes többi vizsgált tulajdonsága, morfológiája azonos volt a többi mintáéval. A 10 m/m%-ban MWCNT-t tartalmazó minta fényelnyelése a MWCNT-hez hasonlított a legjobban. Továbbá, a túl nagy MWCNT-tartalom a szuszpenzióban árnyékoló hatást is ki tud fejteni, ezzel csökkentve a hasznosítható fotonok számát. Ez a két effektus lehet felelős a $\text{TiO}_2/10 \text{ m/m\%}$ MWCNT lecsökkent fotokatalitikus aktivitásáért. Minden minta aktívabb volt oxálsav fotokatalitikus lebontási reakciójában, mint a fenolbontás esetén. Ennek oka a két vegyület titán-dioxidon történő eltérő adszorpciós tulajdonságaira vezethető vissza. Minthogy a fenol gyengén kemisorbeálódik a titán-dioxid felületén [144], így a fenol bomlásáért leginkább a $\cdot\text{OH}$ gyökök a felelősek [149], míg az oxálsav egy öttagú kelátgyűrű keletkezésével kvázi-kvantitatívan

adszorbeálódik a titán-dioxid felületén [144, 150]. Ez az erős kölcsönhatás a titán-dioxid és az oxálsav (oxalátion) között lehetővé teszi, hogy az oxálsav ne csak a keletkező oxidatív gyökök által degradálódjon, hanem közvetlenül a TiO_2 -on a fotogenerált lyukakkal is reagálni tudjon [39, 151, 152]. Ez a közvetlen lyukakkal történő reakció gyorsabb, mint egy oxidatív gyökkel történő reakció, ami magyarázatot adhat a minták oxálsavval szemben tanúsított nagyobb fotokatalitikus aktivitására.

A fotokatalitikus bontási eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy 10 m/m%-nál nagyobb MWCNT-tartalmú mintákat nem érdemes fotokatalizátorként használni, mivel az aktivitásuk csekély. Megjegyzendő, hogy a fotokatalitikus aktivitást jelentősen befolyásolja a morfológia, aminek egyik meghatározó eleme a MWCNT-tartalom [54]. A kísérletek alapján megállapítható, hogy előnyös alacsony MWCNT-tartalmú fotokatalizátorokat készíteni (1-5 m/m% között).

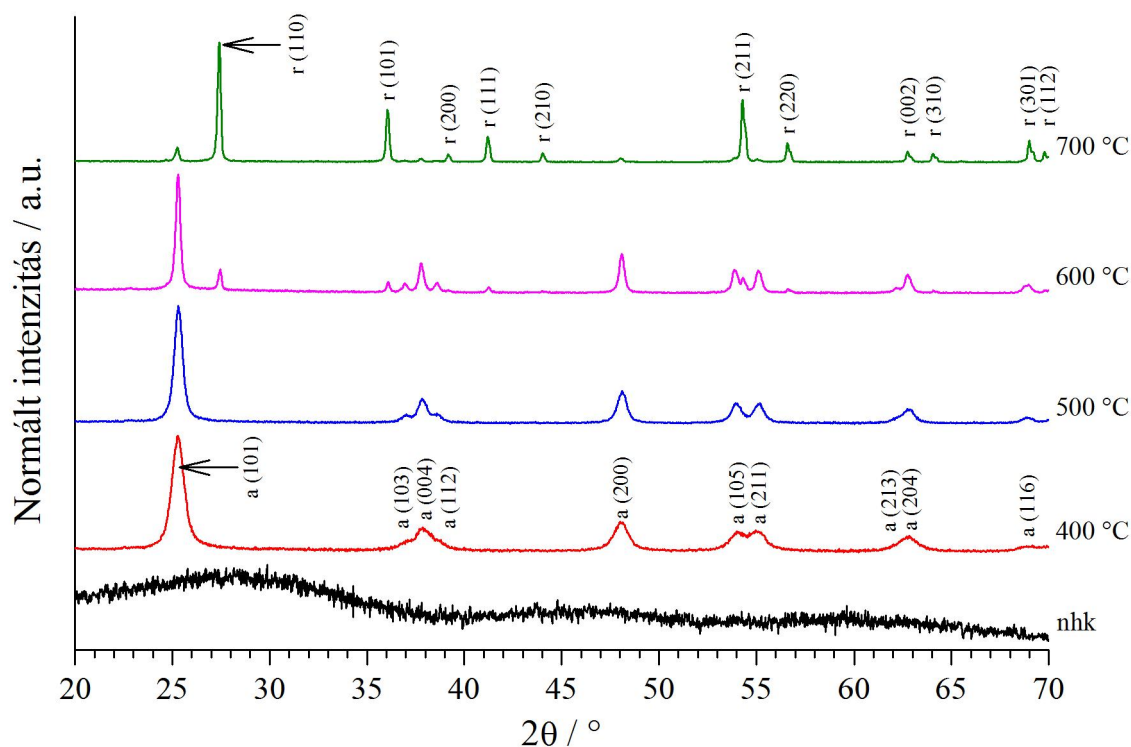
Az eredmények alapján az is világosan látható, hogy attól, hogy egy fotokatalizátor hatékonysága nem kielégítő egy bizonyos bontandó vegyület esetében, nem biztos, hogy nem lehet aktív egy másik, különböző karakterű vegyület fotodegradációs reakciójában. Ez azt is előrevetíti, hogy érdemes olyan karakterű anyagokat vizsgálni (legalábbis alapkutatási szinten), amelyek kombinálják a fenol és az oxálsav kémiai karakterét.

5.4. Hőkezeléssel előállított különböző anatáz/rutil arányú TiO_2 /MWCNT kompozitok vizsgálata

Az eddig elvégzett előállítási és fotokatalitikus kísérletek eredményei után azt kívántam vizsgálni, hogy hogyan lehetséges különböző TiO_2 kristályfázisokat tartalmazó TiO_2 /MWCNT kompozitokat előállítani. A szakirodalomban szép számmal találhatók mind anatáz/MWCNT kompozitokra mind pedig rutil/MWCNT kompozitokra vonatkozó vizsgálatok, azonban kevert fázisú titán-dioxid/MWCNT kompozit előállítására és vizsgálatára eddig nem sok figyelem irányult. A hőkezelés hőmérsékletének növekedésével az anatáz módosulat fokozatosan rutillá kristályosodik át. Érdemes megjegyezni, hogy az oly sokszor fotokatalitikus referenciaként használt, nagy fotokatalitikus aktivitással rendelkező Aeroxide P25 titán-dioxid is kevert fázisú titán-dioxidot tartalmaz (~10 m/m% rutil, ~90 m/m% anatáz). A munkában szereplő anatáz/rutil arány a két titán-dioxid fázis tömegszázalékainak arányát jelenti ($\text{m/m}\%_{\text{anatáz}}/\text{m/m}\%_{\text{rutil}}$).

5.4.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok

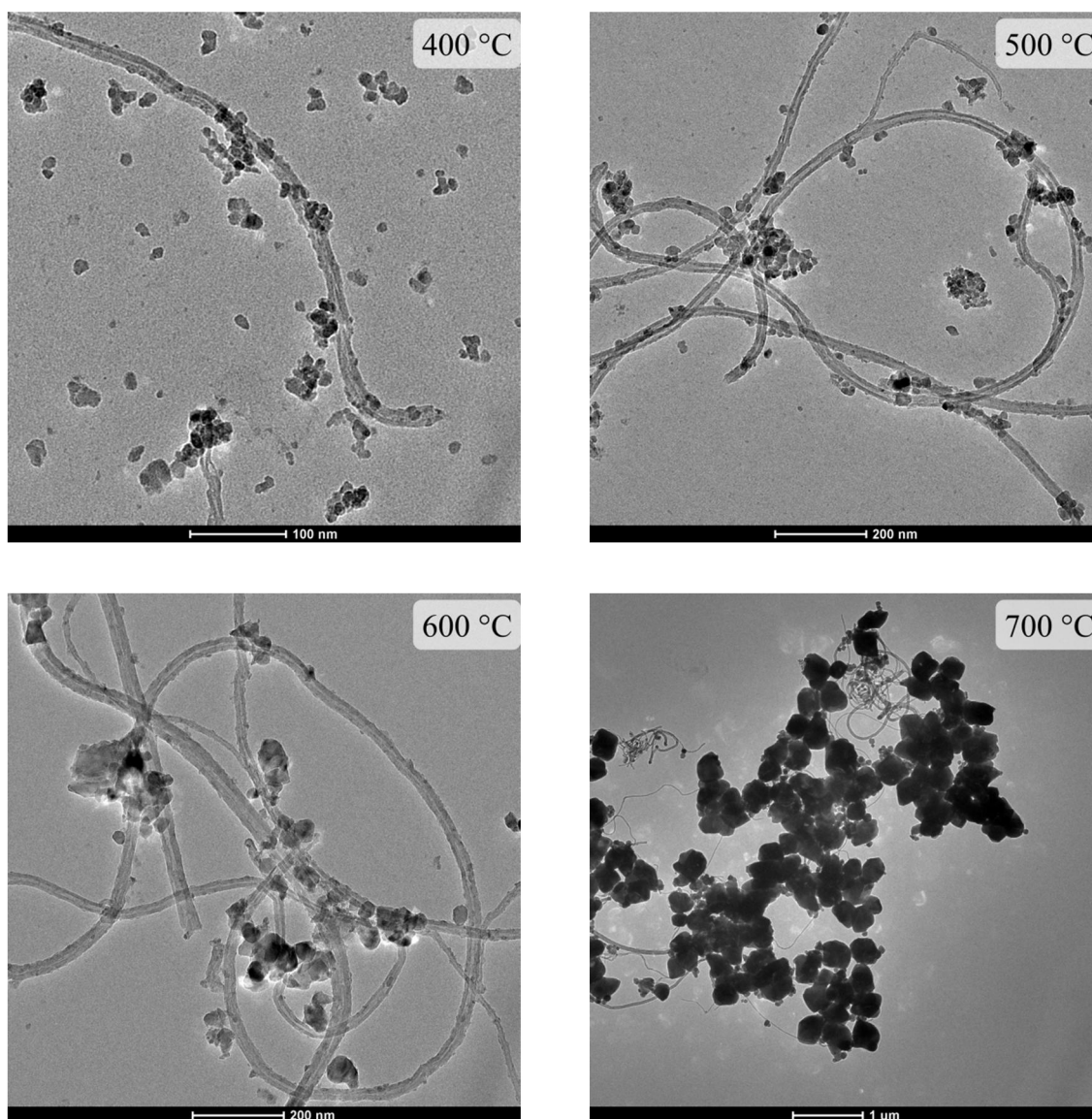
A 4.2.4. fejezetben leírt előállítási módszerrel készült $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ mintákat elsőként XRD módszerrel vizsgáltam, annak érdekében, hogy megbizonyosodjak arról, hogy sikerült-e változtatnom a minták anatáz/rutil arányát (35. ábra).



35. ábra: Különböző hőmérsékleten inert atmoszférában hőkezelt és a nem hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták röntgendiffraktogramja. Az ábrán látható 'a' az anatáz, míg a 'r' a titán-dioxid rutil fázisához tartozó Miller-indexeket jelöli. A minták diffraktogramja mellett a hőkezelés hőmérséklete látható, az 'nhk', a nem hőkezelt mintát jelöli

A fenti ábrát elemezve jól látható a kristályszerkezet drasztikus változása a hőkezelés hőmérsékletének függvényében. Míg a hőkezeletlen minta nem mutat kristályos jelleget, addig a 400 °C-os minta már egyértelműen kristályos anatáz TiO_2 -re utaló reflexiókat eredményez. Ezek a reflexiók az 500 °C-on hőkezelt mintában már élesebbek, azonban a rutilra jellemző reflexiók még nem jelennek meg. A 600 °C-on történő hőkezelés hatására már megjelennek a titán-dioxid rutil fázisára jellemző reflexiók (M8 táblázat). A 700 °C-on hőkezelt minta esetében már a rutil fázisú TiO_2 a domináns, amelyről a diffraktogramon megjelenő éles reflexiók tanúskodnak. A 25,3°-nál jelen lévő, kis intenzitású anatáz reflexióból arra lehet következtetni, hogy az anatáz rutillá történő átkristályosodása még

nem ment teljesen végbe. Az XRD adatok alapján kiszámítható a minták rutil-tartalma [153]. A 600 °C-on hőkezelt minta rutil-tartalma 14 m/m%-nak, míg a 700 °C-on hőkezelt mintáé 90,0 m/m%-nak adódott. A hőkezelés hőmérsékletének növelésével a reflexiók élesednek. Az anatóz esetében a legintenzívebb (101) reflexió félértékszélessége 0,69°; 0,47°; 0,25°; 0,20°-ra csökken a hőmérséklet növekedésével. Ez a csökkenés a rutil (110) reflexiónál is megfigyelhető, bár itt a változás nem olyan jelentős. A rutil (110) reflexió félértékszélesség 0,18°-ról 0,16°-ra csökken. A diffrakciós jelek élesedéséből arra következtethetünk, hogy a mintában lévő részecskék egyre inkább tömbi fázisúvá válnak.

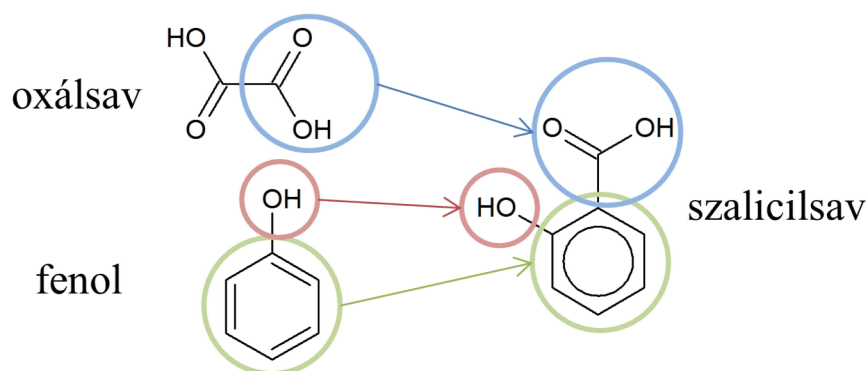


36. ábra: Különböző hőmérsékleten inert atmoszférában hőkezelt TiO₂/MWCNT minták TEM felvételei

A 36. ábrán a hőkezelt TiO₂/MWCNT minták TEM felvételei láthatóak. Mindegyik képen jól elkülöníthetően látszanak a többfalú szén nanocsövek és a kristályos TiO₂ részecskék. A képeket elemezve feltűnik, hogy a titán-dioxid részecskék mérete növekszik: a 400 °C-on hőkezelt mintában a részecskék átmérője 10-12 nm körül, az 500 °C-on hőkezelt mintában 20-22 nm körül, a 600 °C-on hőkezelt mintában 36-38 nm körül, míg 700 °C-on hőkezelt mintában már 340 nm körül mozog. Ezek az eredmények egybeesnek a röntgendiffraktogramokon tapasztalható félértékszélesség-csökkenéssel. A jelenség magyarázata, hogy a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével a kezdetben 10-12 nm-es részecskék szintereződni kezdenek. Ez a folyamat a 700 °C-on hőkezelt mintában már nagy, 300 nm feletti részecskéket eredményez. A másik megfigyelés, hogy a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével egyre kevesebb részecske marad a többfalú szén nanocsövek felületéhez kötve. A 400 °C és 500 °C-on hőkezelt minták esetén a MWCNT-eket viszonylag sűrűn borítják a nanorészecskék, míg a másik két mintában hosszú, „üres” MWCNT szakaszok találhatók.

