TiO₂ -C kompozitok szerkezetének és fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata

Ph.D. értekezés

Vajda Krisztina

Témavezető:

Dr. Pap Zsolt

Környezettudományi Doktori Iskola

Környezettudományi és Műszaki Intézet

SZTE TTIK

Szeged

2016

mottó

„Véletlen. Minden a véletlenen múlik. Ezt természetesen egyetlen tudós sem vallaná be, de a nagy találmányok többsége úgy jött létre, hogy a felfedező valami egészen más problémát kívánt megoldani.”

Julia Quinn

Tartalom

Rövidítések jegyzéke	4
1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	7
2.1. Szennyezőanyagok átalakítása - heterogén fotokatalízis	7
2.2. Félvezető anyagok.....	9
2.3. Titán-dioxid	10
2.3.1. A TiO_2 emberre gyakorolt hatása	11
2.3.2. TiO_2 a fotokatalízisben	11
2.3.3. A TiO_2 előállítása	14
2.3.4. A TiO_2 kristályoldalainak fotokatalitikus aktivitásban játszott szerepe	15
2.4. A TiO_2 kombinálása különböző szénfajtákkal.....	23
2.4.1 Titán-dioxid - szén nanocső kompozitok ($\text{TiO}_2\text{-CNT}$).....	27
3. Célkitűzés	30
4. Felhasznált anyagok és módszerek	31
4.1. Felhasznált anyagok	31
4.1.2. A hidrotermális kristályosításnál alkalmazott anyagok.....	31
4.1.3. Az előállított fotokatalizátorok tisztítására használt anyagok.....	31
4.1.4. Alkalmazott modellszennyezők.....	32
4.1.5. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás eljárás során használt eluensek	32
4.1.6. Alkalmazott szénfajták	32
4.2. Az anyagok előállításánál alkalmazott berendezések.....	32
4.2.1. Szárítószekrény	32
4.2.2. Kalcináló kemence	32
4.2.3. A fotokatalitikus aktivitás megállapításához használt berendezések	33
4.3. Az előállított minták jellemzésére használt módszerek.....	34
4.3.1. Röntgendiffrakciós mérések.....	34
4.3.2. Fajlagos felület meghatározása N_2 adszorpcióval	34
4.3.3. Termogravimetria	35
4.3.4. Elektronmikroszkópos vizsgálatok.....	35
4.3.5. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)	36
4.3.6. Diffúz reflexiós spektrometria	36
4.3.7. Fotokatalitikus mérések során használt eszközök	37
5. Kísérleti rész	38

5.1. TiO₂-szén nanocső kompozitok előállítása mechanikai keveréssel: Ultrahangozás	38
5.1.1. Ultrahangozós módszer I.	38
5.1.2. Ultrahangozós módszer II.	38
5.2. Hidrotermális kristályosítás	38
5.2.1. Nano-, ill. mikroméretű TiO ₂ lapok előállítása	38
5.2.2 TiO ₂ nanorészecske-aggregátumok előállítása	39
6. Eredmények és értékelésük	40
6.1. Fizikai keveréssel előállított TiO ₂ -CNT kompozitok vizsgálata	40
6.1.1. Ultrahangozás I. módszerrel készült kompozitok vizsgálata	40
6.1.2. Ultrahangozós II. módszerrel készült kompozitok vizsgálata	46
6.2. Hidrotermális kristályosítással előállított TiO ₂ -CNT kompozitok vizsgálata	48
6.2.1. A hidrotermális kezelési idő hatása	49
6.2.2. A HF szerepe	51
6.2.3. A kalcinálás hatása	54
6.2.4. Az átkristályosodás lehetséges mechanizmusa	62
6.2.5. A fenol fotokatalitikus átalakítása UV-megvilágítás hatására	64
6.3. Hidrotermális kristályosítással előállított TiO ₂ aggregátumok és egyedi kristályok tulajdonságainak összehasonlítása	67
6.3.1. A tojás alakú TiO ₂ agglomerátum szerkezete	67
6.3.2. A TiO ₂ egyedi kristálylapok szerkezete	71
6.3.4. Agglomerátumok - egyedi kristályok optikai tulajdonságai	73
6.3.5. Agglomerátum - egyedi kristályok fotokatalitikus aktivitása	73
6.4. Hidrotermális TiO ₂ kristályosítás különböző szénfajtákon	77
6.4.1. Kristályszerkezeti és morfológiai vizsgálatok	77
6.4.2. Termogravimetriás mérések eredménye	82
6.4.3. Optikai tulajdonságok meghatározása	82
6.4.4. TiO ₂ -C minták fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata	83
Köszönetnyilvánítás	86
Irodalomjegyzék	87
Összefoglalás	97
Summary	99
Függelék	101

Rövidítések jegyzéke

Ae: Aerogél - Aerogél

AC: Activated carbon - Aktív szén

CAe: Carbon Aerogel - Szén aerogél

CF: Carbon Fiber - Szénszál

HPLC: High-performance liquid chromatography - Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia

HRTEM: High resolution transmission electron microscopy - Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia

Gr: Graphite - Grafit

MWCNT: Multi Walled Carbon Nanotube - Többfalú szén nanocső

ML: Mikrolap

MT: Mikrotojtás

SEM: Scanning electron microscopy - Pásztázó elektronmikroszkópia

SWCNT: Single-walled carbon nanotube - Egyfalú szén nanocső

TEM: Transmission electron microscopy - Transzmissziós elektronmikroszkópia

TG: Thermogravimetry - Termogravimetria

UH: Ultrahang

UV: Ultraviolet - Ultraibolya

VOC: Volatile Organic Compounds

XRD: X-ray diffraction - Röntgendiffrakció

1. Bevezetés

Földünk utóbbi évtizedeinek legaggasztóbb problémái közé tartozik a tiszta víz, az elegendő élelem és a hasznosítható energia kérdésköre; valamint a különböző, környezetünket szennyező káros anyagok ártalmatlanításának megoldása. Korunk kutatóinak feladata, hogy hatékony és fenntartható módszereket dolgozzanak ki ezek megoldására, a környezet további szennyezése nélkül.

Költség-, és egyben energiahatékony módszer olyan technológia alkalmazása, amely során az energiát valamely megújuló forrásból fedezzük. Ezek egyike a napenergia, amelynek hasznosítása számtalan kutatás tárgya, szűkebb területe pedig a napfény energiájának átalakítása félvezetők segítségével, különböző kémiai folyamatokban. Itt kapcsolódik össze a tiszta ivóvíz és a napfény kihasználásának lehetősége, ugyanis bizonyos félvezető anyagokban megfelelően nagy energiájú fénnyel való megvilágítás (≥ 390 nm) hatására (pl. a napfény által gerjesztve) gerjesztődnek és elektron-lyuk párok (e^-/h^+) keletkeznek. Az így előállított töltéshordozók pedig a velük érintkező anyagokkal reagálva reaktív gyököket generálnak, amelyek különböző szennyezőanyagok átalakítását segítik elő. Megoldást jelent erre a félvezető tulajdonságú titán-dioxid, amelyet nemcsak víz- és levegőtisztítási célokra, hanem másra is, mint például baktériumok ártalmatlanítására is hatékonynak találtak. A TiO_2 -dal kapcsolatos probléma, hogy a napsugárzás UV-komponensének energiája elegendő csak a gerjesztéséhez (ami az e^-/h^+ párt létrehozza), valamint a keletkező töltéshordozók rekombinációja igen gyors. Nagy kihívást jelentő terület tehát a napfény energiájának mind jobb kihasználása, azaz olyan fotokatalizátor előállítása, amelyet a fény látható (Vis) tartománya is képes gerjeszteni. További megoldandó feladat a töltéspárok rekombinációjának visszaszorítása; pl. olyan anyaggal, amely a keletkező töltéseket elvezeti. Ez az anyag lehet egy másik félvezető vagy fém/fémes vezető, amely a titán-dioxiddal érintkezik.

A heterogén fotokatalízis témakörén belül a katalizátorok aktivitásának növelése (a szennyezőanyagok hatékonyabb ártalmatlanítása) más “oldalról” is megközelíthető, azaz a félvezető fémoxidok megfelelő (aktív) kristályoldalainak maximalizálásán keresztül. A munkám ennek a részében többfalú szén nanocsövet (Multi Walled Carbon Nanotube: MWCNT), alkalmaztam kristályosítást elősegítő reagensként, egy egyszerű, biztonságos előállítási módszernél, amely során TiO_2 nano/mikrokristályokat állítottam elő, domináns (001) kristályoldallal, már az első lépésben. A hidrotermális eljárásnál a szén nanocső nemcsak, mint gerjesztéskor a töltések rekombinációját csökkentő komponens, hanem, mint gócképző is jelen

volt a rendszerben. Ezt a kísérleti megközelítést más széntípussal is kipróbáltam annak céljából, hogy megvizsgáljam, a promóter hatással van-e a keletkező titán-dioxid részecskék tulajdonságaira. Attól függően, hogy milyen hosszú volt a kristályosítási idő, illetve milyen széntípust használtam, különböző tulajdonságú TiO_2 -„C” kompozit anyag keletkezett. A kristályosítás fokát növelendő, utólagos kalcinálást is alkalmaztam, amelynek részletesebb vizsgálata a kristályszerkezet átalakulásába engedett betekintést. Következő lépésnél a kristályossági fok növelése céljából kalcináltam a katalizátorokat, ezzel sajátos struktúrákat állítottam elő a kristályok felszínén és belsejében, amelyek az átkristályosodás hatására keletkeztek. Ezek az anyagok a fotokatalitikus aktivitás vizsgálata során jelentősebb aktivitást képviseltek, mint a nem-kalcinált katalizátorok. A kompozitok fotokatalitikus aktivitását fenol és rodamin B modellvegyületen végeztem, az előbbi felszín alatti vizeink gyakori szennyezőanyag típusa, utóbbi pedig egy széles körben alkalmazott festékmolekula.

A fotokatalitikus hatékonyság növelésének egyik módja tehát az egyedi kristályok alakjának szabályozása, amely az aktív kristályoldal „növesztését” is magába foglalja. A másik lehetőség, amikor az egyedi, nanoméretű kristályokból felépülő nagyobb, hierarchikus rendszer (azaz polikristályos részecskék összekapcsolódása), aggregátum alakjának szabályozására összpontosítunk. Összehasonlítottuk a kétféle megközelítési módszerrel előállított fotokatalizátorokat és kimutattuk, hogy mindkét módszer alkalmas fotokatalizátor előállítására, illetve mindkét megközelítésnek vannak előnyei, illetve korlátai is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szennyezőanyagok átalakítása - heterogén fotokatalízis

Napjainkban a fogyasztói társadalom és az egyre növekvő lakosság igényeinek ellátása igazi kihívást jelent. Az egyre fokozódó emberi tevékenység következtében vízkészleteink és a levegő szennyezettsége jelentős környezeti terhelést jelent, amely nem feltétlenül a keletkezési helyénél okoz gondot. Mivel a környezetünk (különböző szférái) sokféle és változó mennyiségű anyagot tartalmaz, ezért az ott lejátszódó fotokémiai folyamatok igen összetettek.

Mindez arra ösztönzi a kutatókat, hogy fenntartható, hatékony módszereket dolgozzanak ki vizeink és a levegő tisztaságának megóvására. Azon technológiai megoldások, amelyek megújuló energiaforrásokat (napfény, víz, szél) alkalmaznak, nemcsak költséghatékonyak, de ökológiai megfontolásból is előnyösek, mivel működésükkel nem terhelik tovább környezetünket. A környezeti kémia körén belül a környezeti fotokémia foglalkozik a napenergia által közvetlenül (fotoszintézis) vagy közvetve kiváltott folyamatokkal, amelyek a természeti környezetben játszódnak le, az ott előforduló vegyületek részvételével.