5.4.2. Fotokatalitikus tesztreakciók

A mintákat a fotokatalitikus habreaktorban vizsgáltam szalicilsav fotokatalitikus lebontási reakcióban. Az 5.3.3. fejezet megfontolásai alapján esett a választás a szalicilsavra, ugyanis ebben a vegyületben kombinálódik a fenol és az oxálsav kémiai karaktere (lásd 37. ábra).

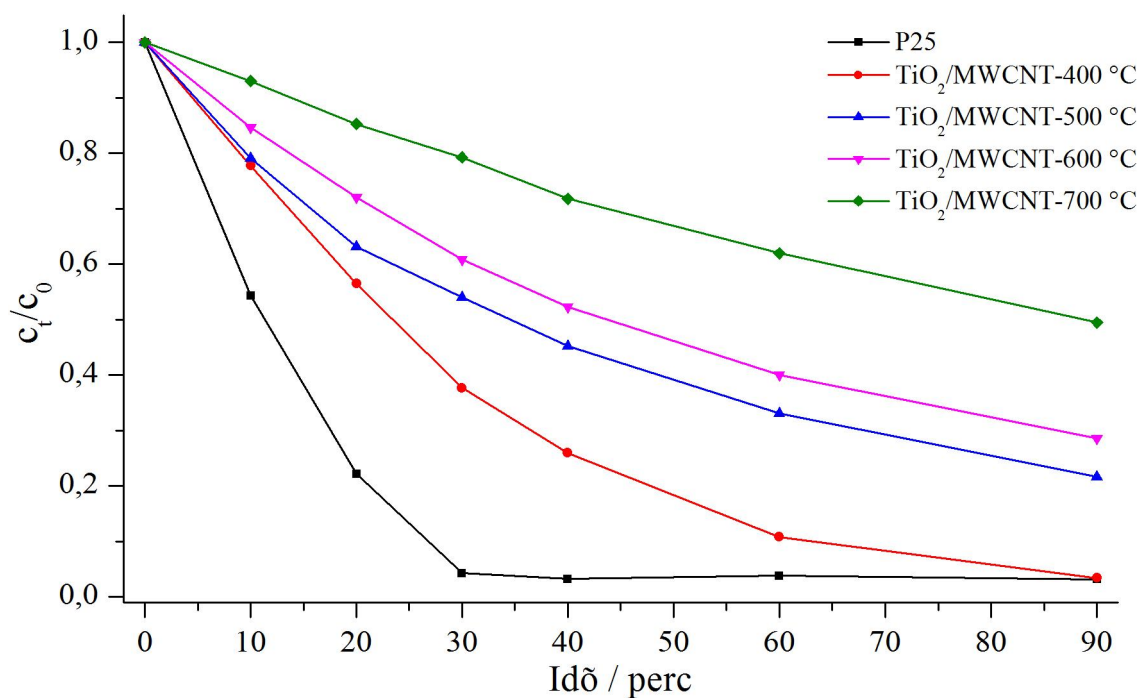


37. ábra: A fenol és az oxálsav funkcionalitásainak kombinálódása a szalicilsavban

Ezen felül környezetvédelmi és víztisztasági relevanciája is van [154], ugyanis egy jól ismert gyógyszer, az aszpirin kiindulási anyaga, továbbá sok kozmetikum is tartalmaz szalicilsavat, így kozmetikai és gyógyszeripari szennyvizekben is megjelenő szennyező

lehet. A szalicilsav ototoxicitását (halláskárosító hatását) már patkányokon bizonyították [155].

A 38. ábra mutatja be a 400, 500, 600 és 700 °C-on hőkezelt TiO₂/MWCNT kompozit minták fotokatalitikus aktivitását.



38. ábra: A szalicilsav fotokatalitikus bomlángörbéi különböző hőmérsékleteken hőkezelt TiO₂/MWCNT kompozitokon

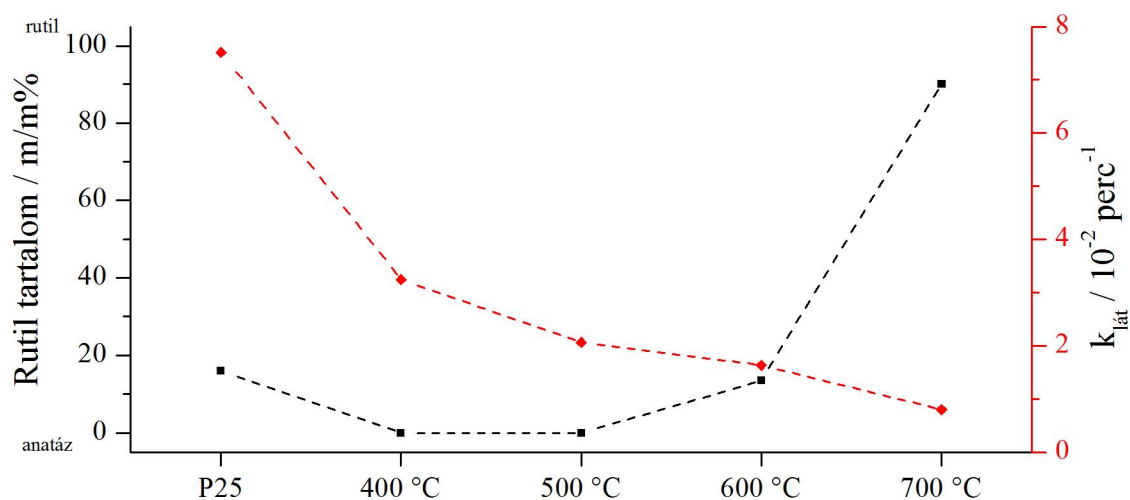
Már a 38. ábrára tekintve is feltűnik, hogy minden minta számottevő fotokatalitikus aktivitással rendelkezik. A minták fotokatalitikus aktivitására vonatkozó paraméterek a 8. táblázatban vannak összefoglalva.

	adszorbeált	$k_{\text{lát}} [10^{-2} \text{ perc}^{-1}]$	R^2	x_{60}
TiO ₂ /MWCNT-400 °C	43,6%	3,24(1)	0,9561	89,2%
TiO ₂ /MWCNT-500 °C	23,8%	2,05(8)	0,9881	66,9%
TiO ₂ /MWCNT-600 °C	10,8%	1,63(4)	0,9900	60,0%
TiO ₂ /MWCNT-700 °C	6,7%	0,80(4)	0,9997	38,0%
P25	23,8%	7,52(0)	0,9680	95,2%

8. táblázat: Különböző hőmérsékleten hőkezelt TiO₂/MWCNT kompozitok és a P25 fotokatalitikus aktivitására vonatkozó paraméterek

A 8. táblázat „adszorbeált” oszlopát elemezve elmondható, hogy a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -700 °C-os minta kivételével jelentős szalicilsavadszorpció figyelhető meg a vizsgált kompozitoknál. A hőkezelés hőmérsékletének növekedésével ez az adszorpciós érték rohamosan csökken. Mivel ezekben a mintákban a MWCNT-tartalom állandó volt, így csak a TiO_2 részecskék felületének csökkenésével magyarázható a jelenség. Ez a megfigyelés összhangban van az XRD és TEM módszerek segítségével megállapított részecskeméret-növekedéssel. Az adszorpciós adatokból látszik, hogy a szalicilsav adszorpciója kedvezményezett a TiO_2 felületén. Kémiai karakteréből adódóan a szalicilsav egy hattagú kelátgyűrű kialakulásával felületi komplexet alkot a titán-dioxidon [150, 156].

A többfalú szén nanocsöveket tartalmazó minták fotokatalitikus aktivitása csökken a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével. Az aktivitáscsökkenés oka a titán-dioxid részecskék növekedése (fajlagos felület csökkenése) és a többfalú szén nanocsövek felületéről történő fokozatos leválása (lásd 36. ábra). Az ekkor keletkező, inkább fizikai keverékhez hasonlítható minta fotokatalitikus aktivitása leromlik, ahogy az 5.2.2. fejezetben leírtakban már kiderült.



39. ábra: Különböző hőmérsékleten hőkezelt $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták és a P25 fázisösszetételének és fotokatalitikus hatékonyságának összevetése

Ha az XRD adatok alapján összevetjük a fotokatalitikus aktivitást a fázisösszetétellel (39. ábra), akkor azt tapasztaljuk, hogy bár a 400 és 500 °C-on hőkezelt minta csak anatáz titán-dioxidot tartalmaz, azonban az 500 °C-os minta aktivitása valamelyest alacsonyabb a 400 °C-osénál. Ez az aktivitáscsökkenés tehát még nem a fázisösszetétellel, hanem a TiO_2 részecskék szintereződésével és az MWCNT-k felületéről történő leválással van összefüggésben. A hőmérséklet emelésével a mintában már megjelenik a rutil fázis,

azonban az aktivitás tovább csökken. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -600 °C minta rutil-tartalma (14 m/m%) volt a legközelebb a P25-éhoz (16 m/m%), azonban a kompozit minta fotokatalitikus aktivitása mindössze 22%-a a P25-énak. A 700 °C-on hőkezelt minta mutatta a legkisebb fotokatalitikus aktivitást, ez csak 11%-a volt P25-énak. Az x_{60} és $k_{\text{lát}}$ értékek változásának tendenciája jó egyezést mutat, és a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -400 °C minta x_{60} értéke már megközelíti a P25-ét. A hőkezelés hőmérsékletének növekedésével párhuzamos aktivitáscsökkenés három faktornak tudható be: a részecskék méretnövekedésének, a részecskék MWCNT felületéről történő leválásának és annak, hogy a titán-dioxid rutil fázisa kisebb fotokatalitikus aktivitással rendelkezik az anatáz fázishoz képest.

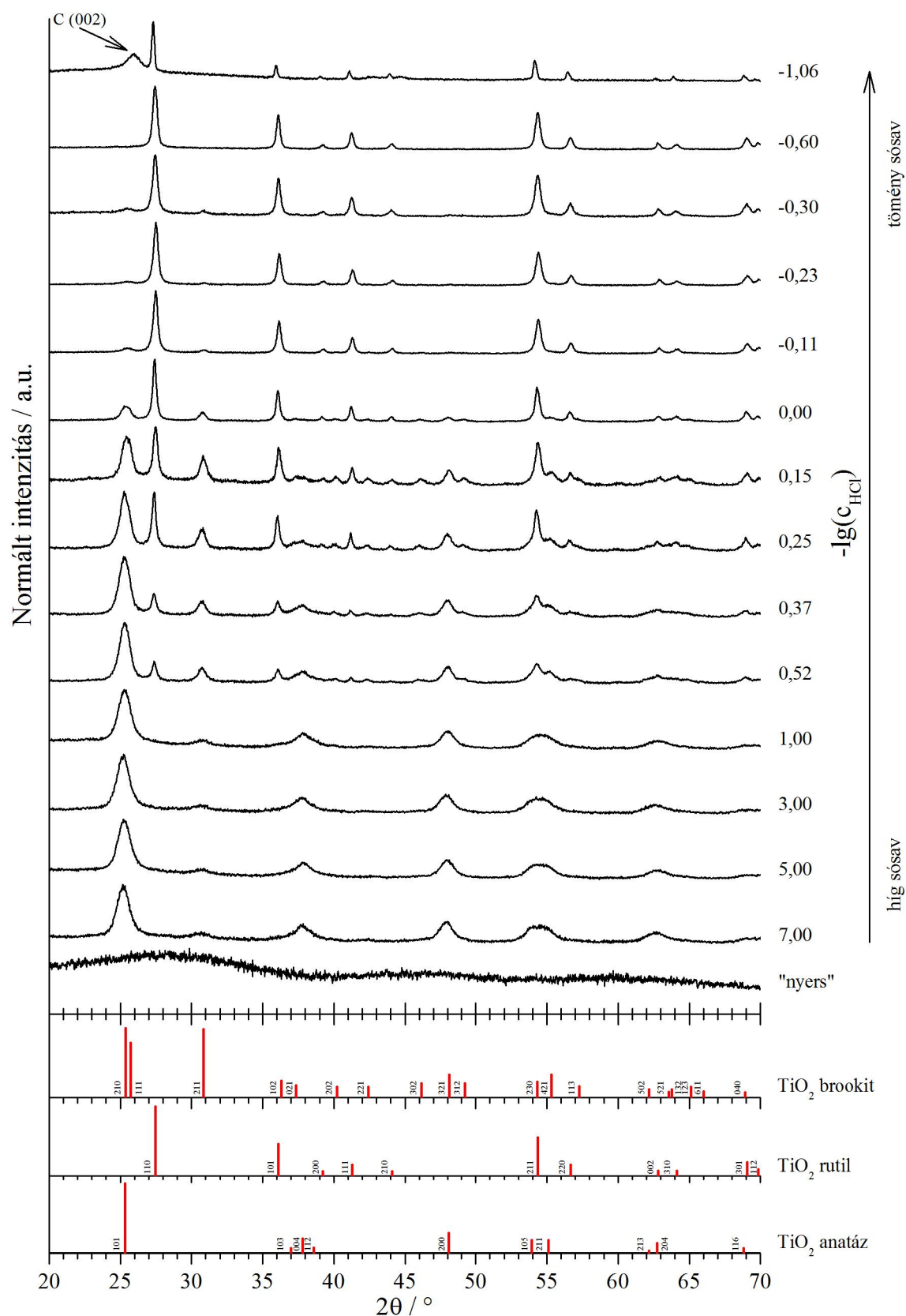
A vizsgálatok eredménye alapján elmondható, hogy a hőkezeléssel történő irányított fázisátalakítás lehetséges, de igen kedvezőtlen hatással van a részecskék méretére. Ez alapján ezt a fajta előállítási módszert ennél behatóbban nem vizsgáltam és olyan szintézisteknikát keresem, amellyel a fent említett problémák kiküszöbölhetőek.

5.5. Kombinált szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok vizsgálata

Az előző fejezetben leírt eredmények szerint tehát egy új előállítási módszert kellett találni az anatáz és rutil módosulatok arányának változtatására. Az egyszerű hőkezelésnél egy kicsit rögzesebb, de járható út a hidrotermális kristályosítás. A szakirodalmi adatok azt mutatták, hogy a hidrotermális kristályosítás során alkalmazott vizes közeg savasságának változtatásával befolyásolható a kialakuló TiO_2 kristályszerkezete. Általános tapasztalat, hogy a savasabb közeg a rutil kialakulásához, míg semleges és lúgosabb közeg az anatáz kristálmódosulat képződésének kedvez. A szakirodalomban azonban még nincs átfogó vizsgálat arra nézve, hogy hogyan lehet olyan $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitokat előállítani, amiben nem csak az egyik módosulat fordul elő, hanem a kettő keveréke.

5.5.1. Anyagszerkezeti és morfológiai vizsgálatok

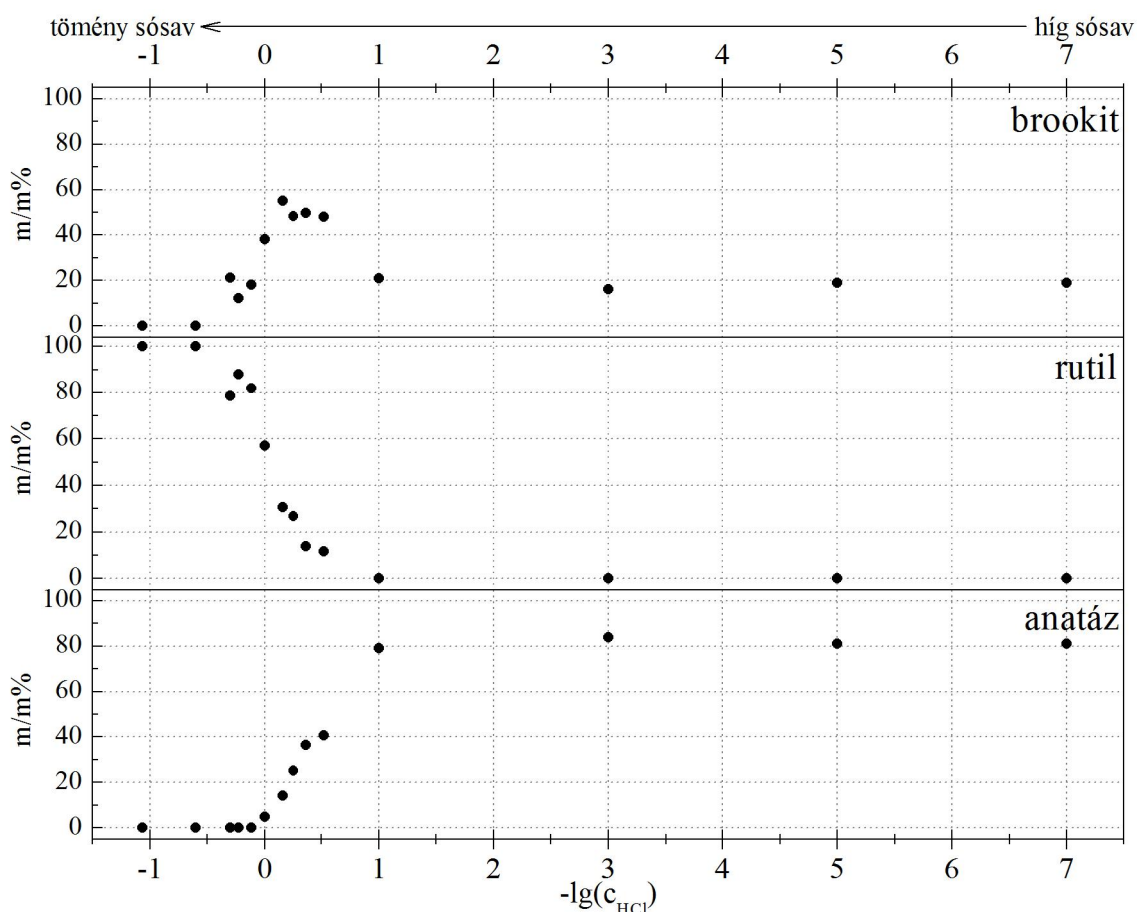
A 4.2.5. fejezetben tárgyalt előállítási módszer szerint készített minták kristályszerkezetéről és fázisösszetételéről XRD mérésekkel bizonyosodtam meg, melyek a 40. ábrán láthatóak.



40. ábra: Szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított TiO₂/MWCNT minták, a kristályosítás előtti amorf „nyers” TiO₂/MWCNT röntgendiffraktogramjai és a TiO₂ anatáz, rutil és brookit polimorfjának elméleti XRD mintázata

A röntgendiffraktometriás eredmények kiértékeléséhez az egyes diffraktogramok dekonvolúcióját Origin 8.5 program segítségével végeztem el. Különösen problematikus szögtartomány a $\sim 25\text{-}26^\circ$ -os, ugyanis ebben a régióban található a MWCNT-re jellemző (002)-es reflexió, a titán-dioxid anatáz fázisára jellemző (101)-es reflexió és a titán-dioxid brookit fázisára jellemző (210)-ás és (111)-es reflexiók, így a legtöbb minta esetében különleges körültekintést igényelt az illesztési procedúra.

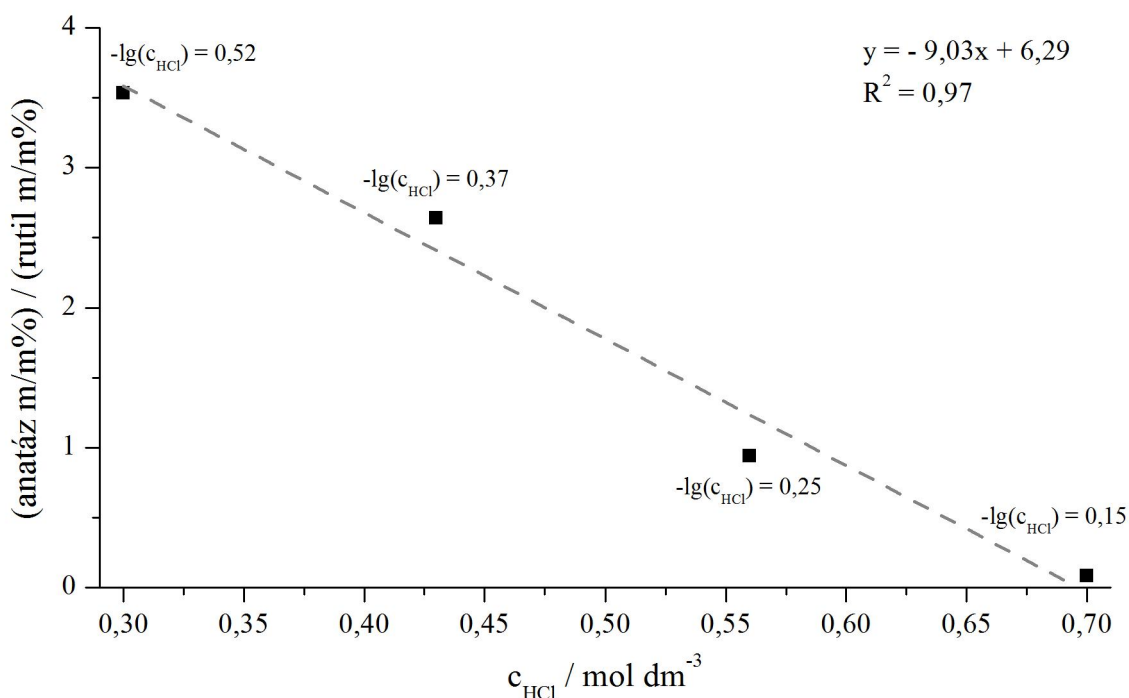
A „nyers” minta (hőkezeletlen $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ xerogél) nem mutatott kristályos jelleget, egy elnyúló, kis intenzitású jel határozza meg a diffraktogramot. A sósav nélkül készült, $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -7,00 elnevezésű mintában a titán-dioxid anatáz módosulatára jellemző reflexiók jelennek meg, és széles reflexióval megjelenik már a brookit fázis is. Az anatáz fázis a domináns egészen $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -0,52 mintáig, ahol már megjelenik a rutil fázis is, és élesebbé válnak a brookitra jellemző reflexiók. A $-\lg(c_{\text{HCl}}) = 0,52\text{-}0,15$ sósavkoncentráció-tartományban mindhárom titán-dioxid polimorf megtalálható a mintákban. Ennél nagyobb sósavkoncentrációk használva a rutil fázis válik dominánssá. A tömény sósavban kristályosított minta diffraktogramjában jól kivehető az egyértelműen a MWCNT-től származó (002)-es reflexió. A megillesztett diffraktogramok adatai alapján kiszámolható az egyes kristályformák részaránya a mintában. Ehhez a *Zhang* és munkatársai által javasolt képleteket használtam, melyek figyelembe veszik mindhárom polimorf jelenlétét [157].



41. ábra: Szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított minták fázisösszetételének bemutatása az alkalmazott sósavkoncentráció függvényében

A számolások eredményét a 41. ábrán foglaltam össze. Híg sósavkoncentrációknál a mintákban anatáz és brookit fázisú titán-dioxid található. Az összetétel viszonylag változatlan egészen a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}-0,52$ mintáig, ahol megjelenik a rutil fázis is. Ezt követő mintákban az anatáz-tartalom csökkenésével növekedésnek indul a brookit- illetve a rutil-tartalom. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}-0,15$ mintától kezdődően a minták anatáz-tartalma gyorsan eléri a 0 m/m%-ot és ezzel párhuzamosan nő a rutil fázis részaránya, míg a brookit fázis aránya szintén közelít a 0 m/m%-hoz. Ezek után a rutil fázis válik abszolút dominánssá, de a minták még tartalmaznak brookidot is. A tömény sósavban kristályosított mintában már csak kizárólag rutil formában volt jelen a titán-dioxid. Összefoglalásul tehát a 41. ábra alapján a következő fázis átalakulások figyelhetők meg: alacsony sósavkoncentráció esetén anatáz és brookit fázis van jelen, közel állandó arányban. $-\lg(c_{\text{HCl}}) = 1$ -től kezdődően megfigyelhető, hogy az anatáz-tartalom rovására növekszik mind a brookit, mind pedig a rutil fázis. Majd, miután az anatáz fázis elfogyott, a maradék brookit átalakul rutil polimorffá. Ezek alapján a következő fázisátalakulási

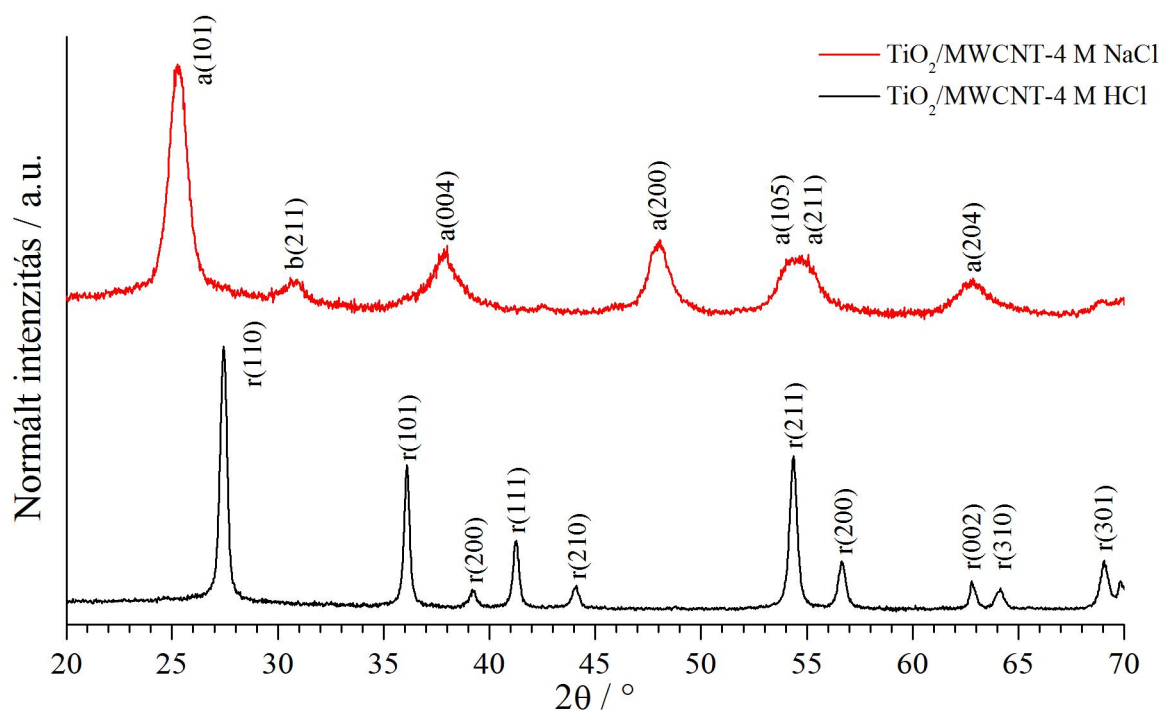
sorrend vázolható fel: $(a,b) \rightarrow (a,b,r) \rightarrow (b,r) \rightarrow (r)$, ahol az 'a', 'b', 'r', az anatáz, brookit és a rutil fázist jelöli. Ez a sorrend jó egyezést mutat más kutatók által leírtakkal [157, 158]. Érdekes megjegyezni, hogy a legnagyobb változások egy viszonylag szűk koncentrációablakban történnek, $1,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ ($-\lg(c_{\text{HCl}}) = -0,11 - 1,00$) között. Az anatáz/rutil arány egy közel lineáris összefüggést mutat az alkalmazott sósav koncentrációjával (42. ábra).



42. ábra: A sósav koncentrációjának hatása a szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított minták anatáz/rutil arányára

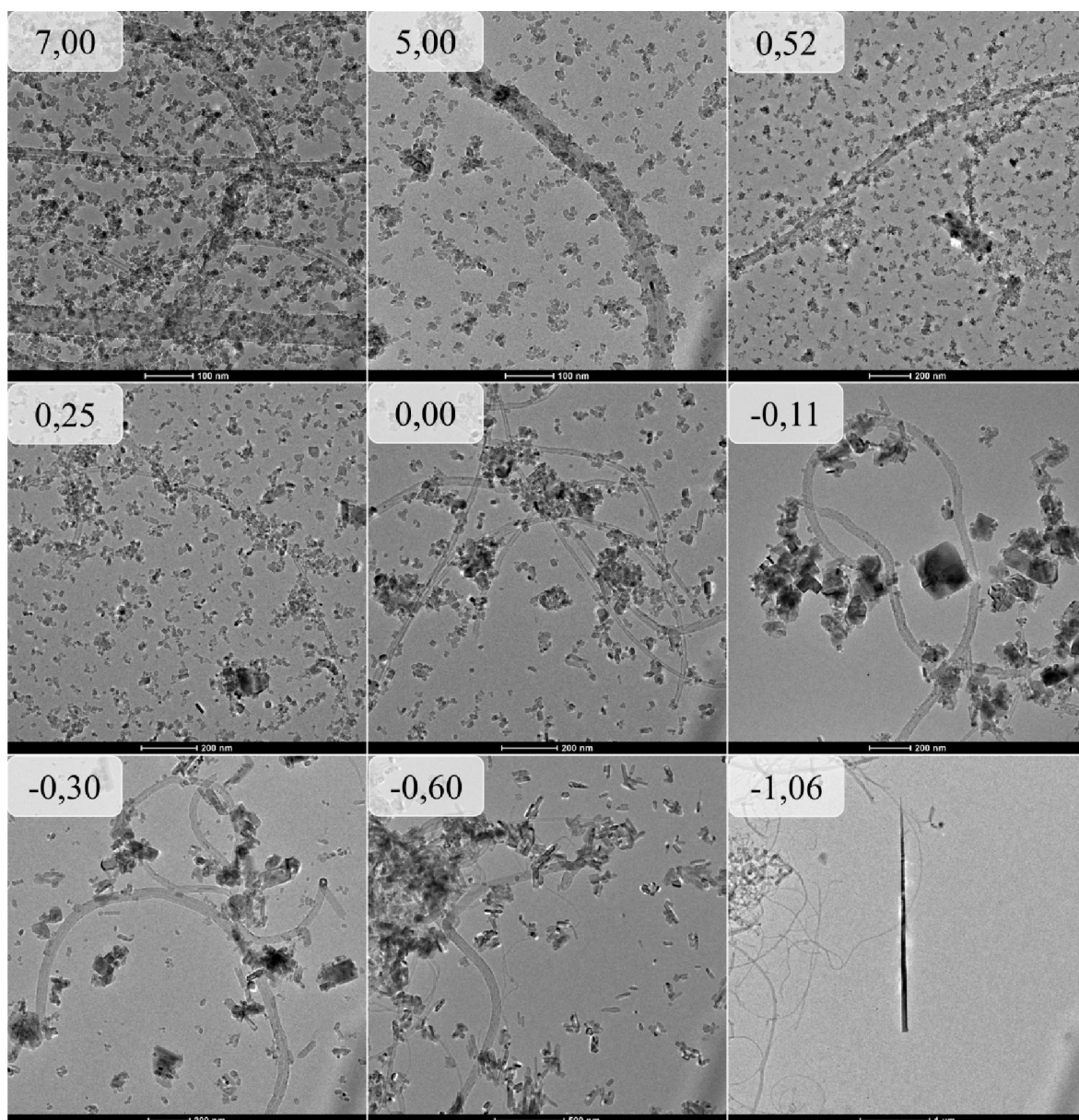
Ezek alapján megállapítható, hogy az alkalmazott sósavkoncentrációval szabályozható a minták anatáz/rutil tartalma.