A földi élet kialakulásában és elterjedésében szerepet játszó napsugárzás az egyik kimeríthetetlennek tűnő energiaforrás, amelyet nem használunk ki eléggé. Az utóbbi évtizedekben egyre nagyobb figyelmet fordítanak világszerte a napenergia kémiai energiává történő átalakítására, hiszen használata kevés káros anyag kibocsátással jár, viszont korlátlanul rendelkezésünkre áll. A napenergia hasznosításának egyik módja a heterogén fotokatalízis, amely hatékony módszer a környezetbe jutó káros anyagok csökkentésére is. 1972-ben Fujisima és Honda [1] publikáltak olyan vízbontási reakciót, amelynél a fény energiáját használták fel és a reakció félvezető segítségével ($\text{TiO}_2 + 2 h\nu \rightarrow 2 e^- + 2 h^+$) játszódtott le fotokémiai cellában ($2p^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+$ - a TiO_2 elektródon, illetve $2 e^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$ - a Pt elektródon). Ezek az eredmények új utat nyitottak a napenergia hasznosításában és azóta számos káros anyag lebontását (átalakítását) célzó kutatás látott napvilágot a heterogén fotokatalízis témakörében, amely mára az egyik legintenzívebben kutatott tudományos terület. Napjaink egyik jelentős környezeti problémája az egyre növekvő energiafogyasztás megoldása, valamint a tiszta (ivó) víz kérdése. Természetes vízkészletünket különböző ipari (pl. festékek [2]), mezőgazdasági (növényvédőszer [3], állatoknak adott gyógyszerek [4]) termelés útján, illetve más antropogén forrásból (fogamzásgátló szerek, antibiotikumok [5]) származó

kezeletlen szennyvíz terheli, amely a hidroszférát és így a bioszférát károsan befolyásolja. Ezeknek a vegyületeknek egy része hatékonyan eltávolítható hagyományos fizikai, illetve biológiai szennyvíztisztítási eljárásokkal, például olyan mikroorganizmusokkal, amelyek környezeti hőmérsékleten, esetenként a vízben „égetnek el” oxigén aktiválásával az alacsony koncentrációban levő szennyezőket. Azonban vannak olyan anyagok, amelyek megmérgezik a lebontó mikroorganizmusokat, valamint bizonyos esetekben olyan nagytisztaságú víz előállítása szükséges, amelyet nem tudunk a hagyományos módszerekkel elérni. Erre kínál hatékony alternatívát a heterogén fotokatalízis. Ennek során az átalakuláshoz szükséges energiát a fény szolgáltatja, azaz megfelelő hullámhosszúságú / energiájú fény aktiválja a katalizátort, amit a reakció után változatlan formában kapunk vissza. A folyamat heterogén, mert a reakció során a katalizátor és az átalakítandó anyag eltérő fázisban van: folyadék/szilárd vagy gáz/szilárd [6], illetve ezek kombinációja.

Az ilyen típusú rendszerekben a katalizátor olyan félvezető, amelyet bizonyos hullámhosszúságú fénnel megvilágítva, a vegyértéksávjából elektron (e^-) lép a vezetési sávjába, egy pozitív töltésű ún. „hibahelyet” vagy más néven lyukat hagyva maga után (h^+). Ennek feltétele, hogy a félvezető vegyérték-, és vezetési sávja közti energiaszint-különbség (tiltottsáv – szélesség) kisebb legyen, mint a besugárzó fény energiája. Ha a katalizátor érintkezik olyan anyaggal, amely a vezetési sávból elvezeti (e^- - akceptor) és a vegyértéksávba leadja (e^- - donor) az elektront, akkor ez a folyamat kémiai reakciók sorozatát indíthatja el. Az alábbi ábra ezt a folyamatot szemlélteti (1. ábra).

1. ábra, A heterogén fotokatalízist indító folyamat sematikus ábrája

A fotokatalizátorokkal szemben általános követelmény, hogy legyenek fotostabilak, a megvilágítás degradációs hatásának/ fotokorrózióinak ellenállóak; továbbá nagy mennyiségben és olcsón előállíthatónak, kémiaiilag és biológiaiilag inertnek kell lenniük.

2.2. Félvezető anyagok

Félvezetőket az elektronikai iparban már több mint 50 éve használnak, pl. diódákban (2-rétegű félvezető), tranzistorokban (3-rétegű félvezető), LED-ekben (light emitting diode: fénykibocsátó dióda), chip-ekben, napelemekben stb¹. Makroszkopikus félvezetőkben az atomok energiaszintjei felhasadnak és ez az egyéni diszkrét szintek energiasávokká történő kiszélesedéséhez vezet. Az elektronsáv-szerkezeten belül azokat a helyeket, ahol az elektronok számára megengedett energiaértékek folytonosak: vegyérték- vagy vezetési sávoknak nevezzük. Ezek között található a tiltott sáv, amelyhez tartozó energiaértékeket (félvezetők v. szigetelőknél) nem vehetik fel az elektronok. A külső sáv egyáltalán nem, vagy csak részben betöltött, az ide tartozó elektronok vehetnek részt az áramvezetésben, ez tehát a vezetési sáv. A szigetelők nem, a félvezetők szobahőmérsékleten gyengén vagy egyáltalán nem vezetnek áramot, ugyanis vannak olyan elektronok, amelyek szobahőmérsékleten már rendelkeznek akkora termikus energiával, hogy átlépjenek a vezetési sávba. Az üres vezetési sáv és a betöltött vegyértéksáv közötti tiltott sáv szélessége szigetelő anyagok esetén általában 5 eV-nál nagyobb, félvezetőknél ennél kisebb (2. ábra). A félvezetők vezetőképessége jelentősen nőhet (ellenállása csökken), ha a kristályt kismértékben szennyezik (adalékolják) olyan anyaggal, amelynek egyel több, vagy kevesebb vegyértékelektronja van, mint a félvezetőnek. N-típusú félvezetőről van szó, amennyiben a többségi töltéshordozó az e^- (donor adalékolás), ill. p-típusú a félvezető, ha a töltéshordozó a lyuk (akceptor adalékolás). A sávmodellben a donor által szolgáltatott elektronok energiaszintje közvetlenül a kristályos anyag vezetési sávja alatt helyezkedik el. Az elektronok már szobahőmérsékleten annyi energiát nyernek, hogy átkerülnek a vezetési sávba.

2. ábra, Vezető, félvezető, szigetelő anyagok tiltott sáv szélességének ábrázolása²

¹ https://www.mozaweb.hu/Lecke-FIZ-Fizika_10-2_4_Felvezeto_eszkozok-99793 (2016.03.16)

² <http://vili.pmmf.hu/jegyzet/villtan/13.html> (2016.03.16)

Vannak olyan anyagok, melyek tiszta állapotukban is félvezetők: Ge (0,7 eV), Si (1,1 eV), illetve ismerünk szilárd-oldat típusúakat: GaAs, InSb, SiC, PbTe; vegyületek közül példa erre a TiO_2 , Cu_2O , PbS , SnO_2 , SiO_2 , WO_3 [7-9].

2.3. Titán-dioxid

Számos kutatócsoport figyelmét keltette fel a titán-dioxid, mint környezetbarát, hatékony megoldást jelentő, a vízben levő szerves szennyezőanyagok (festékek [10]; fenol és származékai [11-12]; peszticidek [13-14], antibiotikumok [15-19]) eltávolítására alkalmas, stabil, nagy mennyiségben és viszonylag olcsón előállítható fotokatalizátor. Számos kutatás irányul a titán-dioxid tulajdonságainak feltérképezésére és a benne rejlő lehetőségek mind teljesebb kihasználására. Széleskörűen használt víz- és levegőtisztításnál [20], napelemeknél [21], szenzoroknál, optoelektronikai eszközöknél [22], illetve hordozóként, pl. különböző vékony rétegek (fém/félvezető) [23], valamint Au-Rh nanoklaszterek (kétfémes katalizátorok) előállításánál [24] is. Ez a félvezető tulajdonságú szervesetlen oxid, Földünk kilencedik leggyakoribb elemének vegyülete. A titán (Ti) a földkéreg 0,63 %-át adó átmenetifém (nevét a mitológiából ismert Titánokról kapta). A titán oxidációs száma a vegyületeiben leggyakrabban +4, ritkábban +2, +3. A +2-es oxidációs számú titánt tartalmazó titánvegyületek ionosak, a magasabb oxidációs állapotú titánvegyületek többnyire kovalens vegyületek. Jelentősebb ásványai az ilmenit (FeTiO_3) és a rutil (TiO_2). Leggyakoribb vegyülete a titán (IV)-oxid (titán-dioxid) fehér színű, vízben oldhatatlan, atomrácsos jellegű szilárd vegyület. Savakkal, lúgokkal szemben ellenálló, a tömény kénsav oldja.

A TiO_2 -nak szobahőmérsékleten három kristálymódosulata ismert: az *anatáz*, a *rutil* és a *brookit*, melyek mind hatos koordinációjú titánt tartalmaznak. A természetben és a kereskedelmi termékek között a leggyakoribb forma a rutil. Mióta az ólom-oxid (ólomfehér: $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$) egészségkárosító hatására fény derült, a titán-dioxid a legelterjedtebben alkalmazott fehér pigment, erős fényszórásának és magas törésmutatójának ($n = 2,4$), valamint nagy stabilitásának köszönhetően. Használják festékekben, különböző bevonatokban, műanyagokban, élelmiszerekben (E171), fogkrémekben, kozmetikai és bőrápoló termékekben, valamint naptejekben (mint fizikai fényvédő filter). Cementhez, festékekhez keverve vagy felületükön bevonatot képezve sterilizáló (baktériumölő) hatással rendelkezik [25-26]. Épületek védőfestékeként alkalmazva jelentősen csökkentheti a levegő szennyezettségét (pl. illékony szerves vegyületek: Volatile Organic Compounds: VOC; nitrogén-oxidok: NO_x

lebontása). Továbbá felhasználható szenzorok készítésére [27], illetve egyes technológiákban TiO_2 nanorészecskéket alkalmaznak ivóvíz-, és szennyvíztisztításban is [28].

2.3.1. A TiO_2 emberre gyakorolt hatása

A TiO_2 (főként az ultrafinom) részecskék belégzése alveoláris (tüdő-hólyagocska) gyulladást okozhat, amely következményes fibrózissal járhat együtt (ennek során a szerv saját szövetállománya elpusztul, a helyét érszegény kötőszövet veszi át). A vegyület bőrgyógyászati jelentőségét az adja, hogy a TiO_2 fizikai fotoprotektív tulajdonsága miatt fényvédőkben használatos, emellett különféle egyéb kozmetikumok alkotórésze. A bőr legkülső rétege hatásos védelmet nyújt az ilyen részecskék ellen, viszont amennyiben sérült, napégett hámmal rendelkező bőrön alkalmazzák, a fotokatalitikus hatás az „élő sejtek” környezetében jelentkezik és a bőrben található különböző sejteket károsíthatja [29].

Ennek ellenére a széleskörű alkalmazása nem jelent túl nagy kockázatot, ugyanis Az (EC) 1272/2008 sz. rendelete szerint nem minősül veszélyes anyagnak.

2.3.2. TiO_2 a fotokatalízisben

Fotokatalízis során tehát a megfelelő energiájú (hullámhosszúságú) fénnel megvilágított félvezető vegyértéksávjából e^- lép a vezetési sávba, és egy pozitív töltésű, úgynevezett lyukat (h^+) hagy hátra, ezek a töltéshordozók pedig további (oxidációs-redukciós) reakciókat válthatnak ki. Az e^- -ok egy elektron akceptorral (pl. oldott O_2) lépnek kölcsönhatásba és azt közvetlenül redukálják; ugyanekkor a lyukak közvetlenül oxidálják (e^- -t vonnak el) a felszínre adszorbeálódott szennyezőanyagot. A reakciók kritikus tényezője, hogy versenyképesnek kell lenniük a töltések (e^-/h^+) rekombinációjával. Ezek az egymástól nem független folyamatok során, a szennyezőanyagtól - különböző köztitermékeken keresztül - eljuthatunk a szervesetlen végtermékekhez (CO_2 , víz, szervesetlen sók) [30]. Egyes, kísérletben bevált módszereket már a gyakorlatban is alkalmaznak. Ezek közé tartozik a mikropórusos szerkezetű TiO_2 film [31], TiO_2 tartalmú papír, öntisztító, TiO_2 bevonatú lámpabúra vagy öntisztító festékek használata. Az illékony szerves vegyületek, az úgynevezett „VOC”-k eltávolítására is használnak TiO_2 alapú fotokatalizátorokat [32-33].