Annak ellenőrzésére, hogy a minták morfológiájának alakításáért a szuszpenzióban lévő protonok (és nem az anionok) a felelősek, kontroll kísérleteket végeztem. A kristályosítást a 4.2.5. fejezetben leírtak szerint végeztem el, annyi különbséggel, hogy sósav helyett NaCl vizes oldatában végeztem a kristályosítást. A „nyers” $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ mintát 4 mol dm^{-3} koncentrációjú NaCl oldatban kristályosítottam, majd ezt összevetettem a 4 mol dm^{-3} koncentrációjú sósavban kristályosított mintával. A kísérlet eredménye a 43. ábrán látható.



43. ábra: A protonok kristályosítás során fellépő kristályfázis alakító hatásának ellenőrzése (a-anatáz; b-brookit; r-rutil)

A fenti ábrán látható két röntgendiffraktogram merőben eltér egymástól. A TiO₂/MWCNT-0,60 minta (4 mol dm⁻³ sósavban kristályosított) egyértelműen csak a rutil fázisú titán-dioxidot tartalmaz, melyekről az éles reflexiók tanúskodnak. A 4 mol dm⁻³-es NaCl oldatban kristályosított minta ettől jelentősen eltérő diffraktogrammal rendelkezik. Ebben az esetben egyértelműen azonosíthatóak az anatáz fázisra jellemző reflexiók, és észrevehető a brookit fázis is. A minta brookit-tartalma (17 m/m%) nagyon hasonló értéknek adódott, mint a híg sósavban kristályosított minták értékei. A fent említettek alapján tehát elmondható, hogy ebben a rendszerben a fázisátalakulásért felelős, és az azt irányító részecske a hidroxóniumion (H₃O⁺).

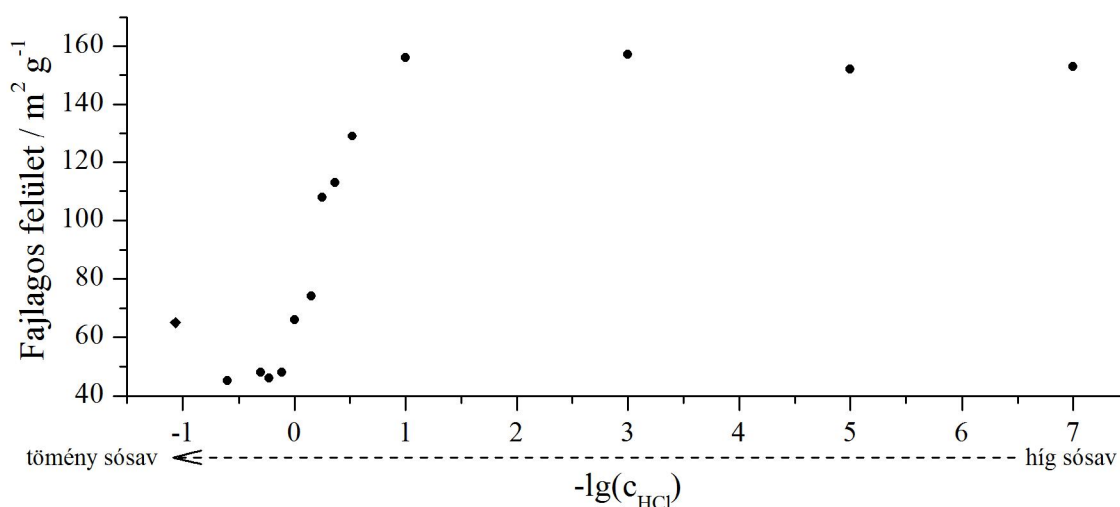


44. ábra: Szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok TEM felvételei (a képeken látható számok a minta szintézise során alkalmazott sósavkoncentráció negatív logaritmusát mutatja; $-\lg(c_{\text{HCl}})$)

A kristályosított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták morfológiájának alakulását a 44. ábra mutatja be. Mindegyik képen megfigyelhetők a többfalú szén nanocsövek. A híg sósavas közegben előállított kompozitokban jól láthatóak a nanorészecskék. Ezek a nanorészecskék a MWCNT felületén és a MWCNT-k közti térben, szeparáltan is előfordulnak. A részecskék mérete közel állandónak mondható (10-15 nm) a $-\lg(c_{\text{HCl}}) = 7,00 - 0,52$ tartományban, majd a sósavkoncentráció növekedésével megindul a részecskék átalakulása és azok morfológiájának változása. A rutil fázis megjelenik a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}-0,52$ mintában,

azonban ekkor már jelentős morfológiai változás nem figyelhető meg a mintában, bár azok mérete egy kissé megnövekszik (15-25 nm). Ezt követően, a sósavkoncentráció növekedésével a részecskék mérete intenzív növekedésnek indul, és már megfigyelhető a nanorészecskék leválása a MWCNT-k felületéről. Ezzel párhuzamosan rúdszerű struktúrák megjelenése tapasztalható, melyek egyre dominánsabbá válnak a nagyobb savkoncentráció felé haladva. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ - -0,60 mintában már csaknem kizárólag ilyen formában található a titán-dioxid. Ezt összevetve azzal, hogy az XRD vizsgálat a mintánál már csak rutil fázisú TiO_2 -t detektált, arra enged következtetni, hogy ezek a rúd alakú képződmények rutil nanorudak, melyek átlagos hosszúsága kb. 120 nm, de egyes esetekben ~500 nm hosszú rudak is megfigyelhetők. A rudak vastagsága kb. 20-40 nm között változott. Tömény sósavban ($c_{\text{HCl}} = 11,6 \text{ mol dm}^{-3}$; $-\lg(c_{\text{HCl}}) = -1,06$) készült minta esetén rendkívül hosszú, több mikrométeres rutil rudak voltak megfigyelhetők, 60 nm körüli átmérővel. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ - -1,06 minta előállításában közben azt tapasztaltuk, hogy a kapott kristályos anyag tömege jelentősen kevesebb volt a várt értéknél, a titán egy része „elveszett”. Ezt erősíti meg, hogy $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ - -1,06 minta esetén az XRD-n megjelenő, MWCNT-hez rendelhető intenzív reflexió (40. ábra, C(002)). A titán eltűnésének oka a tömény savas közegben lejátszódó reakcióval magyarázható, amelyben a még nem kristályosodott, titán-oxid-hidroxidot tartalmazó anyag egy része átalakul feltehetően vízzoldható titanil-kloriddá (TiOCl_2), ami a minta szűrésekor a szűrlettel távozott. A többi minta esetén nem volt tapasztalható hasonló jelenség.

A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták fajlagos felületét is meghatároztam annak érdekében, hogy a kapott struktúrák felületéről képet kapjak. Az eredményeket a 45. ábrán foglalom össze.

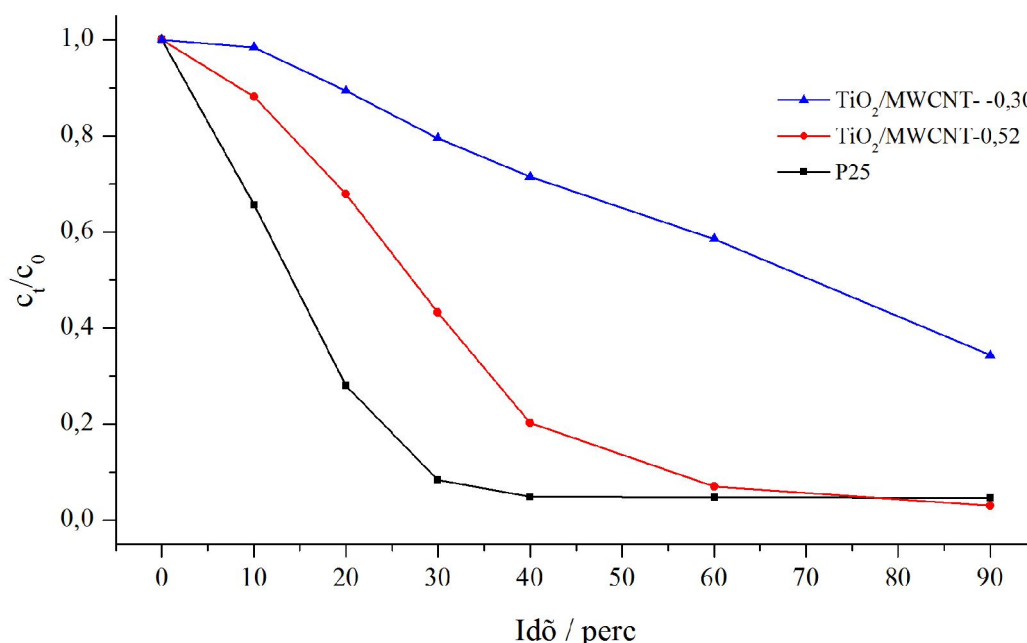


45. ábra: Szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított minták fajlagos felülete az kristályosítás során alkalmazott sósavkoncentráció függvényében

A 46. ábrára tekintve a kisebb sósavkoncentrációktól a nagyobbak felé haladva először stagnálást, majd egy intenzív csökkenést tapasztalunk. Ez a fajlagos felületbeli változás tökéletesen egybeesik a kristályfázisbeli (40. és 41. ábra) és a morfológiai változásokkal (44. ábra). Kezdetben a minták fajlagos felületének értéke $155 \text{ m}^2/\text{g}$ körül mozog, majd az intenzív csökkenés után kb. $45 \text{ m}^2/\text{g}$ értékre áll be. A fajlagos felületben ezt a nagyságrendbeli változást a nanorészecskés morfológia nanorudakká történő átalakulásának tulajdonítható. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ - -1,06 minta esetén, a fajlagos felület növekedése a MWCNT-k nagyobb hozzájárulásával magyarázható. A még csak többé-kevésbé szabályos nanorészecskéket tartalmazó minták ($-\lg(c_{\text{HCl}}) = 7-1$ -ig) átlagos részecskemérete megbecsülhető a fajlagos felületükből, ami 12 nm-nek adódik, ez pedig jó egyezést mutat a morfológia tárgyalásánál leírtakkal.

5.5.2. Fotokatalitikus tesztreakciók

A szol-gél/hidrotermális eljárással készített minták – a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ - -1,06 kivételével – fotokatalitikus aktivitását a 4.4.3. fejezetben bemutatott, fotokatalitikus habreaktorban teszteltem, szalicilsav bontási reakcióban. A minták nagy száma miatt a 46. ábrán csak a legjobb és a leggyengébb fotokatalizátorokhoz tartozó bomlásgörbét tüntetem fel, de az összes bomlásgörbe megtekinthető az M9 ábrán.



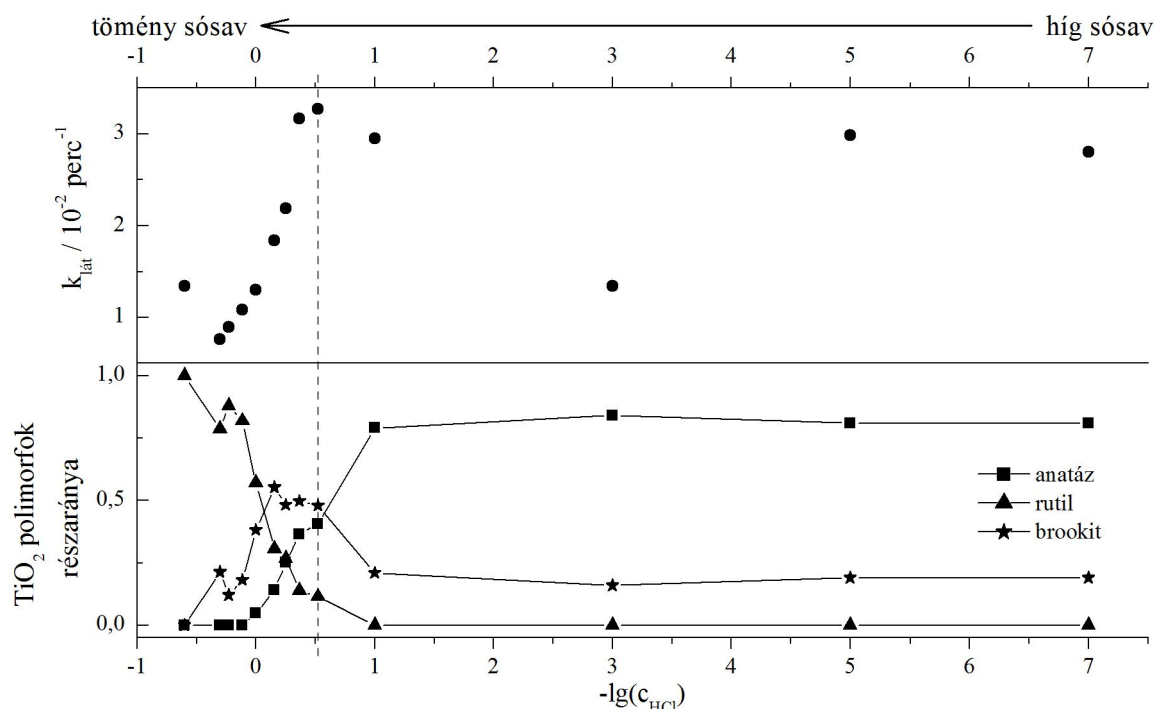
46. ábra: Szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított, legjobb és leggyengébb fotokatalitikus aktivitást mutató $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok és a P25 szalicilsav bomlásgörbéi

A szol-gél/hidrotermális módszerrel előállított TiO₂/MWCNT minták fotokatalitikus tulajdonságainak összefoglalását a 9. táblázatban és a 47. ábrán szemléltetem.

	adszorbeált	k _{lát} [10 ⁻² perc ⁻¹]	R ²	x ₆₀
TiO ₂ /MWCNT-7,00	52,5%	2,79(9)	0,9151	85,4%
TiO ₂ /MWCNT-5,00	39,9%	2,98(1)	0,9219	87,9%
TiO ₂ /MWCNT-3,00	14,6%	1,34(0)	0,9787	58,9%
TiO ₂ /MWCNT-1,00	59,6%	2,94(8)	0,9103	83,7%
TiO ₂ /MWCNT-0,52	31,2%	3,26(9)	0,8724	93,0%
TiO ₂ /MWCNT-0,37	35,1%	3,16(7)	0,9042	89,0%
TiO ₂ /MWCNT-0,25	51,1%	2,19(3)	0,8845	82,1%
TiO ₂ /MWCNT-0,15	42,1%	1,84(2)	0,9820	79,2%
TiO ₂ /MWCNT-0,00	20,6%	1,29(9)	0,9789	61,5%
TiO ₂ /MWCNT- -0,11	18,6%	1,08(6)	0,9940	51,5%
TiO ₂ /MWCNT- -0,23	11,7%	0,89(3)	0,9940	42,1%
TiO ₂ /MWCNT- -0,30	30,2%	0,75(8)	0,9249	41,5%
TiO ₂ /MWCNT- -0,60	22,9%	1,34(1)	0,9984	57,5%
P25	23,8%	7,52(0)	0,9680	95,2%

9. táblázat: Szol-gél/hidrotermális kristályosítással előállított TiO₂/MWCNT minták és a P25 szalicilsav bontási reakciójában meghatározott fotokatalitikus reakcióparaméterei

Az adszorpció értékeit vizsgálva, főként a kis sósavtartalom mellett előállított minták esetében jelentős adszorpció figyelhető meg. A legnagyobb adszorpció értékkel a TiO₂/MWCNT-1,00 minta rendelkezett, mely a kiindulási szalicilsav mennyiség közel 60%-át adszorbeálta. A rutil fázis megjelenésével valamelyest csökken a mintákra jellemző adszorpció érték. Ez a csökkenés feltehetően a lecsökkenő fajlagos felületnek tudható be.



47. ábra: Szol-gél/hidrotermális eljárással előállított $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ minták fotokatalitikus aktivitása és kristályfázis-összetétele az előállítás során használt sósavkoncentráció függvényében

A kis sósavkoncentrációk alkalmazásával előállított minták szignifikáns fotokatalitikus aktivitást mutattak, a maximumot a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-0,52}$ mintánál éri el. Meg kell említeni, hogy az összes kompozit minta aktivitása elmarad a P25-étől; a legaktívabb $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-0,52}$ minta fotokatalitikus aktivitása 43%-a volt a P25-ének.

A $-\lg(c_{\text{HCl}}) = 0,52$ értéknél nagyobb sósavkoncentráció használatával készült minták fotokatalitikus aktivitása visszaesik. Ha összevetjük a fotokatalitikus aktivitásra kapott értékeket és kristályszerkezeti eredményeket, akkor korrelációt találunk. A híg savas tartományban a minta javarészt anatózt tartalmaz, melyről köztudott, hogy jó fotokatalitikus aktivitással bír. Egy minimális rutil fázis megjelenésével megnő a fotokatalitikus aktivitás, majd ahogyan a rutil fázis kezd a domináns lenni, a fotokatalitikus aktivitás csökken. Ezt a csökkenést több tényező is erősítheti, mégpedig a titán-dioxid csökkenő fajlagos felülete, a nanorészecskék MWCNT-ről történő leválásával a MWCNT árnyékoló hatása, a rutil fázisú TiO_2 alapvetően kisebb fotokatalitikus aktivitása. Az egyes mintákra vonatkozó x_{60} értékek változása korrelációban van a k_{lat} értékek változásával.

A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT-0,52}$ minta – mely a legaktívabb kompozitnak bizonyult – 41 m/m% anatózt, 11 m/m% rutilt és 48 m/m% brookitot tartalmazott. Érdekes megjegyezni, hogy a

11 m/m%-os rutil-tartalom igen közel van a P25 rutil-tartalmához (~10 m/m%). A P25 igen nagy aktivitását azzal magyarázzák, hogy a két TiO_2 polimorf szinergikus hatást fejt ki egymásra. Vizsgálatok szerint a rutil forma gyorsabb e^-/h^+ rekombinációját [159] az anatóz jelenléte csökkentheti, ugyanis a rutil a benne fotogenerálódott e^- -t az anatóznak át tudja adni, így a rutil fázisban a lyukak élettartama megnő, s nagyobb eséllyel lépnek redoxreakcióba más részecskékkel [160]. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ -0,52 minta esetében is hasonló szinergikus hatás feltételezhető, azonban ez az effektus nem olyan domináns, mint az Aeroxide P25 esetén.

A brookit fázis fotokatalitikus aktivitást befolyásoló hatásáról – a vizsgálatok alapján – bizonyosat nem lehet mondani. A 49. ábrát elemezve az figyelhető meg, hogy a brookit fázisnak (az általam vizsgált rendszerben) inkább semleges hatása van.

Az anyagszerkezeti és a fotokatalitikus vizsgálatok alapján elmondható, hogy a szol-gél/hidrotermális kristályosítás egy megfelelő előállítási módszer nanorészecskés morfológiájukat megtartó $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok előállítására. A kristályosítás során az alkalmazott sósavkoncentráció változtatásával szabályozható a titán-dioxid anatóz/rutil tartalma. A kísérletsorozat „melléktermékeként”, tömény sósav alkalmazásával hidrotermális úton sikerült több mikrométer hosszú, pár tíz nanométer széles rutil rudakat is előállítani. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálatok alapján elmondható, hogy kis mennyiségű rutil fázisú titán-dioxid jelenléte fokozza a minta fotokatalitikus aktivitását, de a rutil fázis dominánssá válásával a fotokatalitikus aktivitás lecsökken. A brookit fázis fotokatalitikus aktivitására, vagy azt befolyásoló hatására egyértelmű bizonyítékot nem találtunk. A $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozit minták fotokatalitikus aktivitása elmaradt a kereskedelmi forgalomban kapható P25 titán-dioxid aktivitásától.

6. Összefoglalás

Doktori munkám során titán-dioxid többfalú szén nanocsövekkel alkotott kompozitjainak előállítási lehetőségeivel, azok anyagszerkezeti vizsgálatával és a kapott anyagok fotokatalitikus aktivitásának meghatározásával foglalkoztam.

Vizsgáltam a kompozit minták morfológiája és fotokatalitikus aktivitása közötti összefüggést különböző titán-prekursorok használatával és a reakcióparaméterek változtatásával. A kapott eredményt alapul véve kidolgoztam egy előállítási módszert, mely alkalmas olyan $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok előállítására, melyek kisméretű nanorészecskéket tartalmaznak, és azok egy része a MWCNT-k felületéhez van kötve. Vizsgáltam a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitokban a többfalú szén nanocső tartalom hatását a fotokatalitikus aktivitásra két különböző kémiai karakterű bontandó modellvegyület, a fenol és az oxálsav esetében. Ezután, az eddigi tapasztalatokra alapozva olyan $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok előállítási lehetőségeinek keresésébe fogtam, amelyek különböző részarányban tartalmaznak anatáz és rutil fázisú titán-dioxidot. Két szintézismódszert használtam: hőkezeléssel történő kristályosítást és egy kombinált szol-gél/hidrotermális előállítási módszert, s behatóbban vizsgáltam a második, kombinált eljárás során kapott $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok szerkezetét és fotokatalitikus aktivitását.

Doktori munkám eredményeit a következő pontok összegzik:

1. Vizsgáltam a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitok morfológiájának hatását a fotokatalitikus aktivitásra. A minták morfológiáját TEM, a titán-dioxid kristályosságát XRD módszerrel ellenőriztem. Aceton oldószer, TiCl_4 prekursor és gyors hidrolízis alkalmazásával olyan $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ kompozitokat hoztam létre, amelyben a MWCNT-hoz viszonylag nagyméretű (~60 nm), polikristályos TiO_2 részecskék kapcsolódnak, és nagyobb TiO_2 aggregátumok figyelhetők meg a MWCNT-k között. Etanol oldószer, titán-propoxid prekursor felhasználásával, valamint lassú hidrolízis segítségével sikeresen hoztam létre olyan $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ mintát, amelyben a MWCNT-k felülete sűrűn volt borítva, kisebb (~15 nm) TiO_2 részecskékkel. A minták fotokatalitikus aktivitását fenol bontási reakcióban vizsgáltam és a koncentrációváltozást HPLC-s módszerrel követtem. Ezek eredményeiből arra következtettem, hogy a kisebb TiO_2 nanorészecskéket tartalmazó, a MWCNT-eket sűrűbben borító, és kevesebb MWCNT-k közötti aggregátumot tartalmazó morfológia kedvezőbb a fotokatalitikus aktivitás szempontjából. Valamint az is kiderült, hogy az egyszerű mechanikai keverékként TiO_2 -ot (P25) és MWCNT-t tartalmazó rendszerben a

fotokatalitikus aktivitás jelentősen csökken, így ilyen morfológia kialakulását mindenképpen el kell kerülni.

2. Az előállítási módszeren módosítva olyan szintézistechnikát dolgoztam ki, melynek segítségével megfelelően kicsi (10-14 nm) anatáz TiO_2 nanorészecskéket tudtam szintetizálni, és ezek a nanorészecskék jelentős részükben sűrűn helyezkedett el a MWCNT-k felületén. Ez a morfológia független volt az előállított minta MWCNT tartalmától. A minták morfológiáját TEM, kristályosságát XRD módszerrel igazoltam, valamint Raman spektroszkópiai mérések alapján a TiO_2 és MWCNT közötti kémiai kötésre utaló jelenséget azonosítottam. A szilárd minták fényelnyelési tulajdonságainak mérése után megállapítottam, hogy a már említett morfológiájú minták esetén a 10 m/m%-ban MWCNT-t tartalmazó minta fényelnyelés szempontjából gyakorlatilag megegyezik a tiszta MWCNT fényelnyelésével.

3. A módosított szol-gél módszerrel előállított TiO_2 /MWCNT kompozitok eltérő fotokatalitikus aktivitást mutattak fenol és oxálsav bomlási reakciójában, ahol mindkét anyag koncentrációváltozását HPLC-s módszerrel követtem. A fotokatalitikus vizsgálatok során a kis m/m%-ban MWCNT-t tartalmazó minták nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutattak, mint a 10 m/m% MWCNT-tartalmú minta, amely rendre a leggyengébb fotokatalitikus aktivitással rendelkezett. A mérsékelt aktivitás okát a fényelnyelési tulajdonságok változásában állapítottam meg. A vizsgált rendszerben a fotokatalitikus aktivitás maximumgörbe-szerű változást mutat a MWCNT függvényében. Fenol bontása esetén a kompozitok alulmúlták a P25 referencia fotokatalizátor aktivitását, azonban az oxálsav esetén 91%-kal meghaladták azt. Ennek oka az oxálsav és a fenol adszorpció tulajdonságainak különbözőségéből fakadhat. Míg az oxálsav a TiO_2 felületén kvázi-kvantitatív módon kemisorbeálódik Ti-oxalát komplex formájában, addig a fenol csak gyenge kölcsönhatást képes kialakítani a Ti-fenolát formában. Ezek alapján a fenol főként az oldatbeli oxidatív gyökökkel reagálva bomlik, míg az oxálsav a TiO_2 felületen a fotogenerált lyukakkal is képes direkt reakcióba lépni. Ezen tapasztalatok alapján érdemes megjegyezni, hogy óvatosan kell beszélni „jó” és „rossz” fotokatalizátorról, ugyanis annak aktivitása függ a bontandó vegyülettől is.

4. Különböző arányban anatázt és rutilt tartalmazó TiO_2 /MWCNT minták szintézisének egyik lehetősége a különböző hőmérsékletű hőkezeléssel történő kristályosítás. A kísérleteket elvégezve XRD mérés technikát alkalmaztam a kristályos

fázisok azonosítására és az anatáz/rutil arány meghatározására, valamint TEM módszer segítségével vizsgáltam a minták morfológiáját. A röntgendiffraktometriás eredmények igazolták, hogy magasabb hőfokon megkezdődik az anatáz rutillá történő átkristályosodása. A 600 °C-os hőkezelés hatására 14 m/m%-ban rutilt tartalmazó mintát sikerült előállítani, ami közeli érték a P25 titán-dioxidban található 16 m/m%-os értékhez. A TEM vizsgálatok eredményeként megállapítható volt, hogy a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével a kezdetben kisméretű, MWCNT-khez kötött TiO_2 részecskék szintereződni kezdenek, ami a részecskeméret növekedése mellett később azok MWCNT-kről történő leválásához is vezetett. A 400 °C-on hőkezelt mintában 10-12 nm-es részecskéket tartalmazott, addig a 700 °C-os hőkezelés esetén 300 nm-nél nagyobb részecskék keletkeztek. A minták fotokatalitikus aktivitását szalicilsav bomlási reakcióban teszteltem az általam tervezett fotoreaktorban, ahol a koncentrációváltozást UV-látható spektrofotometriás módszerrel követtem. A hőkezelés hőmérsékletének növekedésével csökkent a minták fotokatalitikus aktivitása. A fotokatalitikus aktivitáscsökkenés oka többtényezős: a TiO_2 részecskék méretének növekedése, az általában kevésbé aktív rutil fázis részarányának növekedése, a részecskék leválása a MWCNT-k felszínéről.

5. Annak érdekében, hogy különböző, morfológiáját megtartó anatáz/rutil tartalmú mintákat állítsak elő, új szintézis módszert dolgoztam ki. A szol-gél/hidrotermális eljárás során a „nyers”, amorf TiO_2 /MWCNT-t kristályosítottam különböző koncentrációjú sósavoldatokban, hidrotermális körülmények között. A mintákban található titán-dioxid kristályfázisok arányát XRD mérések alapján határoztam meg. Alacsony sósavkoncentrációk alkalmazása az anatáz forma képződésének kedvezett, és brookit fázis is jelen volt a mintákban. A savkoncentráció növekedésével megjelent a rutil fázis, majd ez vált dominánssá előbb az anatáz, majd a brookit forma eltűnésével. A kísérletek alapján egy fázisátalakulási sor állítható fel: $(a,b) \rightarrow (a,b,r) \rightarrow (b,r) \rightarrow (r)$, ahol 'a', 'b' és 'r' az anatáz, a rutil és a brookit fázist jeleni. Az anatáz rutillá történő átalakulása egy keskeny sósavkoncentráció-tartományban történik meg (kb. $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ - 1 mol dm^{-3}), és az anatáz/rutil arány jó közelítéssel lineárisan változik ebben a régióban. A minták morfológiája nagyjából állandónak mondható a híg savas tartománytól kiindulva egészen az 1 mol dm^{-3} alkalmazott sósavkoncentrációig. A kristályfázisok aránya szempontjából számunkra érdekes sósavkoncentráció régiójában ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ - 1 mol dm^{-3}) a morfológia megmaradt. A mintákban a savkoncentrációval kissé növekvő méretű (10-15 nm \rightarrow 25-30 nm) nanorészecskék találhatók a többfalú szén nanocsövek felületén és a MWCNT-k

között is. A sósavkoncentrációjának további növekedése már jelentős morfológiai változást okoz: elkezdenek megjelenni apró rúdszerű kristályok, és fokozatosan egyre több nanorészecske válik le a MWCNT felületéről. A 2 mol dm^{-3} -nél magasabb koncentrációjú sósavoldatban készült minták már meglehetősen hosszú nanorudakat tartalmaznak a MWCNT-től függetlenül. Az XRD vizsgálatok bebizonyították, hogy ezek a rudak nagy kristályossági fokú rutil fázisú titán-dioxidból állnak. Érdekes megfigyelés, hogy a tömény ($11,6 \text{ mol dm}^{-3}$) sósavoldatban kristályosított minta már több mikrométer hosszú pár tíz nanométer átmérőjű rutil rudakat tartalmazott.