Amint már említettem, a TiO_2 [34] gerjesztéséhez (ezzel a fotokatalitikus reakciók végbemeneteléhez) a vegyérték-, és a vezetési sáv közötti tiltott sáv energiájával azonos, vagy annál nagyobb energiájú fotonokra van szükség. Az anatóz tiltott sáv szélessége 3,2 eV (387

nm), míg a rutilé 3,02 eV (410 nm) [35]. A titán-dioxid n-típusú félvezető, mert az áramot az elektronok vezetik, ellenben a p-típusú félvezetőkkel, ahol az ún. lyukak. A 3. ábrán látható a Föld felszínét érő napfény spektrális összetétele, amelyenél látható, hogy az UV komponens csak 5 %, míg a látható fény hullámhossztartománya 40 % (400-800 nm).

3. ábra, A földfelszín elérő napfény spektrális összetétele

Sok kísérlet van arra vonatkozólag, hogy a TiO_2 -ot alkalmassá tegyék a látható fény általi aktiválásra, pl. a kristályszerkezet módosításával, vagy felületére nemesfém (Au, Pt) [37] nanorészecskék leválasztásával. Ez utóbbiak további kedvező hatása, hogy képesek a töltések csapdázására, így csökkentve az elektron-lyuk rekombinációnak mértékét (ezáltal növelve a szennyezőanyagok átalakításának hatékonyságát is). Az egyes módosulatok fotoaktivitásbeli különbsége a felületi hidroxilcsoportok eltérő számára [38], illetve a különböző O_2 -adszorpciók képességére [39-41] vezethető vissza. A gerjesztéskor létrejövő elektronok és pozitív töltésű lyukak rekombinálódhatnak ($e^- + h^+ \rightarrow h\nu$), vagy Ti^{3+} centrumokat hoznak létre [39].

A gerjesztést követően lejátszódó oxidációs-redukciós folyamatok feltételei:

1. a félvezető vegyértéksáv potenciáljának pozitívabbnak kell lenni az akceptor vezetési sáv potenciáljánál, a félvezető vezetési sáv potenciáljának pedig negatívabbnak kell lenni a redoxirendszer donor szintje potenciáljánál;
2. a redoxi-folyamatok töltésátviteli sebessége legalább olyan gyors legyen, mint az e^-/h^+ pár rekombinációjának sebessége. A töltéshordozók mindkét tagja reakcióba lép, így a gátoltabb folyamat lesz a sebesség meghatározó lépés.

A TiO₂ gerjesztése (vizes közegben, UV-sugárzás által):

(vez.s: vezetési sáv; vegy.s: vegyérték sáv)

O₂ jelenlétében (a TiO₂-dal érintkezésben) a fotogenerált elektron az oxigén molekulát redukálja, szuperoxid-gyökiont eredményezve (4. ábra):

amely vízmolekulával elreagálva hidroxilgyök képződését eredményezi:

A folyamat nem tisztázott teljesen, kutatócsoportunk korábbi eredményei alapján azt feltételezzük, hogy a hidroxilgyök keletkezése a szuperoxid gyökion és víz reakciójával valósul meg [25].

4. ábra, Lehetséges folyamatok a gerjesztett TiO₂ felületén

A keletkező „lyukak” felhasználódhatnak vízmolekulák vagy hidroxid-ionok jelenlétében:

A TiO₂ felületén adszorbeálódott szerves anyag (S) redoxi sajátosságaitól függően mind az elektronnal, mind a lyukkal reagálhat, közvetlen töltésvitellel:

Ezek a gyökök további reakciókban vesznek részt, amelyek során a szerves anyag (szennyező) lebomlik. Az említett reakciók egy egyszerűbb képet adnak a töltéshordozók ki-, és átalakulásáról, ennél természetesen többféle reakcióút létezik; pl. a TiO_2 esetében a vízmolekula adszorbeálódhat, illetve disszociatív adszorpcióval is megkötődhet a TiO_2 felületén, attól függően, hogy melyik kristályoldallal van szó [42].

Előfordulhat olyan eset, amikor a beeső foton abszorpciója és az indukált redoxireakció nem ugyanazon a részecskén megy végbe. A töltéshordozók ugyanis (ha nem rekombinálnak) képesek részecskéről részecskére vándorolni akkor, ha a részecskék között közvetlen fizikai kapcsolat van, illetve azonos kristályorientációval rendelkeznek. Ez a jelenség az antenna-hatás [43], amely jól megfigyelhető keverék katalizátorok (pl. $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$) esetében [44].

2.3.3. A TiO_2 előállítása

Kristályos TiO_2 előállítására több módszer is alkalmas, mint a szol-gél eljárás vagy éppen a hidrotermális kristályosítás. A szol-gél eljárás során a (1-500 nm átmérőjű) részecskéket prekursorból folyadék közegben állítjuk elő. Ennek egyik legelterjedtebb változata, amikor nemvizes (alkoholos) közegben hidrolizáltatjuk el a szerves titán-vegyületet (alkoxid), majd a kapott gél kavitációit kitöltő oldószert (szuperkritikus állapotban lévő folyadékkal, pl. CO_2) eltávolítjuk.

A részecskék keletkezésének folyamata minden esetben két mozzanatból áll, amely akár párhuzamosan is végbemehet: a prekursor molekulák hidrolízise következik be, illetve a nanoméretű részecskék kondenzációs lépések során alakulnak ki. Az eljárás során gondot jelenthet a fotokatalitikus alkalmazás szempontjából, ha a leválasztott titán-dioxid amorf szerkezetű. Ennek kiküszöbölése végett szárítási és hőkezelési eljárásokat alkalmazva jutunk a szilárd (por) kristályos részecskékhez [45].

A hidrotermális kristályosítás az utóbbi évtizedekben elterjedt módszerré vált, mivel nemcsak egyedi nanorészecskék, hanem nanokompozitok előállítására is alkalmas. A reakció szintén a folyadékfázisú prekursorból indul, vizes közegben (hidrotermális) vagy más oldószerben (szolvotermális), 1 atm-nál nagyobb nyomáson és 25 °C-nál magasabb hőmérsékleten [46-48] játszódik le.

A TiO_2 tulajdonságai nagymértékben függenek a kristály szerkezetétől [49], a részecskék méretétől és alakjától [50]. Többféle módosulata közül általában a rutil a termodinamikailag stabilabb [50], de a 14 nm alatti részecskemérettel rendelkező anatáznak is hasonló stabilitást

tulajdonítanak [51]. Az anatóz módosulat a gyakrabban használt, ennek hátránya viszont, hogy csak az UV tartományból képes hasznosítani a fényt [52].

Mivel a kristály morfológiája, szerkezete meghatározza a TiO_2 fotokatalitikus tulajdonságait, számos kutatás irányult a TiO_2 kristályszerkezetének, illetve a felszínének a módosításra például fémekkel [53-56], illetve nemfémekkel [57-59] történő adalékolás.

2.3.4. A TiO_2 kristályoldalainak fotokatalitikus aktivitásban játszott szerepe

A TiO_2 módosulatai közül az anatóz fázis a legjelentősebb, amelynek számos energetikai és környezetvédelmi alkalmazása van [1, 60-61]. A kristályoldalak tulajdonságainak ismerete igen fontos, mivel a felszíni atomok elrendeződése, koordinációja meghatározza:

- a reaktánsmolekulák adszorpcióját,
- a fotoaktivált elektronok és a reaktáns / szubsztrát közötti elektronátmenetet,
- a keletkező termékmolekula deszorpcióját a felületről [62].

Az anatóz szerkezetének hatékony kiaknázása érdekében érdemes megvizsgálnunk kialakulását, módosításának lehetőségeit, ugyanis az egyes kristályoldalak eltérő tulajdonságaik miatt különböző reaktivitással rendelkeznek. Az egykristályos nanoszerkezetek alakja árulkodik az őt alkotó anyag kristályrácsáról. Általában a természetes anatóz TiO_2 kristályt tipikusan $\{101\}$, $\{100\}$, $\{010\}$ és $\{001\}$ kristályoldalak határolják.

A kristálytani síkok indexeinek jelölése a következő: $(h\ k\ l)$ az adott sík, $\{h\ k\ l\}$ pedig a síkcsalád jelölése, $[h\ k\ l]$ adott irányt, $\langle h\ k\ l \rangle$ pedig iránycsaládot jelöl. Ennek alapján a TiO_2 -nál a lapcsalád jelölése: $\{\}$ -lel történik, a konkrét oldalt $()$ -lel jelöljük. Elméleti számítások alapján ezek közül a $\{001\}$ Miller-indexűt tartják a legreaktívabbnak [47, 63].

A legtöbb anatóz TiO_2 kristályban a termodinamikailag stabilabb $\{101\}$ Miller-indexű oldal fordul elő túlnyomórészt ($> 94\%$), amely a jól ismert négyzetes dipiramis szerkezetet eredményezi [64-66] (5. c ábra).

5. ábra, (a) TiO_2 csonka, tetragonális bipiramis [67], (b)³, geometriai modell, (c) természetes anatáz kristály (101)-es oldalakkal⁴

Általánosan elmondható, hogy a kristályok felszínének szerkezete és felületi energiája a kristály orientációjának megfelelően változik. Emiatt az egyedi kristályok reaktivitása, illetve más fizikai-kémiai tulajdonságai is a kristály alakjától függenek, amelyet meghatároz az uralkodó/legnagyobb mennyiségben jelenlevő/ kristályoldal. Egy kristály alakját döntően a kristályt alkotó kristálylapokhoz kapcsolódó relatív fajlagos felületi energiája határozza meg. Egyensúlyi rendszerben a Wulff-szabály teljesül, azaz a kristálylapok úgy növekednek, hogy a felületi többletenergiájuk minimális legyen [68]. A folyamat hátránya, hogy a nagyobb felületi energiájú (és potenciálisan aktívabb a fotokatalitikus folyamatokban) kristályoldal mérete a kristályosodás előrehaladtával gyorsan csökken. Ennek oka, hogy a kristálygenézis folyamán a nagyobb energiájú kristálylap gyorsabban növekszik, ami által távolabb kerül a kristály centrumától és területe kisebb lesz. A nanokristály alakját meghatározza a kristálylapok relatív növekedési sebessége, így a kristály alakja a növekedés kinetikájára utalhat, hiszen a gyorsan növekvő kristálysíkok eltűnnek és a lassan növekvők maradnak vissza [69]. Ez anatáz esetében a csonka, tetragonális bipiramisként valósul meg, nyolc egyenlő szárú trapéz alakú lapokkal {101}, valamint alul-felül két négyzetlappal {001} határolva (5. ábra), amely alak a természetben is megtalálható [70-71].

A TiO_2 fotokatalitikus aktivitása nemcsak a felszíni atomok szerkezetétől/elhelyezkedésétől, hanem a méret, alak, kristályosság és a reaktív kristályoldalak százalékos arányától függenek [67, 72-73]. A jelenlegi adatok alapján az átlagos felületi energia sorrendje a következő: $0,90 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ a {001}-es oldalnál, $> 0,53 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ az {100} illetve, $> 0,44 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ az {101} oldalnál [67,

³ <http://underthescopeminerals.tumblr.com/post/93232367683/anatase-by-gianfranco-ciccolini> (2016.03.16)

⁴ <http://inlovewithgeosciences.tumblr.com/post/2168070158/anatase-tio2-locality-france> (2016.03.16)

72]. Ezzel összhangban van a Xu és munkatársai által számolt CO₂ molekula adszorpciós energia sorrendje: 1,820 eV a {001}-es, 0,311 eV az {100}-es és 0,224 eV az {101}-es oldalon. Kísérleteik során kocka alakú anatáz egykristályt vizsgáltak (6. ábra).