6. A szol-gél/hidrotermális eljárással előállított minták fotokatalitikus aktivitását szalicilsav bontási reakciójában vizsgáltam, ahol a koncentrációváltozást UV-látható spektrofotometriás módszerrel követtem. A kompozitok jelentős fotokatalitikus aktivitást mutattak. A fotokatalitikus aktivitásbeli változások összhangban állnak a titán-dioxid polimorfok részarányainak változásával. A rutil fázis megjelenésével a minták fotokatalitikus aktivitása először nőtt, majd a rutil fázis további kiépülésével rohamosan csökkenni kezdett. Az aktivitáscsökkenés magyarázata a TiO_2 részecskék méretének növekedése, az általában kevésbé aktív rutil fázis részarányának növekedése, a részecskék MWCNT-k felszínétől történő szeparált növekedése, valamint azok leválása a MWCNT felületről. A legaktívabb mintának a $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}-0,52$ minta adódott, amely 11 m/m%-ban tartalmazott rutil fázisú titán-dioxidot. Ez az arány nagyon hasonló a P25 referencia titán-dioxidban található 16 m/m%-hoz, viszont a P25 fotokatalitikus aktivitását nem közelítette meg. A legaktívabb $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}-0,52$ minta fotokatalitikus aktivitása is csak 43%-a volt a P25-ének.

A kísérletek rámutattak, hogy kis mennyiségű rutil jelenléte növeli a minta fotokatalitikus aktivitását. A mintában található brookit fázis fotokatalitikus aktivitást befolyásoló hatásáról biztosat nem lehet megállapítani.

7. Summary

During my doctoral work, I have investigated the possible synthesis methods of titanium dioxide based multiwall carbon nanotube containing composite materials followed by their material scientific characterization and the determination of their photocatalytic activity.

I have prepared $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ samples with various reaction parameters and use of several different precursors in order to study the correlation between their morphology and photocatalytic activity. Based on the results, I have worked out a new synthesis method, what I have used to prepare $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ samples containing small nanoparticles not only between the MWCNTs but bound onto the surface of them. I have also investigated the effect of MWCNT content on the photocatalytic activity in case of two different model compounds having different chemical characteristics. They were the phenol and the oxalic acid. The work was then focused on the searching of possible preparation routes of $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ composites which contain different ratios of anatase and rutile polymorphs. I have used two simple methods. At first, I have used heat treatment to transform the anatase phase into rutile. However, the results were not satisfactory thus another promising method: the sol-gel/hydrothermal process was examined more deeply to achieve desired phase control and composition.

The most important result of my thesis:

1. I have investigated the effect of morphology of $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ composite samples on the photocatalytic activity. TEM technique was used to determine the morphology of the prepared samples while XRD method was used to identify the crystal structure. I have prepared $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ samples with the use of acetone and TiCl_4 followed by fast hydrolysis. TEM observations revealed that this sample contains big TiO_2 aggregates between the MWCNTs and infrequent, polycrystalline, big particles (~60 nm) bound onto the MWCNTs. In contrast, with the use of ethanol and titanium(IV) propoxide and applying slow hydrolysis speed I have obtained $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ composite with small particles (~15 nm) in the sample and the surface of MWCNTs was frequently covered with these nanoparticles or even coated with them. These composites were tested in phenol photodegradation reaction where the concentration of phenol was followed by HPLC technique. From the photocatalytic degradation results it can be inferred that the sample with small particles and more frequently bound nanoparticles on the MWCNTs are

favourable in photocatalytic point of view than its counterpart. The investigations also revealed that simple mechanical mixture of TiO_2 (P25) and MWCNTs shows reduced photocatalytic activity, thus this kind of morphology and state should be avoided.

2. I have worked out a synthesis method which is able to produce small anatase TiO_2 particles (10-14 nm). One part of these nanoparticles was frequently distributed on the surface of MWCNTs. This morphology was found to be independent of the MWCNT content. The morphology of the samples was examined by TEM. The crystal structure was determined by XRD method. Raman results showed distinct features on the spectra of the composites materials which may indicate chemical interaction between TiO_2 and MWCNTs. Light absorption properties of the solid samples were characterized. The absorption spectra of TiO_2 /MWCNT sample containing 10 m/m% of MWCNT was found to be practically identical to the MWCNT.

3. TiO_2 /MWCNT composites prepared by this modified sol-gel method showed different behaviour in phenol and oxalic acid photodegradation reactions. The concentration change of these compounds was followed by HPLC technique. In general, TiO_2 /MWCNT composites with lower MWCNT content (1, 5 m/m%) performed better in the photocatalytic degradation reactions compared to the TiO_2 /MWCNT sample containing 10 m/m% of MWCNTs. This later sample showed the lowest photocatalytic activity in this series. The reason behind this moderate photocatalytic activity was found to be in connection with the abovementioned light absorption properties. The dependence of photocatalytic activity on the MWCNT content was found to change according to a maximum curve-like relation.

The composite samples have not possessed better photocatalytic activity than the reference titanium dioxide P25 in case of phenol degradation. However, the same composites showed outstanding photocatalytic activity in oxalic acid degradation. The best composite in oxalic acid degradation (TiO_2 / 5 m/m% MWCNT) had 91% higher photocatalytic activity than P25. The explanation of this difference was found to be in the absorption properties of phenol and oxalic acid on the TiO_2 surface. While phenol only adsorbs weakly onto the surface, presumably in form of phenolate, the oxalic acid chemisorbs a quasi-quantitative way forming a stable titanium oxalate complex on the surface. Based on these finding, the phenol degrades mostly by the oxidative radicals in the aqueous media while the oxalic acid on the surface of TiO_2 is able to react directly by the

photogenerated holes. Worth to note that one must be cautious while speaking of “good” or “bad” photocatalyst because the photocatalytic activity may greatly depend on the degradable compound.

4. Synthesis of TiO₂/MWCNT composites with different anatase and rutile content was carried out by heat treatment at various temperatures. XRD technique was used to identify the crystal structure and determine phase composition. The morphology of the samples was observed by TEM. At higher temperatures the recrystallization of anatase to rutile is beginning, this phenomenon was confirmed by XRD results. The sample heat treated at 600 °C showed 16 m/m% of rutile content which is near to the rutile content of P25 (~10 m/m%). TEM observations confirmed that with increasing heat treatment temperature, the sintering of the titanium dioxide begins resulting increasingly bigger particles and also confirmed the detachment of these particles from the surface of MWCNTs. While sample heat treated at 400 °C contained particles having 10-12 nm diameter the sample heat treated at 700 °C contained particles larger than 300 nm. The photocatalytic activity of these samples was tested in a photoreactor system which was designed by me. The concentration change of the salicylic acid was followed by UV-Vis spectroscopy. The photocatalytic activity was decreased in parallel with the increase of heat treatment temperature. There are several factors which are responsible for this decrease: the increase of the size of TiO₂ particles, the increase of rutile content which has usually inferior photocatalytic activity to anatase, the detachment of particles from the surface of MWCNT thus increased shadowing and absorption effect. Overall, despite the phase control over anatase and rutile ratio, these samples could not hold their morphology, presumably leading to photocatalytic activity decrease.

5. In order to overcome the abovementioned morphology problems, I had to find and work out a new synthesis procedure. During the sol-gel/hydrothermal preparation method a “raw” amorphous TiO₂/MWCNT sample was crystallized at different hydrochloric acid concentrations (later HCl). I have identified the phases and calculated the phase composition based on XRD results. At low HCl concentration anatase phase was dominant but small amount of brookite was also present. With increasing HCl concentration rutile phase has appeared and become dominant while firstly anatase then the brookite phase disappeared. A phase transition scheme can be established according to the results: (a,b) → (a,b,r) → (b,r) → (r), where ‘a’, ‘b’ and ‘r’ means anatase, brookite and

rutile respectively. The transformation of anatase to rutile happens in a narrow concentration window (0.1 mol dm^{-3} - 1 mol dm^{-3}). In this window the anatase/rutile ratio changes quite linear with the HCl concentration. The morphology of the samples (observed by TEM) does not change significantly in the acid concentration region which was interesting for us regarding the change of anatase/rutile ratio (from low HCl concentration to $-\lg(c_{\text{HCl}}) = 0.00$). The size of TiO_2 nanoparticles slightly increases ($10\text{-}15 \text{ nm} \rightarrow 25\text{-}30 \text{ nm}$) but they stay attached to the surface of MWCNTs. Further increase in HCl concentration leads to an interesting morphology change. First, small nanorod shaped particles appears and the particles start to detach from the surface of MWCNTs. At even higher ($\geq 2 \text{ mol dm}^{-3}$) HCl concentrations, these nanorods become longer and wider and no particles are bound to the surface of MWCNTs. XRD measurements confirmed that these rod-like structures consist of rutile phase. Interestingly, in concentrated HCl (11.6 mol dm^{-3}), rutile rods up to a few micrometres long and diameter of a few tens of nanometres are formed.

6. Samples prepared via sol-gel/hydrothermal process (except the one prepared in concentrated HCl) were examined in salicylic acid photodegradation reaction. The concentration of this compound was followed by UV-Vis technique. Most samples showed significant photocatalytic activity. Good correlation can be detected between the change of phase composition in the samples and their photocatalytic activity. As the rutile phase appears, an increase can be noticed in the photocatalytic activity. As the rutile polymorph builds further, the photocatalytic activity starts to drop rapidly. The reason of this decrease can be explained by the same factors which were mentioned before: the increase of TiO_2 particles, the increase of rutile content which has usually inferior photocatalytic activity to anatase, the detachment of particles from the surface of MWCNT thus increased shadowing and absorption effect. The most active composite sample was $\text{TiO}_2/\text{MCNT-0.52}$ which contained 11 m/m% of rutile, and this is very similar to the rutile content of P25 (16 m/m%). Unfortunately, none of the composites samples in this series showed better photocatalytic activity than the P25: the photocatalytic activity of the most active $\text{TiO}_2/\text{MCNT-0.52}$ sample was 43% of the photocatalytic activity of P25.

The experiments pointed out that the presence of small amount of rutile can enhance the photocatalytic activity. The contribution of the brookite phase to the photocatalytic activity cannot be determined undoubtedly.

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm Prof. Kónya Zoltánnak, az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék vezetőjének, hogy lehetővé tette számomra, hogy a disszertációmhoz szükséges kísérleti munkát az általa vezetett tanszéken végezhessem.

Köszönöm témavezetőmnek, Prof. Hernádi Klárának, a sok-sok segítséget, melyet tőle kaptam, akihez bármikor fordulhattam szakmai problémáimmal és mindig hasznos tanácsokkal, intelmekkel látott el. Mindezek mellett emberileg is támogatott minden helyzetben és segítette szakmai fejlődésemet. Hálával tartozom Neki mindezt.

Köszönöm Prof. Dombi Andrásnak és Dr. Mogyorósi Károlynak, hogy észrevételeikkel, tanácsaikkal segítették munkámat és emelték annak színvonalát.

Köszönettel tartozok a kutatócsoportban dolgozott vagy még dolgozó embereknek, Dr. Németh Zoltánnak, Németh Krisztiánnak, Fejes Dórának és Berki Péternek a munkám során nyújtott segítségükért. Továbbá szeretném megköszönni Péter Nóra, Szarka Dóra és Major Zoltán aktív és végzett hallgatóknak a kísérletekben nyújtott segítségüket és a kutatócsoportban dolgozóknak az inspiráló hangulatot.

Köszönettel tartozok az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék valamennyi oktatójának, dolgozójának a munkámban nyújtott bárminemű segítségükért. Külön köszönetet érdemel Prof. Erdőhelyi András, aki lehetővé tette, és Ábrahámné Baán Kornélia, aki elvégezte a fajlagos felület és termogravimetriás méréseket a mintáimon. Köszönöm Dr. Fintor Krisztiánnak a Raman spektroszkópiás mérések során nyújtott segítségét.

Köszönettel tartozom a pályázati forrásért a Svájci-Magyar Hozzájárulásnak (SH/7/2/20) és a „Új, funkcionális anyagok által kiváltott biológiai és környezeti válaszok” című TÁMOP pályázatnak (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047).

Köszönöm Édesanyámnak a rengeteg támogatást, biztatást, szeretetet és türelmet, mely nélkül ez a munka bizonyosan nem jöhetett volna létre. Köszönöm páromnak, Áginak, mind emberi, mind szakmai segítségét, türelmét és törődését.

Irodalomjegyzék

- [1] F. Harris, *Global environmental issues*. 2nd ed, Hoboken, NJ, John Wiley & Sons, 2011.
- [2] J.F. Balliett, *Freshwater*, New York, Myron E. Sharpe, 2011.
- [3] Halász J., Hannus I., Kiricsi I., *Környezetvédelmi technológia*, Szeged, JATEPress, 2007.
- [4] R. Venkatadri, R.W. Peters, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **10** (1993) 107-149.
- [5] A. Adesina, *Catalysis Surveys from Asia*, **8** (2004) 265-273.
- [6] S.-Y. Lee, S.-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19** (2013) 1761-1769.
- [7] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238** (1972) 37-38.
- [8] A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, *Catalysis Today*, **122** (2007) 91-100.
- [9] Horváth A., *Szervetlen fotokémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, 1998.
- [10] N. Serpone, R. Terzian, D. Lawless, *et al.*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **73** (1993) 11-16.
- [11] N. Serpone, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **104** (1997) 1-12.
- [12] A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 18515-18521.
- [13] D.F. Ollis, *Journal of Physical Chemistry B*, **109** (2005) 2439-2444.
- [14] D.F. Ollis, *Topics in Catalysis*, **35** (2005) 217-223.
- [15] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, *et al.*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **58** (1985) 2023-2028.
- [16] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. 8th ed, Hoboken, New Jersey, Wiley, 2005.
- [17] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W.Y. Choi, *et al.*, *Chemical Reviews*, **95** (1995) 69-96.
- [18] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, *Surface Science Reports*, **63** (2008) 515-582.
- [19] J.T. Yates, *Surface Science*, **603** (2009) 1605-1612.
- [20] M.A. Henderson, *Surface Science Reports*, **66** (2011) 185-297.
- [21] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T.J. Yates, *Chemical Reviews*, **95** (1995) 735-758.
- [22] M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak, *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, **112** (2008) 5275-5300.
- [23] O.I. Micic, Y.N. Zhang, K.R. Cromack, *et al.*, *Journal of Physical Chemistry*, **97** (1993) 7277-7283.
- [24] K. Okamoto, Y. Yamamoto, H. Tanaka, *et al.*, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **58** (1985) 2015-2022.
- [25] R.W. Matthews, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **80** (1984) 457-471.
- [26] I. Izumi, F.R.F. Fan, A.J. Bard, *Journal of Physical Chemistry*, **85** (1981) 218-223.
- [27] R.B. Cundall, R. Rudham, M.S. Salim, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I*, **72** (1976) 1642-1651.
- [28] Y. Kikuchi, K. Sunada, T. Iyoda, *et al.*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **106** (1997) 51-56.
- [29] R.F. Howe, M. Gratzel, *Journal of Physical Chemistry*, **91** (1987) 3906-3909.
- [30] X. Yong, M.A.A. Schoonen, *American Mineralogist*, **85** (2000) 543-556.
- [31] P.M. Wood, *Biochemical Journal*, **253** (1988) 287-289.