6. ábra, Kocka alakú TiO₂ anatáz egykristály⁵

Megállapításuk szerint, bár a CO₂ preferáltan a {001}-es oldalon adszorbeálódik, fotoredukciós reakciója (a CO₂-nak) az {100} és az {101} oldalakon történik [74]. Tehát egy reakció végbemenetele egy adott kristályoldalon nemcsak az átlagos felületi energiájától, hanem annak oxidatív/reduktív és adszorpciós tulajdonságaitól is függ. Az egész rendszerre (sok kis kristály együtt) vetítve pedig a katalitikus tulajdonságot meghatározza a reaktívabb oldalak méretbeli aránya (főlénye) a többihez képest.

Mivel a nagy reaktivitású oldalak várhatóan növelik a fajlagos felületre vonatkoztatott fotokatalitikus aktivitást, ezért számos kutató nagy erőfeszítést tesz, hogy olyan TiO₂-ot állítson elő, amely nagyrészt {001} Miller indexű lapokból áll [73, 75-79].

A TiO₂ kristályok aktivitása a kristály oldalainak függvénye is. Jiang és munkatársai vizsgálataik során például azt tapasztalták, hogy a nagy reaktivitású oldalak arányának emelése a kristályban jelentős „paramétere” a katalitikus aktivitás növelésének. Ők maguk úgynevezett magas indexű oldallal (105) rendelkező TiO₂ anatáz kristályokat állítottak elő (TiCl₄-ot használva prekursorként) [80]. A kapott kristályokat Pt-val adagolva jelentős mennyiségű H₂ fejlődést tapasztaltak az (105) kristályoldalnak köszönhetően. A fotokatalitikus aktivitás növelésének céljából szükséges lenne növelni a már ismert nagy reaktivitású felszín arányát, vagy új, kedvező tulajdonságú felületet kell előállítanunk.

Gyakran alkalmazott módszer a kristály alakjának oly módon történő szabályozása, amikor kristályoldalra specifikusan adszorbeálódó anyagféleséget alkalmazunk. Ennek a szerepe abban nyilvánul meg, hogy adott kristályoldalt stabilizál a kristály növekedése során (angol

⁵ <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/CC/c5cc01087j#!divAbstract> (2016.03.16)

kifejezése: „capping agent” [81]) [82]. A megkötődő részecske pedig hatással van a kristályoldal relatív stabilitására, vagy a különböző irányokba történő növekedés mértékére. Ezek a különböző kristály-felszínek szabad energiájának megváltoztatásával, azok növekedési sebességét is meghatározzák. Ezeket a tényezőket egyedi módon határozza meg az adszorbeálódó anyagféleség anyagi minősége és koncentrációja. Ezt a megközelítést publikálták Yang és munkatársai a Nature-ben, 2008-ban közölt cikkükben, ahol a kialakuló kristályoldalra preferáltan kötődő anyagként HF-ot alkalmaztak, így érve el azt, hogy az adott kristályoldal $\{001\}$ egy kitüntetett síkban növekedett tovább [72]. Ezzel a módszerrel körülbelül 1 μm -es oldalhosszúságú kristályokat kaptak, amely sokkal kiterjedtebb, mint általában az anatáz esetén. Ennél a HF, pontosabban a F^- -ion, mint a kristályosodást szabályozó reagens volt tehát jelen, hiányában nem tapasztaltak kristályoldal növekedést kontrolláló hatást (gömb alakú TiO_2 keletkezett). A HF-nak két fontos szerepet tulajdonítottak: egyrészt a Ti-prekurzor hidrolízisét lassítja, másrészt csökkenti a felületi energiát. Ez utóbbi azt eredményezi, hogy a F^- ion a $\{001\}$ oldalra kötődik, így a kristály izotropikusan, vagyis a $\langle 010 \rangle$ és az $\langle 100 \rangle$ irányba azonos relatív sebességgel növekszik [83].

Mivel az épülő $\{001\}$ -es oldalon oxigén hiány van, így ott hiányzik a Ti koordinációs szférájának egy része, itt a Ti +3 oxidációs számú. Ezzel alakít kötést a F^- -ion, ($\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$ [84]), így stabilizálva azt a kristályoldalt, amely tehát nem tud tovább építkezni a rá merőleges irányba, csak a kitüntetett/stabilizált (001)-es oldalon, ezt szemlélteti a 7. ábra.

7. ábra, Az anatáz kristály növekedésének iránya F^- ion jelenlétében

Az $\{101\}$ és $\{001\}$ oldalak közös jellemzője, hogy oxigénhiányosnak találták a felszín alatt [85-86]. Továbbá, a $\{001\}$ oldal több, ligandumhiányos (alacsonyabb koordinációjú) Ti-atommal rendelkezik, ami összefüggésben van azzal, hogy bizonyos reaktánsok disszociatív adszorpciója esetén, mint pl. a víz, metanol, hangyasav (poláros oldószereknel) [64, 66, 87-89] nagyobb reaktivitású, mint az $\{101\}$ oldal.

Redukált TiO_2 esetén (TiO_{2-x}) [90], amelyek tartalmaznak Ti^{3+} -ot vagy oxigén hiányosak, a látható fény abszorpcióját állapították meg [91-92]. Ilyen, redukált TiO_2 előállításnak többféle módja ismert, például vákuumban történő hevítés [93], gázban történő redukció [94] lézeres besugárzás [95], illetve a nagy energiájú részecskékkel, például elektronokkal történő „bombázás” [96]. Ugyanakkor nagy kihívást jelent a redukált TiO_2 -nál a felszíni oxigénhiány (oxigén hibahelyek) stabilitása, mert a levegő O_2 tartalma könnyen oxidálhatja a Ti^{3+} -ot [97].

A Ti^{3+} centrumok megléte gyakran jelenti az oxigén hibahelyek jelenlétét is, amely a fotokatalitikus hatékonyságot növelni tudja [98-99]. A fotokatalizátorok felületén levő nagy Ti^{3+} koncentráció jelentősége pedig, hogy reaktív gyökök kialakulásához vezet (mert a Ti^{3+} centrum reagálni tud az oldatban levő O_2 -nel). Ilyen reaktív gyökök pl. a O_2^- , $\text{HO}_2^\bullet$ és a $\text{OH}^\bullet$ [99], amelyek közvetlenül felelősek a szerves szennyezőanyagok bontásáért.

Jelenleg több kutatócsoport arra összpontosít, hogy a reaktív, $\{001\}$ indexű kristályoldalt nagy arányban tartalmazó anatáz kristályt állítsanak elő, pl. F^- -ion tartalmú vegyületeket (pl. HF) használva a kristályszerkezetet szabályzó ágensként [72]. Emellett más F^- forrásokat is alkalmaztak: 1-butil-3-metil-imidazolium-tetrafluoroborát [100], ammónium-bifluorid (NH_4HF_2) [77], ammónium-fluorid [101] és a titán-tetrafluorid [102]. Mivel a HF erősen maró hatású, toxikus és korrozív, ezért pl. Chang és munkatársai F^- -ion mentes előállítási módszert alkalmaztak, amellyel nagyobb arányban kaptak $\{001\}$ -es oldalú, mikrométeres anatáz részecskéket [63].

Az oldalak arányának változtatása hatással van a kristály egészének oxidációs-redukációs képességére, ami a tiltotsáv-szélesség változását is okozza. Az anatáz kristály UV-Vis fényelnyelési spektruma 72 % $\{101\}$ -es indexű oldal jelenlétében eltolódást mutat az alacsonyabb hullámhossz irányba (blue shift) ahhoz képest, ha 72 % $\{001\}$ -es indexű oldal van jelen [103]. Ebből azt feltételezték, hogy az $\{101\}$ oldálnak nagyobb a tiltott sáv szélessége. További vizsgálatok azonban azt igazolták, hogy az $\{101\}$ oldálnak ugyanott van a vegyértéksáv maximum energiája, mint a $\{001\}$ oldálnak, de kicsit magasabban van a vezetési sávjának minimuma. Ez azt jelenti, hogy az $\{101\}$ oldal tiltotsáv-szélessége nagyobb lesz [103-104], amint ez látható a következő ábrán (8. ábra). Ez a sáv szélesség-különbség az atomok koordinációjával együtt bizonyosan befolyásolja a kristály fotokatalitikus tulajdonságait. Tehát, vélhetően a különböző kristályoldalak ($\{101\}$, $\{001\}$) optimális aránya a kulcsa a töltések hatékony szeparációjának [105].

8. ábra, Az anatáz {001} és az {101}-es indexű kristályoldalainak tiltottsáv-szélessége

Az egyes oldalakon adszorbeálódó molekuláknál a megkötődés eltérő lehet, pl. víz, metanol és hangyasav esetén az {101} lapon anatáz esetén az adszorpció disszociáció nélkül történik [106]. Más kutatócsoport arról számolt be, hogy a {001}-es indexű lapon adszorbeált vízmolekula részleges disszociációja következett be a felszínnel közvetlen érintkezésbe kerülő vízrétegnél [107-108]. Ezt állapították meg mások is, akik szerint az {100} és {101} oldalak vízmolekulákat, míg az {110} és {001} oldalak disszociált vizet kötnek meg: „OH-csoport párokat” hozva létre [42].

Figyelembe véve, hogy a disszociált vízmolekulák elősegíthetik a fotogenerált töltések vándorlását, azt várjuk, hogy a {001} oldal sokkal hatékonyabb legyen, mint az {101} indexű oldal [47]. A hidroxilgyökök ($\text{OH}^\bullet$) koncentrációját a felületegységre vonatkoztatva azt kapjuk, hogy a TiO_2 kristály lapok fotokatalitikus hatékonysága több, mint ötször nagyobb, mint bizonyult a Degussa P25 -nél, amely csak 5 % {001}-es oldalt tartalmaz. Tehát a TiO_2 F^- -nélküli nanolapok kiemelkedő fotokatalitikus aktivitásuk, mert jelentős mértékben termelik a $\text{OH}^\bullet$ gyököket, amely egyértelműen a telítetlen koordinációs szférájú Ti-atomok jelenlétére enged következtetni, melyek a {001}-es oldalon találhatók és felelősek a hatékonyabb fotokatalitikus aktivitásért az anatáz TiO_2 egyedi kristály nanolapok esetében. Mások vízbontási reakció esetén figyeltek meg aktivitásnövekedést TiO_2 mikro-/nanolapok esetén a {001}-es oldalakon, amelynél a kristályokat különböző Ti-prekursorból állították elő HF jelenlétében, hidrotermális körülmények között [103]. Az említett anyagok alkalmazásával a fotooxidációs készség, a hidroxilgyök termelése, illetve a szerves szennyezők lebontása megnövekedett a {001}-es oldal jelenlétében [100, 109].

A reaktánsmolekulák disszociatív adszorpciója a {001} oldalon úgy látszik, hogy csökkenti az aktiválási energiát és molekuláris szinten befolyásolja a reakciómechanizmust a fotokatalitikus folyamatoknál. Továbbá, a disszociált molekulák hatékonyabban tudnak reagálni a rövid

élettartamú hidroxil-gyökökkel a TiO_2 felületén, amelyek gyorsan átalakulnak katalitikusan inaktív, a felszínen kötött hidroxilcsoporttá.