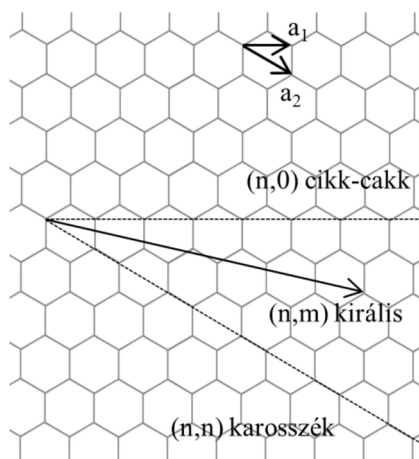
- [32] H.B. Shi, R. Magaye, V. Castranova, *et al.*, Particle and Fibre Toxicology, **10** (2013).
- [33] J.F. Zhang, P. Zhou, J.J. Liu, *et al.*, Physical Chemistry Chemical Physics, **16** (2014) 20382-20386.
- [34] T.A. Kandiel, L. Robben, A. Alkaim, *et al.*, Photochemical & Photobiological Sciences, **12** (2013) 602-609.
- [35] H. Park, Y. Park, W. Kim, *et al.*, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **15** (2013) 1-20.
- [36] R. Daghrir, P. Drogui, D. Robert, Industrial & Engineering Chemistry Research, (2013) 3581-3599.
- [37] S.G. Kumar, L.G. Devi, Journal of Physical Chemistry A, **115** (2011) 13211-13241.
- [38] P. Wang, B.B. Huang, Y. Dai, *et al.*, Physical Chemistry Chemical Physics, **14** (2012) 9813-9825.
- [39] E. Szabó-Bárdos, H. Czili, A. Horváth, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, **154** (2003) 195-201.
- [40] A. Veres, T. Rica, L. Janovak, *et al.*, Catalysis Today, **181** (2012) 156-162.
- [41] W. Choi, A. Termin, M.Z. Hoffman, Journal of Physical Chemistry, **98** (1994) 13669-13679.
- [42] Y. Yalçın, M. Kılıç, Z. Çınar, Applied Catalysis B: Environmental, **99** (2010) 469-477.
- [43] M.V. Dozzi, E. Selli, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, **14** (2013) 13-28.
- [44] C. Di Valentin, G. Pacchioni, Catalysis Today, **206** (2013) 12-18.
- [45] H. Gerischer, F. Willig, Topics in Current Chemistry, **61** (1976) 31-84.
- [46] J. Kim, W. Choi, H. Park, Research on Chemical Intermediates, **36** (2010) 127-140.
- [47] S.K. Samantaray, P. Mohapatra, K. Parida, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, **198** (2003) 277-287.
- [48] A. Kumar, N. Mathur, Journal of Colloid and Interface Science, **300** (2006) 244-252.
- [49] K.J.A. Raj, A.V. Ramaswamy, B. Viswanathan, Journal of Physical Chemistry C, **113** (2009) 13750-13757.
- [50] L. Körösi, S. Papp, I. Bertóti, *et al.*, Chemistry of Materials, **19** (2007) 4811-4819.
- [51] L. Wu, J.C. Yu, X.Z. Fu, Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, **244** (2006) 25-32.
- [52] K. Mogyorósi, I. Dékány, J.H. Fendler, Langmuir, **19** (2003) 2938-2946.
- [53] C. Anderson, A.J. Bard, Journal of Physical Chemistry, **99** (1995) 17963-17963.
- [54] R. Leary, A. Westwood, Carbon, **49** (2011) 741-772.
- [55] S. Iijima, Nature, **354** (1991) 56-58.
- [56] L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich, Zhurnal Fizicheskoi Khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A), **26** (1952) 88-95.
- [57] X. Lu, Z.F. Chen, Chemical Reviews, **105** (2005) 3643-3696.
- [58] A. Stetter, J. Vancea, C.H. Back, Physical Review B, **82** (2010) 115451-115455.
- [59] M.F. Yu, O. Lourie, M.J. Dyer, *et al.*, Science, **287** (2000) 637-640.
- [60] K. Jensen, W. Mickelson, A. Kis, *et al.*, Physical Review B, **76** (2007).
- [61] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, *et al.*, Carbon, **44** (2006) 1624-1652.
- [62] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, J.L. Bitter, *et al.*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **396** (2010) 1003-1014.
- [63] K. Balasubramanian, M. Burghard, Small, **1** (2005) 180-192.
- [64] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, *et al.*, Chemical Reviews, **106** (2006) 1105-1136.

- [65] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, *et al.*, Journal of Materials Chemistry, **21** (2011) 15872.
- [66] K. Awasthi, A. Srivastava, O.N. Srivastava, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **5** (2005) 1616-1636.
- [67] X. Sun, W.R. Bao, Y.K. Lv, *et al.*, Materials Letters, **61** (2007) 3956-3958.
- [68] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Nature, **358** (1992) 220-222.
- [69] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, *et al.*, Chemical Physics Letters, **243** (1995) 49-54.
- [70] S. Tamir, Y. Drezner, Applied Surface Science, **252** (2006) 4819-4823.
- [71] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, *et al.*, Chemical Physics Letters, **378** (2003) 9-17.
- [72] M.F.L. De Volder, S.H. Tawfick, R.H. Baughman, *et al.*, Science, **339** (2013) 535-539.
- [73] V. Popov, Materials Science and Engineering: R: Reports, **43** (2004) 61-102.
- [74] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, *et al.*, Progress in Polymer Science, **35** (2010) 357-401.
- [75] Y. Zhao, J.Q. Wei, R. Vajtai, *et al.*, Scientific Reports, **1** (2011).
- [76] H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, *et al.*, Science, **293** (2001) 76-79.
- [77] H. Pan, J.Y. Li, Y.P. Feng, Nanoscale Research Letters, **5** (2010) 654-668.
- [78] Z. Xiong, Y.S. Yun, H.J. Jin, Materials, **6** (2013) 1138-1158.
- [79] N. Aliahmad, M. Agarwal, S. Shrestha, *et al.*, IEEE Transactions on Nanotechnology, **12** (2013) 408-412.
- [80] C. Wang, M. Waje, X. Wang, *et al.*, Nano Letters, **4** (2004) 345-348.
- [81] R. Martel, T. Schmidt, H.R. Shea, *et al.*, Applied Physics Letters, **73** (1998) 2447-2449.
- [82] A.J.S. Ahammad, J.J. Lee, M.A. Rahman, Sensors, **9** (2009) 2289-2319.
- [83] S. Cataldo, P. Salice, E. Menna, *et al.*, Energy & Environmental Science, **5** (2012) 5919-5940.
- [84] X. Ren, C. Chen, M. Nagatsu, *et al.*, Chemical Engineering Journal, **170** (2011) 395-410.
- [85] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, *et al.*, Journal of the American Chemical Society, **116** (1994) 7935-7936.
- [86] L.P. Zanello, B. Zhao, H. Hu, *et al.*, Nano Letters, **6** (2006) 562-567.
- [87] L.L. Hench, J.K. West, Chemical Reviews, **90** (1990) 33-72.
- [88] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, Progress in Solid State Chemistry, **18** (1988) 259-341.
- [89] T. Sugimoto, X.P. Zhou, A. Muramatsu, Journal of Colloid and Interface Science, **252** (2002) 339-346.
- [90] T. Sugimoto, X.P. Zhou, A. Muramatsu, Journal of Colloid and Interface Science, **259** (2003) 43-52.
- [91] T. Sugimoto, X.P. Zhou, A. Muramatsu, Journal of Colloid and Interface Science, **259** (2003) 53-61.
- [92] T. Sugimoto, X.P. Zhou, Journal of Colloid and Interface Science, **252** (2002) 347-353.
- [93] Z.B. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, *et al.*, Journal of Physical Chemistry B, **102** (1998) 10871-10878.
- [94] X.W. Li, P.P. Lu, K.F. Yao, *et al.*, Journal of Inorganic Materials, **27** (2012) 1153-1158.
- [95] P. Praveen, G. Viruthagiri, S. Mugundan, *et al.*, Spectrochimica Acta Part A - Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **120** (2014) 548-557.

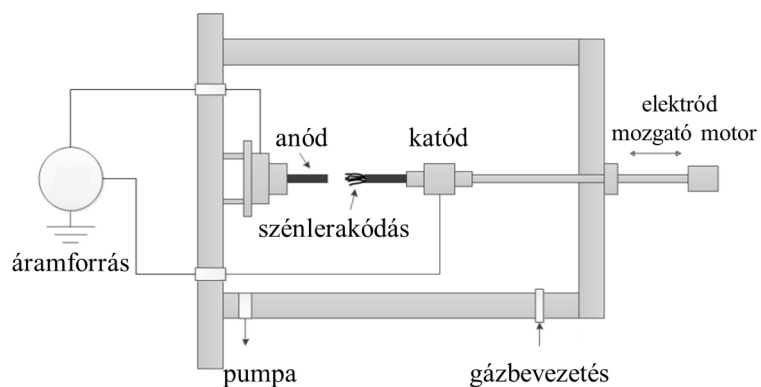
- [96] K. Byrappa, T. Adschiri, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **53** (2007) 117-166.
- [97] M.C. Hidalgo, M. Aguilar, M. Maicu, *et al.*, Catalysis Today, **129** (2007) 50-58.
- [98] T.D.N. Phan, H.D. Pham, T.V. Cuong, *et al.*, Journal of Crystal Growth, **312** (2009) 79-85.
- [99] H. Li, M. Vrinat, G. Berhault, *et al.*, Materials Research Bulletin, **48** (2013) 3374-3382.
- [100] H.G. Li, P. Afanasiev, Materials Research Bulletin, **46** (2011) 2506-2514.
- [101] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, *et al.*, Langmuir, **14** (1998) 3160-3163.
- [102] T. Kasuga, Thin Solid Films, **496** (2006) 141-145.
- [103] K. Hernadi, E. Ljubovic, J.W. Seo, *et al.*, Acta Materialia, **51** (2003) 1447-1452.
- [104] K. Hernadi, E. Couteau, J.W. Seo, *et al.*, Langmuir, **19** (2003) 7026-7029.
- [105] F. Avilés, J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, *et al.*, Carbon, **47** (2009) 2970-2975.
- [106] Y.P. Sun, K.F. Fu, Y. Lin, *et al.*, Accounts of Chemical Research, **35** (2002) 1096-1104.
- [107] X.-H. Xia, Z.-J. Jia, Y. Yu, *et al.*, Carbon, **45** (2007) 717-721.
- [108] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, M.H. Berger, *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, **345** (2004) 596-600.
- [109] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, *et al.*, Carbon, **42** (2004) 1147-1151.
- [110] B. Korbely, Z. Nemeth, B. Reti, *et al.*, Materials Research Bulletin, **46** (2011) 1991-1996.
- [111] Z. Nemeth, C. Dieker, A. Kukovecz, *et al.*, Composites Science and Technology, **71** (2011) 87-94.
- [112] D. Eder, I.A. Kinloch, A.H. Windle, Chemical Communications, (2006) 1448-1450.
- [113] D. Eder, A.H. Windle, Journal of Materials Chemistry, **18** (2008) 2036-2043.
- [114] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Advanced Materials, **21** (2009) 2233-2239.
- [115] A. Kongkanand, P.V. Kamat, ACS Nano, **1** (2007) 13-21.
- [116] A. Kongkanand, P.V. Kamat, Journal of Physical Chemistry C, **111** (2007) 9012-9015.
- [117] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental, **56** (2005) 305-312.
- [118] G. Pyrgiotakis, S.-H. Lee, W. Sigmund, MRS Online Proceedings Library, **876** (2005) R5.7.
- [119] Y. Yu, J.C. Yu, J.G. Yu, *et al.*, Applied Catalysis A: General, **289** (2005) 186-196.
- [120] K. Dai, X. Zhang, K. Fan, *et al.*, Applied Surface Science, **270** (2013) 238-244.
- [121] A. Magrez, J.W. Seo, C. Miko, *et al.*, Journal of Physical Chemistry B, **109** (2005) 10087-10091.
- [122] K.A. Wepasnick, B.A. Smith, K.E. Schrote, *et al.*, Carbon, **49** (2011) 24-36.
- [123] D. Eder, A.H. Windle, Advanced Materials, **20** (2008) 1787-1793.
- [124] W.H. Bragg, W.L. Bragg, Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, **88** (1913) 428-438.
- [125] A.L. Patterson, Physical Review, **56** (1939) 978-982.
- [126] D. Lewis, D.O. Northwood, Strain, **4** (1968) 19-23.
- [127] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, *et al.*, Carbon, **45** (2007) 1686-1695.
- [128] H.B. Zhang, G.D. Lin, Z.H. Zhou, *et al.*, Carbon, **40** (2002) 2429-2436.
- [129] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, *et al.*, Physics Reports, **409** (2005) 47-99.
- [130] M.S. Dresselhaus, P.C. Eklund, Advances in Physics, **49** (2000) 705-814.