Qi és munkatársai egyforma anatáz TiO_2 nanokockákat állítottak elő szolvotermális úton aktív $\{100\}$ és $\{001\}$ oldalakkal [110], amelyek élhosszúsága viszonylag széles mérettartományban (600-830 nm) szabályozható. Ehhez titán-tetraizopropoxidot hidrolizáltattak ecetsavas közegben, ahol a beépülő ionos komponens 1-butil-3-metilimidazol-tetrafluoroborát ($[\text{bmim}][\text{BF}_4]$) volt. Tapasztalataik szerint a TiO_2 „nanokockák” mérete, vastagsága és a kristályoldalak aránya könnyedén változtatható az előállítási paramétereinek változtatásával, ezek: a F^- ion „forrás” szerkezete, a víz és sav mennyisége (HAc). Fontos szabályszerűséget állapítottak meg: egyrészt a $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, mint F^- ion forrás stabilizálja a $\{001\}$ oldalt, másrészt a $[\text{bmim}]^+$ ionok hatékony ágensek az $\{100\}$ oldalak stabilizálására. Ezeknek az anatáz nanokristályoknak rendkívül nagy a kristályfázis stabilitása, ugyanis az anatáz fázis még 900 °C-on történő kalcinálás során is megmarad, ugyanakkor megnövekedett fotokatalitikus aktivitást tapasztaltak.

Mások ultravékony (001) kristályoldallal rendelkező TiO_2 nanolapokat állítottak elő, egylépéses, szolvotermális módszerrel [111]. A lapok hossza és szélessége 1,5-2 μm , amíg a vastagságuk 2-4 nm volt. Ezek az anatáz TiO_2 nanolapok kiváló fotokatalitikus hatást mutattak azofestékek (rodamin B, RhB) átalakításában. Ezen túlmenően Wu és kollégái kevesebb, mint 1 nm-es vastagságú TiO_2 lapokat állítottak elő úgy, hogy csökkentették a vastagságot a $\langle 001 \rangle$ -es irányban (z), ugyanakkor növelve a kétdimenziós oldalméretet a (001) síkban (x-y) [75]. Lou és kollégái szokatlan alakú, egyforma, $\{001\}$ -es oldalú TiO_2 -nanolapokból álló üreges gömböket szintetizáltak [112]. Ezek a különös alakú nanorészecskék nagy fajlagos felülettel rendelkeztek ($134,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), amelyek által nagy töltésviteli hatékonyság valósulhat meg. Ezt a tulajdonságot például kiváló teljesítményt nyújtó, gyorsan tölthető Li-ion akkumulátoroknál használhatjuk ki, a speciális kristálylapokból álló üreges gömb szerkezet eredményeként.

Ezek a tudományos áttörések csak az alacsony Miller-indexű $\{001\}$ vagy $\{100\}$ oldalak arányának növekedéséhez járulnak hozzá, amelyek az anatáz kristályoldalainál a Wulff modellben leírtak szerint alakulnak [113-114]. (Azaz: a kristályok úgy növekednek, hogy a kristály (összes) felületi többletenergiája minimális legyen. A nagyobb energiájú kristálylap gyorsabban növekszik, aminek következtében távolabb kerül a kristály centrumától és területe kisebb lesz. A kristálylapok egyensúlyi növekedésére Wulff a múlt század elején állította fel ezt a szabályt [114].)

Az anatózban található kristályoldalak között nem csak reaktivitásbeli különbség van, hanem abban is elkülönülnek, hogy az oxidációs, vagy a redukciós folyamatokat segítik-e elő. A következőkben ezeket tárgyalom.

Domináns {100} kristályoldallal rendelkező TiO₂ anatóz egykristály nanorudakat állított elő J. Li és D. Xu, titán/ alkáli-titán (NaOH jelenlétében) nanocsövek hidrotermális átalakításával [115]. Ebben az esetben a folyamatot a hidroxid-ionok befolyásolták, mert adszorbeálódtak az {100} oldalra, ezzel gátolva az x-y síkbeli (keresztirányú) növekedését, így a kristály hosszanti irányban (z-tengely mentén) fejlődött. Hua Xu és munkatársai viszont 95 % -ban {100} oldalú, nagyreaktivitású, ultravékony (2 nm) TiO₂ anatóz nanolapokat állítottak elő [116]. Az eddig publikációban megjelentek közül az {100} indexű oldal vonatkozásában ez az arány (95 %) a legmagasabb. Még fontosabb, hogy ezen eljárással készült TiO₂ lapokkal sikerült 5-ször nagyobb hatékonyságot elérni H₂ és CO₂ redukciójánál, mint a referenciaként használt köbös (kocka) TiO₂ esetében, amelynél ez az arány 53 % volt a {100} oldalra vonatkozóan. A TiO₂ nanolapok esetében mind a kitüntetett {100} oldal nagyobb aránya, mind a nagyobb fajlagos felület több aktív helyet jelent, ahol a fotokatalitikus reakció bekövetkezhet. A különböző oldalak meghatározott aránya pozitív hatású a fotogenerált elektronok és lyukak elkülönülésének tekintetében, azaz lehetővé teszi a töltések szeparációját az anatóz TiO₂ alapú anyagoknál. Ismert, ugyanis, hogy a (001)-es oldal oxidáló, az (100) és (101)-es pedig redukáló tulajdonságú [74, 117], amelyet a 9. ábrán szemléltettem.

9. ábra, Az anatóz {001}, {101} és {100} oldalai oxidációs/redukciós tulajdonságainak sematikus ábrázolása

Ezt igazolták Matsumura és munkatársai, akik Pt és PbO₂ szelektív leválasztását végezték el anatóz és rutil részecskéken. Eredményeik szerint az anatóz TiO₂-on a Pt⁴⁺ fotoredukciója következett be és Pt vált le (Pt⁴⁺ + 4 e⁻ → Pt) az {101} indexű kristályoldalon, míg PbO₂

részecskék keletkeztek ($\text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{h}^+ \rightarrow \text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+$) a {001} oldalon az Pb^{2+} ionok fotooxidációjakor [118].

Mindezek után kijelenthető, hogy a nagy felületi energiájú ({001}-es indexű) kristályoldal a kristályosítás korai szakaszában kialakul és el is tűnik, illetve nem fejlődik tovább a kristályosodási folyamat előrehaladtával. Ezért az anatáz általában a termodinamikailag stabilabb {101}-es kristályoldalt tartalmazza túlnyomórészt. Mivel fotokatalitikusan aktívabbnak a {001}-es oldalt tartják, ezért az TiO_2 anatáz hatékonyságának növelésekor célunk, hogy ennek a kristályoldalnak a méretét növeljük a kristályokban. Tekintettel arra, hogy a különböző oldalaknak eltérő az adszorpció, illetve oxidáló/redukáló képessége, ezért másik lehetőség egy adott reakció végbemenetelének elősegítésére, ha megtaláljuk a különböző oldalak optimális arányát a TiO_2 kristályokban.

2.4. A TiO_2 kombinálása különböző szénfajtákkal

Amint már említettem, a gerjesztés során keletkező töltések (e^-/h^+) élettartamát úgy is növelhetjük, ha egy másik félvezető / vezető anyag segítségével szeparáljuk őket, amely el tudja vezetni a keletkező elektronokat, így növelve a fotokatalizátor hatékonyságát [119]. Erre példa, ha szén nanocsővel hozzuk érintkezésbe a TiO_2 -ot. Más szénfajtákkal mint például grafénnel, grafittal, fullerénnel, szén-aerogéllal is kombinálható a TiO_2 . Ezeket az anyagokat az irodalomban titán-„C” hibrideknek is hívják [120]. A félvezető oxid és a nanocső (vagy más szén) szinergizmusa akkor is megfigyelhető, ha a szénfajta, mint adszorbens szerepet kap a rendszerben. Ebben az esetben elsődleges funkciója a szennyezőanyagok lokális koncentrációjának növelése, „csapdázása” a TiO_2 közelében (felszínén), így biztosítva a gerjesztett elektronok hatékonyabb hasznosulását rekombináció helyett [121].

Vizsgáltak hasonló megfontolás alapján amorf aktív szenet (AC), mert nagy fajlagos felülete miatt széleskörűen használt adszorbensként [122-123]. Ez rendkívül hasznos lehet például a már tisztított vizeknél, nyomnyi (ppm: 10^{-6} M) mennyiségben levő szerves szennyezőanyagok ártalmatlanításánál. Számos példát találhatunk, amelyeknél a kompozitokban aktív szenet kombináltak fém-oxidokkal, pl. TiO_2 , WO_3 -dal, amelyeket elterjedten alkalmaznak különböző szerves szennyezők fotokatalitikus lebontásánál. Adott esetben Fe-AC katalizátort fenol [124], ZnO-AC kompozitot pedig metilénkék átalakítására is használtak [125]. Különböző porozitású aktív szénen rögzített nano TiO_2 -on a metilnarancs bomlását is vizsgálták [126]; mások pedig a TiO_2 -AC kompozitját pedig rodamin B lebontására találtak alkalmasnak [127]. Azt tapasztalták, hogy a kompozitok katalitikus hatékonysága nagymértékben függ az AC

adszorpciós kapacitásától, valamint a fémoxidok aktivitásától, illetve ezek arányától az adott kompozitban.

A grafit olyan kis sűrűségű szénfajta [128], amely számos egyedi, különleges tulajdonsággal rendelkezik, úgymint kémiai állandóság agresszív közegben, nagy fajlagos felület, jó vezetőképesség, rugalmasság, illetve magas hőmérsékletnek is ellenáll. (10. ábra)

10. ábra, A grafit⁶ és szerkezete⁷

A grafit is szokatlan tulajdonságokkal rendelkező anyag, nem lehet besorolni a vezetők, vagy a félvezetők kategóriájába, ugyanis átmenetet képez a fémes vezetők és a félvezetők között. Fotoelektrokémiai oxidáció során, grafit-TiO₂ elektródot alkalmaztak p-nitrofenol átalakítására, melynél 62 %-os eltávolítási hatékonyságot értek el [129].

Másik, nagy fajlagos felülettel rendelkező széntípus a szén aerogél (Carbon Aerogel, 11. ábra). Aerogéleknek az olyan, nagyon kis sűrűségű szilárd anyagokat nevezik, amelyek valamilyen gélből származnak, folyékony összetevőjük azonban gáznemű anyaggal cserélődik le az előállítás során. Jellemzőjük, hogy tartalmaznak grafitizálódott rétegeket is, azaz olyan részeket, amely szabályos szerkezettel (grafit) rendelkezik.

⁶ http://alag3.mfa.kfki.hu/mfa/nyariiskola/07F_Szen_kompozitok/index.htm (2016.03.16)

⁷ http://alag3.mfa.kfki.hu/mfa/nyariiskola/07F_Szen_kompozitok/index.htm (2016.03.16)

11. ábra, Szén aerogél fényképe⁸

Elviekben ideális megoldás lehet az olajszennyeződések eltávolítására, mert kis mennyiségük is nagy tömegű folyadékot képes magába szívni (1 g aerogél 900 g olajat), azonban ezeket a terveket mindeddig nem követte tényleges megvalósulás. Tachikawa és munkatársai sikeresen előállítottak nanoméretű (50 nm) anatáz TiO_2 -ot szén aerogél hordozón, amellyel a metilénkék fotokatalitikus átalakítását vizsgálták. Eredményeik azt mutatták, hogy az ilyen típusú (Ae- TiO_2) kompozitban levő TiO_2 hatékonysága nőtt, ha a részecskék mérete a nanométeres tartományba esett.

Napjainkban ugyancsak széleskörűen kutatott szénfajta a grafén (12. ábra, *A grafén szerkezete*), amely 1 réteg grafit szerkezetének köszönhetően kompressziótűrő, flexibilis, hő-, és korrózióálló [130]. Különleges tulajdonságát például újgenerációs energiatároló rendszerben (TiO_2 -dal kombinálva) használják [131].

12. ábra, A grafén szerkezete⁹

⁸ https://ipon.hu/hir/egy_ufajta_karbon_aerogel_a_vilag_legkonnyebb_szilard_anyaga/24670 (2016.03.16)

⁹ <http://www.extremetech.com/extreme/185737-researchers-may-have-solved-graphenes-production-problems-cleared-way-for-mass-production> (2016.03.16)

A fémoxidokkal (pl. TiO_2) kémiai kötésben levő grafén fotokatalitikus folyamatban pedig még hatékonyabb katalizátor lehet [132].