- [131] P.C. Eklund, J.M. Holden, R.A. Jishi, *Carbon*, **33** (1995) 959-972.
- [132] Y. Kawashima, G. Katagiri, *Physical Review B*, **52** (1995) 10053-10059.
- [133] H. Wang, Y.F. Wang, X.W. Cao, *et al.*, *Journal of Raman Spectroscopy*, **40** (2009) 1791-1796.
- [134] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, *et al.*, *Physical Review Letters*, **97** (2006).
- [135] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9** (2007) 1276-1291.
- [136] G.E. Romanos, V. Likodimos, R.R.N. Marques, *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, **115** (2011) 8534-8546.
- [137] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, *Journal of Raman Spectroscopy*, **38** (2007) 728-736.
- [138] I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, *et al.*, *Carbon*, **43** (2005) 3124-3131.
- [139] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, *et al.*, *Carbon*, **46** (2008) 833-840.
- [140] R.A. DiLeo, B.J. Landi, R.P. Raffaele, *Journal of Applied Physics*, **101** (2007) 064307.
- [141] D.H. Lin, B.S. Xing, *Environmental Science & Technology*, **42** (2008) 7254-7259.
- [142] K. Yang, W.H. Wu, Q.F. Jing, *et al.*, *Environmental Science & Technology*, **42** (2008) 7931-7936.
- [143] S. Bekkouche, M. Bouhelassa, N.H. Salah, *et al.*, *Desalination*, **166** (2004) 355-362.
- [144] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, *et al.*, *Applied Surface Science*, **167** (2000) 51-58.
- [145] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Journal of Raman Spectroscopy*, **7** (1978) 321-324.
- [146] F. Inoue, R.A. Ando, P. Corio, *Journal of Raman Spectroscopy*, **42** (2011) 1379-1383.
- [147] S.M. Miranda, G.E. Romanos, V. Likodimos, *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **147** (2014) 65-81.
- [148] C.Y.C. Lee, E.O. Pedram, A.L. Hines, *Journal of Chemical and Engineering Data*, **31** (1986) 133-136.
- [149] E. Grabowska, J. Reszczynska, A. Zaleska, *Water Research*, **46** (2012) 5453-5471.
- [150] A.D. Weisz, L.G. Rodenas, P.J. Morando, *et al.*, *Catalysis Today*, **76** (2002) 103-112.
- [151] E. Szabó-Bárdos, K. Somogyi, N. Törő, *et al.*, *Applied Catalysis B: Environmental*, **101** (2011) 471-478.
- [152] C.B. Mendive, D.W. Bahnemann, M.A. Blesa, *Catalysis Today*, **101** (2005) 237-244.
- [153] R.A. Spurr, H. Myers, *Analytical Chemistry*, **29** (1957) 760-762.
- [154] W.H. Wang, J.P. Lay, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **17** (1989) 308-316.
- [155] H. Wecker, A. Laubert, *HNO*, **52** (2004) 347-351.
- [156] S. Tunesi, M. Anderson, *Journal of Physical Chemistry*, **95** (1991) 3399-3405.
- [157] H.Z. Zhang, J.F. Banfield, *Journal of Physical Chemistry B*, **104** (2000) 3481-3487.
- [158] M.M. Wu, G. Lin, D.H. Chen, *et al.*, *Chemistry of Materials*, **14** (2002) 1974-1980.
- [159] G. Riegel, J.R. Bolton, *Journal of Physical Chemistry*, **99** (1995) 4215-4224.
- [160] D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, *et al.*, *Journal of Physical Chemistry B*, **107** (2003) 4545-4549.

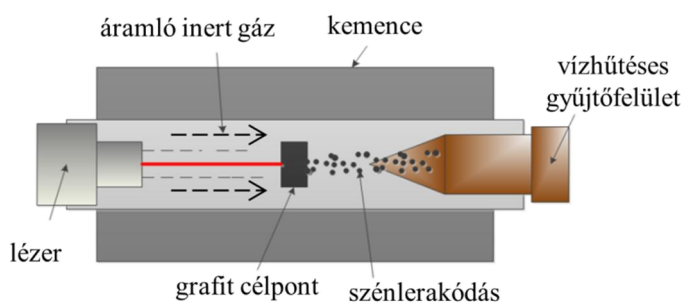
Mellékletek



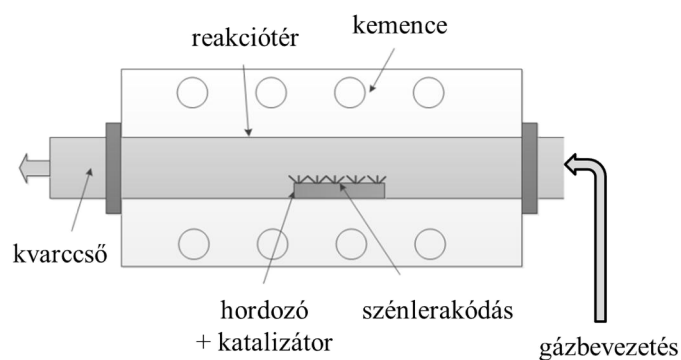
M1 ábra: Grafit sík feltekerésének lehetséges módozatai



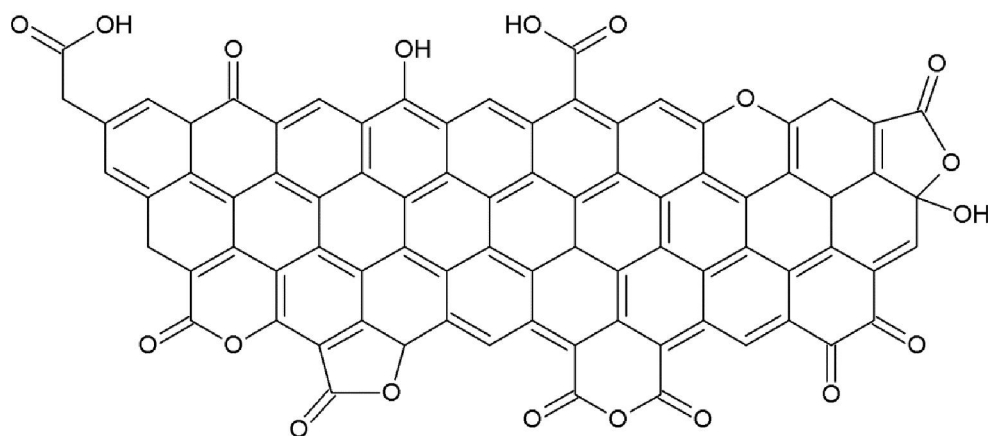
M2 ábra: Ívkisüléses módszerrel történő CNT előállítás sematikus ábrája



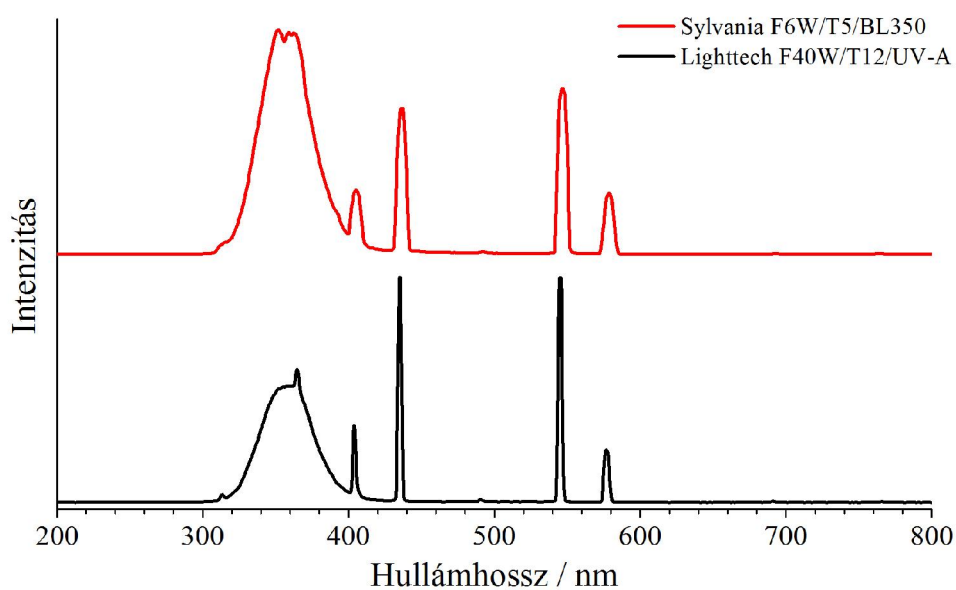
M3 ábra: Lézerablációs módszerrel történő szén nanocső előállítás sematikus ábrája



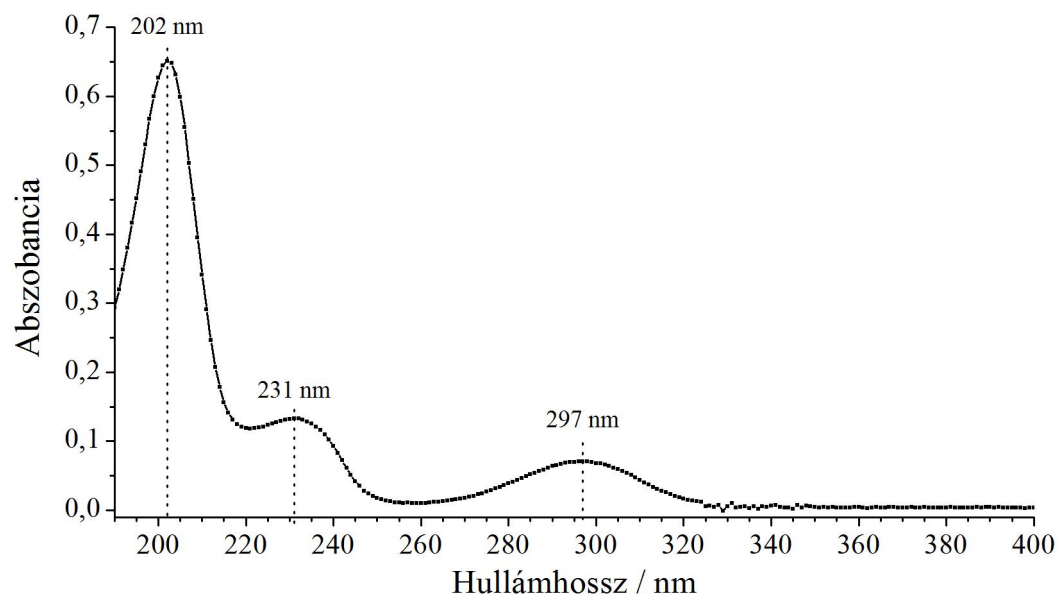
M4 ábra: Szén nanocsövek előállításához használt CCVD eljárás sematikus ábrája



M5 ábra: Lehetséges oxigéntartalmú funkciós csoportok szemléltetése egy grafén sík felületén



M6 ábra: A fotokatlitikus tesztreakciókban használt UV-lámpák emissziós spektrumai



M7 ábra: $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú szalicilsav vizes oldatának UV spektruma

C , grafit					
H	K	L	d(hkl) / Å	I/I _{max} / %	2θ / °
0	0	2	3,35	100,00	26,62
1	0	1	2,03	17,40	44,70
1	1	2	1,15	9,60	83,93
0	0	4	1,67	6,90	54,84
1	1	0	1,23	5,90	77,77
1	0	3	1,54	5,40	60,09
1	0	0	2,13	3,50	42,50
1	0	2	1,80	3,50	50,86
1	0	5	1,13	1,70	85,73

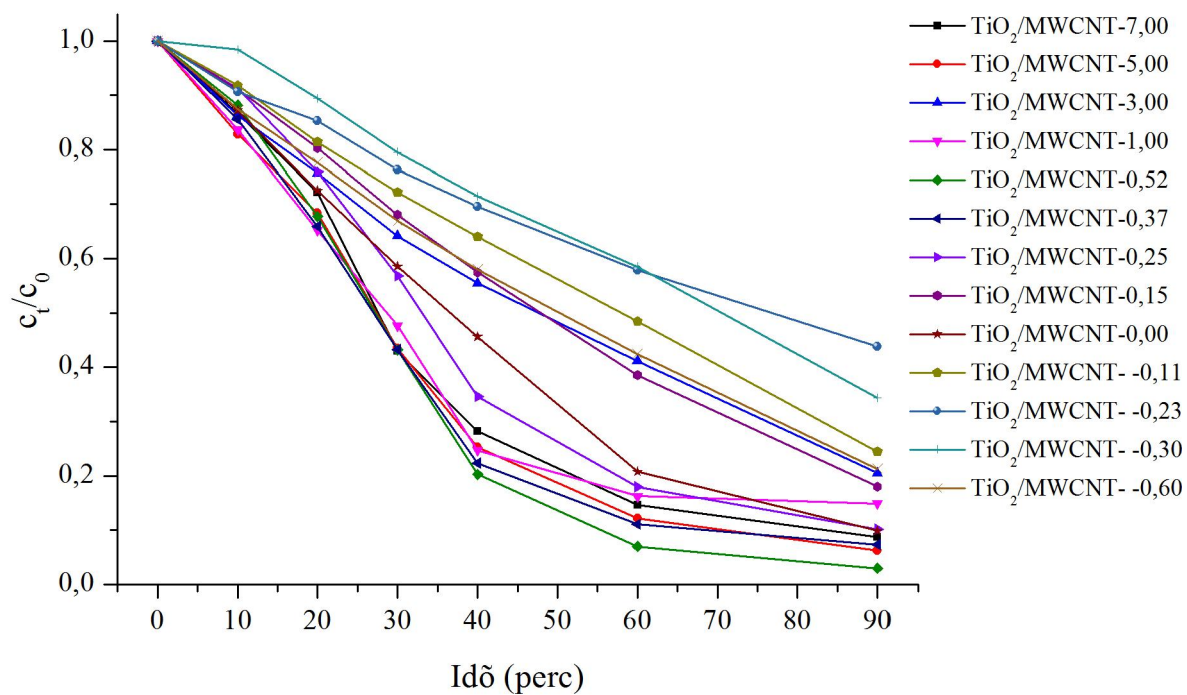
TiO ₂ , anatáz					
H	K	L	d(hkl) / Å	I/I _{max} / %	2θ / °
1	0	1	3,52	100,00	25,32
2	0	0	1,89	29,30	48,08
0	0	4	2,38	19,80	37,82
1	0	5	1,70	19,20	53,93
2	1	1	1,67	18,80	55,11
2	0	4	1,48	14,50	62,74
2	1	5	1,26	11,80	75,11
2	2	0	1,34	7,50	70,35
1	1	2	2,33	7,40	38,60
1	1	6	1,36	7,10	68,82
1	0	3	2,43	6,00	36,98
2	2	4	1,17	5,90	82,75
3	0	1	1,25	3,20	76,10
2	1	3	1,49	3,00	62,16

TiO ₂ , brookit					
H	K	L	d(hkl) / Å	I/I _{max} / %	2θ / °
2	1	0	3,53	100,00	25,24
2	1	1	2,91	97,40	30,69
1	1	1	3,48	77,20	25,63
4	2	1	1,67	34,50	55,00
3	2	1	1,90	33,90	47,87
2	3	0	1,69	23,90	54,15
1	0	2	2,49	23,90	36,14
3	1	2	1,86	21,20	48,96
3	0	2	1,98	20,70	45,86
0	2	1	2,41	17,70	37,26
1	1	3	1,62	16,90	57,01
1	2	3	1,44	16,30	64,86
2	2	1	2,14	16,10	42,24
2	0	2	2,25	15,50	40,02
5	0	2	1,50	13,20	61,70
5	2	1	1,47	12,20	63,35
3	3	2	1,34	11,20	70,27
6	1	1	1,43	9,80	65,46
1	3	2	1,47	8,60	63,34
0	4	0	1,37	8,50	68,77

TiO ₂ , rutil					
H	K	L	d(hkl) / Å	I/I _{max} / %	2θ / °
1	1	0	3,25	100,00	27,46
2	1	1	1,69	55,90	54,37
1	0	1	2,49	45,90	36,11
3	0	1	1,36	19,60	69,07
1	1	1	2,19	18,10	41,27
2	2	0	1,62	16,50	56,68
1	1	2	1,35	9,80	69,86
3	1	0	1,45	8,10	64,11
0	0	2	1,48	7,80	62,81
2	0	0	2,30	7,00	39,23
2	2	2	1,09	6,90	89,64
2	1	0	2,05	6,50	44,09
3	2	1	1,17	4,40	82,43

M8 táblázat: A grafit, anatáz, brookit és rutil anyagok különböző Miller-indexű lapjai közötti rétegtávolságok, valamint a Bragg-egyenlet alapján számolt reflexiók szögek

Az adatok forrás: <http://database.iem.ac.ru/mincryst/>
(utolsó megtekintés 2015.11.07.)



M9 ábra: A szol-gél/hidrotermális eljárással előállított TiO₂/MWCNT minták hatására történő szalicilsav bomlásának görbéi