Grafén-oxid- TiO_2 -ból álló hatékony fotokatalizátort állítottak elő Martínez [133] és kollegái, amely gerjeszthető volt közeli-UV és látható fénnel is, és a difénhidramin bontására használták, amely napjaink egyik jelentős vízszennyezője [134]. Ezt az antihisztamin hatását, gyógyszeripari és szépségápolásban használt anyagot, a harmadik legnagyobb mennyiségben mutatták ki halhúsban és májban ($1\text{--}10\ \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ mennyiségben), öt különböző helyszínen az Egyesült Államok területén, így jelentős hatású lehet a vízi szervezetekre [134].

Az utóbbi két évtized ugyancsak különleges mechanikai és elektromos tulajdonsággal rendelkező, intenzíven kutatott anyaga a szén nanocső, amelyet kiemelkedő hő- és kémiai stabilitás jellemez [135].

A szén nanocsövet, mint egy hengerré feltekert egyetlen grafít síkot írhatjuk le, ebben az esetben egyfalú nanocsőről van szó (SWCNT). Többfalú szén nanocsövet (MWCNT) több, koncentrikus elhelyezkedésű nanocső alakít ki, melyeknél a csövek falainak távolsága $\sim 0,34$ nm, amely hasonló a grafitban levő rétegek távolságához ($0,335$ nm) [136]. Átmérőjük $1\text{--}2$ nm az egyfalú csöveknél, többfalúaknál pedig általában néhány tíz nanométer, míg a hosszúságuk μm -es tartományba esik (13. ábra).

13. ábra, Egyfalú és többfalú szén nanocső¹⁰

Iijima és munkatársai 1991-ben fedezték fel a többfalú szén nanocsöveket, 1993-ban pedig az egyfalú nanocsöveket [137]. A szén nanocsövek számos kiemelkedő tulajdonsággal rendelkeznek: szakítószilárdságuk 75-ször nagyobb az acélénál, a szénszálaknál 10-15-ször erősebbek, ugyanakkor sűrűségük csak 1/6-a az acél sűrűségének. Népszerűek a nanoelektronikában (nanoméretű tranzistorok, lapos téremissziós kijelzők, energiaselekták stb.

¹⁰ <http://jnm.snmjournals.org/content/48/7/1039/F1.large.jpg> (2016.03.08)

gyártása), a nanomechanikában (mesterséges izmok előállítása), de a verseny sportszergyártásban is egyes kerékpárok, szénszálas vázát szén nanocsövekkel még erősebbé és könnyebbé tették (1 kg-os váz). Ugyanezen az elv alapján felhasználásuk a gépkocsi, ill. repülőgépgyártásban is megvalósulhat, ha előállításuk olcsóbbá és nagy mennyiségűvé válik. A szén nanocsöveket változatos optikai és elektromos tulajdonságaikból adódóan polimerkompozitok diszperz fázisaként [138], elemekben, szenzorokban [139-140] is alkalmazzák. Kompozit anyagként igen sok lehetőség van használatukra, nemcsak polimerekkel, hanem szervesetlen vegyületekkel is kombinálva [141], vagy fém-mátrixban alkalmazva, szerkezet erősítő anyagként [142].

Az egyfalú szén nanocső viselkedhet vezetőként és félvezetőként is, attól függően, hogyan „tekerjük fel” a grafit síkját. Az egyfalú szén nanocsövek egyharmada fémesen vezető tulajdonságú, a többi kétharmad rész pedig félvezető, amelyekben az elektronok mozgása csak külső energiaközléssel valósulhat meg [143]. Kawan és munkatársai [144] által vizsgáltak szerint a szén nanocsövek felületén oxidatív úton karboxil-csoportok ($-\text{COOH}$) kialakítása azt eredményezte, hogy a TiO_2 -hoz való affinitásuk nőtt. Napjainkra már jelentős mennyiségű kutatás foglalkozott különböző szervesetlen rétegek kialakításával a szén nanocsövek felületére [141, 145-146]. Tisztításuk a későbbi felhasználás miatt fontos, ugyanis előállításuk után a szén réteggel bevont katalizátor [147], ill. amorf szén maradhat a nanocsövek között. Ennek eltávolítása termikus vagy savas oxidációval, majd savas reflux útján (fém-katalizátor részecskék feloldása [148]) történhet. A szén nanocsöveket tisztítás után rendszerint funkcionalizálják, hogy nagyobb affinitásuk legyen bizonyos kémiai reakciókban, illetve hidrofilitásuk is nő ezáltal. A savas módszer (pl.: $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 = 3:1$) előnye, hogy a folyamat során a szén nanocsövek felszínén különböző funkciós csoportok alakulhatnak ki (hidroxil – OH ; karboxil $-\text{COOH}$; karbonil $-\text{C}=\text{O}$), amelyek a nanocsövek további átalakítását megkönnyítik. A szén nanocsövek felületének aktiválására másik jól bevált módszer a tömény salétromsavval történő funkcionalizálás [149] (az általam megvalósított funkcionizálási eljárás kísérleti menete a függelékben található).

2.4.1 Titán-dioxid - szén nanocső kompozitok (TiO_2 -CNT)

A TiO_2 -CNT nanokompozitok sokrétű alkalmazási lehetőséggel kecsegtetnek a katalízis [150], szenzorika [151], vagy akár az elektronika [152] területén. Ezen túlmenően igen sok publikáció jelent meg a különböző TiO_2 -tartalmú kompozitanyagok fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatáról [153-155]. Általában szerves molekulák lebontási modell-reakcióiban (pl.

metilénkék, metilnarancs, rodamin B stb.) vizsgálják a TiO_2 -CNT nanokompozitok fotokatalitikus hatékonyságát. Többféle elmélet ismert, hogy a kompozitot alkotó anyagok milyen szerepet töltenek be a reakciók során. A szén nanocsövek szerepe egyrészt adszorpciós lehet, azaz a szennyezőanyagok megkötésében vesznek részt, amelyet aztán a vele kapcsolatban levő TiO_2 részecskék (megfelelő hullámhosszúságú fény hatására) át tudnak alakítani. TiO_2 -CNT nanokompozitokat alkalmazva a hidrogénezési reakciók során a TiO_2 katalizátorhordozó szerepe mellett a szén nanocsövek adszorpciós tulajdonságai is szerepet játszhatnak a katalitikus folyamatokban. A TiO_2 -szén nanocső kompozit együttes „működése” még nem tisztázott teljesen [156-157]. Az egyik elképzelés szerint a nanocső elektron- „elvezetőként” viselkedik: mikor a TiO_2 részecskében fénybesugárzás hatására elektron kerül a vezetési sávba, akkor ez onnan a CNT-re eljuthat [158]. Mivel a szén nanocsövek jó elektromos vezetők, így az elektron a cső hosszában el tud vándorolni, ami késlelteti, hogy az elektron visszajusson a TiO_2 -ra. Ezzel növekszik az elektron-lyuk pár élettartama, így a fotokatalitikus reakciók bekövetkezésének valószínűsége. Másik álláspont (amelyet Wang és munkatársai képviselnek [34]) szerint a többfalú szén nanocső (MWCNT) fotoérzékenyítő szerepet tölt be, azaz gerjesztett elektronokat juttat a TiO_2 vezetési sávjába, míg a pozitívan töltött MWCNT elektronokat vesz át a TiO_2 vegyértéksávjából és a pozitív töltésű lyukak a TiO_2 részecskén maradnak vissza. Mivel az MWCNT jó adszorbens, a nagy fajlagos felületének köszönhetően, fontos, hogy az adszorpciós képességét is vizsgáljuk. Következésképpen a TiO_2 -CNT kompozit adszorpciós tulajdonsága kulcsfontosságú szerepet tölt be a fotokatalitikus tulajdonságuk alakulásában [153].

Több lehetőség van TiO_2 -CNT kompozitok előállítására, ezek például az impregnálás [159], a szol-gél eljárás [34], illetve a hidrotermális út [160]. Réti és munkatársai [35, 155] kísérleteikben igazolták, hogy a TiO_2 -MWCNT (szol-gél eljárással készült) kompozitok fotokatalitikus aktivitása függ a modellszennyezőtől és a kompozit szén nanocső tartalmától. Eredményeik szerint fenol átalakításakor az 1 % CNT-tartalmú kompozit, amíg oxálsav esetén az 5 % CNT tartalmú kompozit működött hatékonyabban, és a nanocső tartalmú kompozitok mindkét esetben hatékonyabbak voltak, mint a csak TiO_2 -ot tartalmazó fotokatalizátor. Bizonyították, hogy az alacsony (1 illetve 5 %) MWCNT tartalom a kompozitban fontos tényező a fotokatalitikus hatékonyság szempontjából. A szén nanocső ezekben a kísérletekben, mint vezető, illetve elektront raktározó anyag viselkedik, így növeli a szétváló töltések élettartamát és ezzel a fotokatalitikus hatékonyságát a TiO_2 -nak a kompozitban.

Kísérleteim során meghatározó jelentőséggel bírt a Guo és munkatársai [161] által publikált eredmény, amelynél TiO_2 nanoporokat szintetizáltak szénszállakon, titán-tetrabutoxid

prekurzorból kiindulva és HF-ot használtak a TiO_2 szerkezetét befolyásoló reagensként [72, 162].

3. Célkitűzés

Hatékonyan működő TiO_2 fotokatalizátor előállítását különböző szemszögből is megközelíthetjük, hiszen a fotokatalitikus átalakítás folyamatát több tényező befolyásolja. Ezek például a kristályméret, morfológia és kristály-(ön)szerveződés, a TiO_2 felületi minősége, fajlagos felülete, az alkalmazott fény spektrális összetétele, illetve kritikus tényező, hogy milyen az átalakítandó anyag (anyagi)minősége.

Munkám tervezésekor az foglalkoztatott, hogy a TiO_2 , mint fény hatására gerjesztődő félvezető és a szén nanocső (CNT), mint elektron vezető anyag, hogyan hatnak egymásra bizonyos anyag fotokatalitikus átalakítása során. A szakirodalom alapján feltételezem, hogy a két anyag szinergizmusa javítja a TiO_2 -CNT kompozit fotokatalitikus hatékonyságát, a TiO_2 -hoz képest. Ennek feltételezett mechanizmusa, hogy a szén nanocső elvezeti a fény hatására a TiO_2 vezetési sávjába lépő elektronokat, így csökkentve a töltések rekombinációjának sebességét. Ennek érdekében vizsgálni kívánom a két anyag egymásra gyakorolt hatását különböző eljárással előállított anyagkeverékek, kompozitok esetén.

Az említett folyamat vizsgálata érdekében a következő célokat tűzöm ki:

1., A TiO_2 és CNT egymásra gyakorolt hatásának tanulmányozását különböző, fizikai (mechanikai vagy ultrahangozásos homogenizálás) keveréssel előállított kompozitokban. Ezen belül vizsgálom:

- a., melyik alapkatalizátor (TiO_2) hatását javítja a szén nanocsővel való kombináció,
- b., a szén nanocső típusának illetve mennyiségének hatását a TiO_2 -dal való kompozitban, illetve
- c., az ultrahangozás körülményeinek hatását a kialakuló kompozit tulajdonságaira.

2., A TiO_2 -CNT kompozitok előállítását hidrotermális kristályosítással, ahol a nanocső kristályosítási gócként van jelen. Ezen belül tanulmányozom:

- a., a hidrotermális kezelési idő hatását a keletkező kristályok morfológiájára, és fotokatalitikus tulajdonságaira, valamint
- b., a kristály alakját irányító HF szerepét a kristályosítási folyamatban és
- c., az utólagos hőkezelés hatását a TiO_2 -CNT kompozitokra.

3., Céлом a TiO_2 morfológiai változásának vizsgálata a szén (nanocső) nélkül megvalósuló hidrotermális előállítás esetén.

4., Továbbá annak felmérése, hogy a hidrotermális kristályosításnál alkalmazott különböző széntípusok jelenléte befolyásolja-e a kialakuló TiO_2 kristályok alakját.

4. Felhasznált anyagok és módszerek

4.1. Felhasznált anyagok

4.1.1. A kereskedelmi forgalomban lévő titán-dioxidok, amelyeket ultrahangozásos homogenizálással készült kompozitok előállításánál alkalmaztam.

Az alkalkatizátorként használt, kereskedelmi forgalomban is kapható TiO_2 -ok listáját és legfőbb jellemzőit az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat, A felhasznált TiO_2 katalizátorok és legfőbb jellemzőik

Név	Gyártó	Anatáz (m/m %)	Rutil (m/m %)	Fajlagos felület (m^2/g)	Átlagos kristálméret (nm)
Aeroxide P25	Evonik Industries AG	90	10	50,0	27
Aldrich anatáz AA	Sigma-Aldrich Co.	100	-	9,9	>85
Aldrich rutil AR	Sigma-Aldrich Co.	4	96	2,7	315
Hombikat	Sigma-Aldrich Co.	99	-	215	10

4.1.2. A hidrotermális kristályosításnál alkalmazott anyagok

Hidrogén-fluorid, (HF) > 40 % *Sigma-Aldrich* (Reagent Grade)

Sósav, HCl 37 % (Reagent Grade) *AnalaR NORMAPUR*, *VWR CHEMICALS*

Titán-izobutoxid; 97 %, *Aldrich*, USA, (Reagent Grade)

Nátrium dodecil szulfát (SDS), 99%, *Sigma-Aldrich*, USA, (Reagent Grade)

Tiokarbamid (H_2NCSNH_2), 98%, *Sigma-Aldrich*, USA, (Reagent Grade)

Titán-tetraklorid (TiCl_4), 99,9%, *Sigma-Aldrich*, USA, (Reagent Grade).

4.1.3. Az előállított fotokatalizátorok tisztítására használt anyagok

A munkám során használt minden oldat illetve szuszpenzió készítésénél ultraszűrt (Milli Q) vizet használtam. Hidrotermális kristályosítás után a kapott anyag mosása 2-propanol (*Reanal NORMAPUR*, 69 %), víz elegyével történt.

A szén nanocsövek (CNT) funkcionálására salétromsavat (HNO_3 , 70 %, *ACS reagent*) alkalmaztam.

4.1.4. Alkalmazott modellszennyezők

Az előállított katalizátorok hatékonyságának vizsgálatára a következő modellszennyezők átalakítását tanulmányoztam:

Fenol (*AnalaR NORMAPUR*, *VWR CHEMICALS*, analitikailag tiszta);

Rodamin B ([9-(2-karboxifenil)-6-dietilamin-3-xantenilidén]-dietilammónium-klorid), *Reanal*, analitikailag tiszta).

4.1.5. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiás eljárás során használt eluensek

Metanol (CH_3OH); (*HiPerSolv CHROMANORM*, HPLC célra) és víz elegye (35:65=metanol:víz) volt.

4.1.6. Alkalmazott szénfajták

Kísérleteim során a különböző előállítási módszereknél a következő szénfajtákat alkalmaztam: Többfalú szén nanocső (MWCNT), egyfalú szén nanocső (SWCNT), grafit, szén-aerogél (CAe: K_1 , K_2) aktív szén, szénspirál.

A szén aerogélt a Babeş-Bolyai Tudományegyetem Interdiszciplináris Bio-Nano Tudományok Intézetében (Kolozsvár), a szénspirálokat a SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén, az egy-, és többfalú szén nanocsöveket pedig az EPFL Institute of Physics of Complex Matter (Lausanne, Svájc) intézetben állították elő.

4.2. Az anyagok előállításánál alkalmazott berendezések

4.2.1. Szárítószekrény

A hidrotermális kristályosítás során használt szárítószekrény *Memmert* típusú volt, ebbe helyeztem meghatározott időre az autoklávot. A hőkezelés után vízfürdőben lehűtöttem, ezután dolgoztam fel/tisztítottam a mintákat.

4.2.2. Kalcináló kemence

A kalcinálás célja alapvetően a kristályossági fok növelése, mert nem minden hidrotermálisan előállított minta kristályos teljes mértékben. Az előállított port kerámiacsónakba tettem, amit *Thermolyne 21100* kalcináló csőkemencébe (64 cm, belső átmérője 5,5 cm) rögzített kvarccsőbe (kvarccső hossza: 38 cm, átmérője: 4 cm) helyeztem. A kalcináló cső tetszőleges minőségű és mennyiségű gázárammal öblíthető a hőkezelés alatt. A kísérleteim során ez $24 \text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ áramlási sebességű levegővel történt. Minden minta esetében a

kalcinálást 2 órán át, 400 °C-on végeztem 10 °C·perc⁻¹ felfűtési sebességgel. A minták nevében a C jelzi a kalcinálást.

4.2.3. A fotokatalitikus aktivitás megállapításához használt berendezések

A fotokatalitikus vizsgálatokat minden esetben atmoszférikus nyomáson, szobahőmérsékleten végeztem. A mérések ismételhetőségét egy párhuzamos méréssel ellenőriztem. A párhuzamos mérések között jelentős különbség nem volt ($< \pm 5\%$).

4.2.3.1. „Gyorsteszt”

Az egyes mintákat először ún. „gyorsteszt” (15 férőhelyes mágneses keverőt és a felette levő, UV-fényt biztosító eszköz: 3 db LighTech 40 W fénycső: $\lambda_{\max} \approx 365$ nm) segítségével vizsgáltam, amelynél a minták lámpáktól való távolsága 15 cm, a mérés ideje 180 perc volt. A szuszpenzió 1 g·L⁻¹ katalizátort és 0,5 mM fenolt tartalmazott, térfogata pedig 50 mL volt. Rodamin B esetén az oldat koncentrációja 0,01 mM volt. Az ultrahangozással előállított minták fenol-átalakításának vizsgálata, illetve később, a rodamin B átalakításakor (különböző szénfajták jelenlétében előállított minták vizsgálata) esetén ezt a berendezést használtam.

4.2.3.2. A használt fotoreaktor

A további fotokatalitikus vizsgálatokat egy 100 mL-es, felülről nyitott, dupla falú, Pyrex üvegből készült reaktorban végeztem, amelynek köpenyében vizet áramoltatva biztosítottam a rendszer állandó hőmérsékletét: $25,0 \pm 0,5$ °C – t. A reaktort 6 db. „*Vilber-Lourmat T-6L UV-A*” típusú 6W-os lámpával világítottam meg ($\lambda_{\max} = 365$ nm). A lámpák a reaktor körül egyenlő távolságban és egyenletesen elosztva voltak rögzítve. A lámpa bekapcsolása előtt fél órával már összeállítottam és kevertettem a szuszpenziót, időt hagyva a szorpciós egyensúly beállításának. A fényforrás felkapcsolása után, a levegő további bevezetése mellett mágneses keverővel is biztosítottam a szuszpenzió folytonos homogenizálását, amelyből meghatározott időközönként mintát vettem. Ezt a berendezést a hidrotermális kristályosítással előállított minták esetén alkalmaztam. Mindkét módszernél - az összehasonlíthatóság céljából - referenciaként Aeroxide P25 katalizátort használtam.

4.3. Az előállított minták jellemzésére használt módszerek

4.3.1. Röntgendiffrakciós mérések

A röntgendiffrakciós mérés (XRD) a kristályos fázisok jellemzésére, a kristályméret, valamint fázisösszetétel meghatározására szolgáló eljárás. Diffrakciós vizsgálatoknál csak a rövid hullámhossztartományba eső sugárzást alkalmazunk ($\lambda \leq 100$ pm), mert a legtöbb kristályos anyag rácsállandója is ebbe a tartományba esik, így alkalmas a kristályokon való diffrakciós (elhajlási) jelenségek előidézésére. A röntgensugarak intenzitását ábrázolva az úgynevezett 2Θ szög függvényében (a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szög), kapjuk a diffraktogramot. A 100 nm alatti kristályok méretének meghatározására alkalmas ez a módszer, a kristályméretet a röntgendiffrakciós csúcs adataiból (a csúcsok félérték-szélessége fordítottan arányos a szemcsemérettel) számolhatjuk a *Scherrer-egyenlet* segítségével:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \Theta).$$

D az átlagos részecskeátmérő [nm]

K a Scherrer állandó (dimenziómentes)

λ a röntgensugárzás hullámhossza [nm]

β a diffrakciós csúcs félérték-szélessége, ill.

Θ a Bragg-szög [fok, °].

A katalizátorok vizsgálatához a röntgendiffraktogramokat egy „*Rigaku Miniflex II*” típusú diffraktométeren mértem $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ szögtartomány között, a sugárforrásra jellemző kísérleti paraméterek mellett: $\lambda_{Cu K\alpha} = 0,15406$ nm, feszültség: 30 kV, és az áramerősség: 15 mA volt. Jellemző reflexiói a különböző TiO_2 -nak: anatáz (AA) $25,3^\circ 2\theta$ -nál (101), rutil (AR) $27,5^\circ$ (110) 2θ -nál és brookit (AB) $30,8^\circ 2\theta$ értéknél (121) található.

4.3.2. Fajlagos felület meghatározása N_2 adszorpcióval

A szilárd adszorbensek felületének minősítésekor alkalmazott egyik módszer az alacsony hőmérsékleten meghatározott nitrogén-adszorpció-, és -deszorpció izotermáinak elemzése a Brunauer-Emmett-Teller (BET) egyenlet alapján. Ennek háttere, hogy a nitrogénmolekula gyenge, másodlagos kölcsönhatásba lép a szilárd felülettel (fizisorbeálódik), ezért feltételezik, hogy monomolekuláris réteget képez a felületen, s így valamennyi molekula azonos helyet foglal el. A mérések *Sorptomatic 1990* típusú berendezéssel történtek. A minta tömegét amennyire lehet maximalizáltuk (150 mg), mert nagyméretű részecskékről lévén szó, alacsony fajlagos felületet ($a_s^{BET} < 1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) vártunk.

4.3.3. Termogravimetria

A termogravimetria a legalapvetőbb termoanalitikai módszer, amelynél a hőmérséklet változtatása közben (kemencében) analitikai mérlegen mérjük a minta tömegváltozását, a műszer pedig a tömegváltozást rögzíti a hőmérséklet függvényében. Automatizált műveletként végezhető pl. kristályvíz, széntartalom meghatározásra, ez utóbbit kívántuk meghatározni.

A mintamennyiség általában 8-50 mg, esetünkben a minták 10 mg körüliek voltak. A mérés különböző gázban történhet (levegő, N₂, O₂, He), melyek közül a levegőt alkalmaztuk. A készülék *SETARAM LABSYS 1600* típusú volt, felfűtési sebessége 5 °C·perc⁻¹, referenciaként pedig MgO-ot használtunk.

4.3.4. Elektronmikroszkópos vizsgálatok

4.3.4.1. Transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat (TEM)

Széles körben alkalmazott módszer félvezetők, kerámiák, nanorészecskék, vékonyrétegek és kompozitok tanulmányozására, melynél a megfelelően előkészített mintán nagy feszültséggel (100-300 kV) felgyorsított, és jól fókuszált (lehetőleg koherens) elektronnyalábot bocsátunk át, majd az eltérített (diffraktálódott) elektronokat elektromos és mágneses lencsék segítségével leképezzük egy fluoreszkáló képernyőre. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálat során elektrondiffrakciós felvételt is készíthetünk, amelyek segítségével, akár az adott kristály szerkezete és orientáltsága is felderíthető.

A mintáim egy részénél a kristályok alakjának és méretének meghatározását a SZTE ÁOK Patológiai Intézetében lévő *Phillips CM 10* típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) végeztük, 100 kV gyorsítófeszültség mellett. A mintáim másik részét az SZTE Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken lévő *FEI Technai G2 20 X-TWIN*, készülékkel végeztem, 200 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával. A mintákat 5-15 perc ultrahangos rázatással homogenizáltam ($\approx 1 \text{ cm}^3$ ultraszűrt vízben), majd hártásított réz mintatartóra (*Formvar* grid) cseppentettem a szuszpenziót és beszárítottam szobahőmérsékleten. A minták részecskeméretét *AnalySIS* software segítségével állapítottuk meg.

4.3.4.2. Nagyfelbontású elektronmikroszkóp (HRTEM)

A lényeg ugyanaz, mint az előző fejezetben, csak részletesebb felvételeket kapunk jóval nagyobb felbontás mellett. Az alkalmazott gyorsítófeszültség, akár 300 kV is lehet. A minták vizsgálata JEM ARM 200F TEM készülékkel történt elektrondiffrakciós üzemmódban (SAED).

4.3.4.3. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok (SEM)

Ugyancsak széleskörűen használt módszer a pásztázó elektronmikroszkóp, amellyel a részecskék morfológiáját deríthetjük fel, ugyanis a vizsgált tárgy felszínének meghatározott területét fókuszált, vékony elektronnyalábbal végigpásztázza. Ennek során az elektronok kölcsönhatásba kerülnek a mintával, amelynek hatására másodlagos elektronok lépnek ki, amelyeket az adott detektor érzékel. Legalapvetőbb a felületi „domborzatot” megjelenítő szekunder elektron kép; a SEM tehát tömbi minták felszíni morfológiájának, felszínhez közeli rétegeinek vizsgálatára alkalmas.

Az általam előállított porminták felületi sajátosságait egy *Hitachi S-4700 Type II* típusú pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk 25 kV gyorsítófeszültség mellett.

4.3.5. Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)

A módszer a röntgen fotonoknak a szilárd fázissal bekövetkező kölcsönhatásán alapul, és a felületen (1-10 nm mélységben) található atomok típusáról, vegyértékállapotáról és kémiai környezetéről ad információt. A mérés során egy röntgencsőből származó monokromatikus, fókuszált (kb. 10-100 μm átmérőjű) és irányított röntgen fotonnyalábbal sugározzuk be a mintát, ami ennek hatására fotoelektronokat bocsát ki, ezeket detektáljuk. A mérés feltétele, hogy a besugárzó röntgen foton energiájának nagyobbnak kell lennie az anyagban található legnagyobb kötési energiánál. A méréseket egy *Specs Phoibos 150 MCD 9* spektroszkóppal végeztük Al K_{α} röntgenforrással ($h\nu = 1253,6 \text{ eV}$) segítségével, 10^{-9} mbar alatti vákuumban, 0,05 eV-os spektrum felbontás mellett. Az adatok *CasaXPS* software segítségével lettek kiértékelve.

4.3.6. Diffúz reflexiós spektrometria

Ez a módszer a vizsgált anyag optikai tulajdonságát deríti fel, amelynek során a spektrumból a félvezető anyagok tiltotsáv-szélessége is meghatározható. Ez, a titán-dioxid esetében fontos, hiszen meghatározza, hogy milyen minimális energiájú fényre van szükség a félvezető (TiO_2) gerjesztéséhez. A DRS spektrum a reflektált fényt méri, ezáltal megmutatja az ismert abszorpciós sávokat, amelyek a tiltott sávok szélesség értékeire utalnak a mintában. A visszavert fény hullámhossz szerinti intenzitásaiból megállapíthatóak a gerjesztéshez hatékonyan alkalmazható hullámhosszak. A lehetséges elektronátmenetek megállapításához a $dR/d\lambda$ változást ábrázoltam a λ függvényében, ahol R a reflektancia és λ a hullámhosszúság. A spektrum első deriváltja még érzékenyebb bármely jellegű spektrális változásra, így összekapcsolható a lehetséges elektronátmenetekkel is.

A műszer egy spektrofotométer, amelynek a kivetta rögzítője helyén térintegráló detektor van, amely a szórt fotonokat (a szilárd mintán történő diffúz reflexiós jelenség miatt) érzékeli. Referencia anyagként fehér BaSO₄ pasztillát használtam.

A porminták UV-Vis ($\lambda = 300\text{-}800\text{ nm}$) reflexiós spektrumainak vizsgálatához egy *ILV-724* típusú diffúz reflexiós modullal ellátott *JASCO-V650* típusú diódasoros (SpectraManager szoftverrel ellátott) spektrofotométert alkalmaztam, 0,5 nm-es felbontással és 100 nm·perc⁻¹ pásztázási sebességgel. A spektrumokat 220-800 nm között rögzítettem, a spektrum elsőrendű deriválását 310-460 nm között végeztem, valamint a tiltott-sáv értékeket a Kubelka Munk-féle megközelítéssel számoltam [163].

4.3.7. Fotokatalitikus mérések során használt eszközök

4.3.7.1. Spektrofotometria

A modell vegyületek bomlásának menetét UV-Vis abszorpciós spektrumok felvételével követtem nyomon, amelyhez egy *Agilent 8453* típusú diódasoros spektrofotométert használtam. Detektáláskor rodamin B esetén az alkalmazott hullámhossz 553 nm volt. A mérések 1 cm-es kvarc küvettában történtek, a háttér pedig ultratiszta (Milli-Q) víz szolgáltatva.

4.3.7.2. Nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia különböző vegyületek elválasztására szolgál. Lényege, hogy a mozgófázisban levő komponensek milyen erősen és mennyi ideig lépnek kölcsönhatásba az oszlopba töltött állófázissal. Ez minden összetevő esetében eltérő, így a retenciós idők alapján azonosítani tudjuk az egyes anyagokat, valamint az adott retenciós időhöz tartozó jel intenzitása mennyiségi információt hordoz. A mintavétel után (még az injektálás előtt) a 1,5 mL szuszpenziót centrifugáltam, majd a felülúszót szűrtem *Whatman* Anotop 25 0,02 μm -es pórusméretű szűrőn. A katalizátorszemcséktől elválasztott folyadékminták szerves modellszennyezőinek koncentrációját egy UV-látható fény detektorral felszerelt *Agilent 1100 series HPLC*-vel határoztam meg. A detektálás fenol esetében 210 nm-en történt. Az elválasztást *LiChrospher RP-18*, 5 μm részecske átmérőjű (fordított fázisú) töltetes (4 mm $\times$ 125 mm) oszlopon valósítottam meg, ahol az eluens metanol: (ultraszűrt) víz = 35: 65 arányú elegye, az injektált minta térfogata 20 μL , az eluens áramlási sebessége pedig 0,8 mL perc⁻¹ volt. A kiértékelés során a tapasztalt hiba 4-7 % volt.

5. Kísérleti rész

5.1. TiO₂-szén nanocső kompozitok előállítása mechanikai keveréssel: Ultrahangozás

5.1.1. Ultrahangozásos módszer I.

A TiO₂- szén nanocső kompozit előállítása során ultratiszta szűrt vízbe tettem a szén nanocsövet, majd 1 órán keresztül ultrahangoztam szobahőmérsékleten, hogy a nanocső kellőképp szuszpendálódjon, majd ehhez adtam a TiO₂ port, együtt kevertettem 1 órán keresztül mágneses keverőn, ezután szárítószekrényben szárítottam (105 °C-on), majd porítottam az anyagot és lemértem a tömegét.

5.1.2. Ultrahangozásos módszer II.

A kompozitokat előállítottam másik, merülőfejes ultrahangos készülékkel is. Ennél a módszernél többféle tényező hatását vizsgáltam, ezek: a hozzáadott víz mennyisége (100 mL - 500 mL), a szén nanocső szuszpendálásának (ultrahangozással) időtartama (1-10 perc), a hozzáadott TiO₂ ultrahangozási időtartama (1-10 perc), és az alkalmazott ultrahangozó készülék teljesítménye (250 W - 1 kW) voltak. Leghatékonyabbnak bizonyult a CNT ultrahangozása 5 percig, ezután TiO₂-dal együtt még 1 percig. Ezt követően szárítószekrényben szárítottam (105 °C -on), majd porítottam és lemértem a kapott anyag tömegét.

5.2. Hidrotermális kristályosítás

5.2.1. Nano-, ill. mikroméretű TiO₂ lapok előállítása

A hidrotermális kristályosítás acélköpenyes, autoklávban történt. Első lépésként a TiO₂-prekurzort (elsőként: 8 mL titán-tetrabutoxidot) csepegtettem kevertetés közben 124 mL mennyiségű 5 M-os sósav oldatba, 300 mL-es műanyag edényben. Fél óra elteltével 2,48 mL, 40 %-os hidrogén-fluoridot (HF) adtam hozzá cseppenként, majd további 5 percig kevertettem [161]. Eközben 15 mg funkcionálisított többfalú szén nanocsövet (FMWCNT) adtam a maradék $\approx$ 20 mL 5 M-os sósavhoz, majd ezt ultrahangos kádban 10 percig kezeltem, ezzel segítve elő a szén nanocső szuszpendálását. Ezt követően öntöttem a FMWCNT szuszpenziót, illetve a TiO₂-prekurzoros, savas elegyet a teflon autoklávba. Az általam alkalmazott kristályosítási idő: 1, 5 valamint 24 óra volt, a kristályosítási hőmérséklet pedig 180 °C. A megadott idő elteltével az autoklávot 30 perc alatt vízfürdő segítségével szobahőmérsékletre hűtöttem. Az autoklávot felnyitva a már szilárd TiO₂-ot tartalmazó szuszpenziót centrifugálással ülepítettem, a felülúszót leöntve mostam 2-propanol: Milli-Q víz 2:1-es elegyével. A centrifugálást és mosást

addig végeztem, amíg a kész katalizátort tartalmazó elegy pH-ja el nem érte a 6-os értéket. A kapott szuszpenziót beszáritottam 80 °C-on. Száradást követően porítottam és lemértem a kapott anyag tömegét.

5.2.2 TiO₂ nanorészecske-aggregátumok előállítása

Ezeket a nanorészecskéket szintén hidrotermális kristályosítással állítottam elő. Első lépésben 5,3 g nátrium dodecil szulfátot (SDS) oldottam fel ultratiszta szűrt (Milli-Q) vízben és kevertettem 7 g tiokarbamiddal. Miután teljesen feloldódott, jeges fürdőn erőteljes kevertetés közben hozzácepegtettem a TiCl₄-ot (vegyifülkében). Az elegyet tovább kevertettem 50 °C-on 1 órán keresztül, amíg egy átlátszó szolt kaptam. Az előbbi keverékhez 1 mL (37 %-os) HCl-at adtam három alkalommal, a kevertetési idő (1 óra) utolsó 15 percében (1 mL HCl 5 percenként). A végső molarány, amelyet így kaptam: TiCl₄: SDS: tiokarbamid: HCl: H₂O = 1:2:10:11:300. Az oldatot ezután teflonbevonatú autoklávba tettem és 180 °C-on tartottam 36 órán keresztül. A kivált fehér csapadékot desztillált vízzel mostam, amíg a H₂S már nem volt érzékelhető, ill. a szerves melléktermékeket teljesen el nem távolítottam. A kapott anyagot ezután szárítószekrényben szárítottam 80 °C-on 24 órán át, majd a nanokristályokat 3 óra hosszáig kemencében kalcináltam 4 különböző hőmérsékleten (500, 650, 800 és 1000 °C-on), a felfűtési sebesség 4 °C·perc⁻¹ volt.

6. Eredmények és értékelésük

6.1. Fizikai keveréssel előállított TiO₂ -CNT kompozitok vizsgálata

A kutatásnak ebben a szakaszában azt vizsgáltam, hogy melyik kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂ és szén nanocső esetében valósulhat meg minél hatékonyabban a két anyag szinergizmusa. Yao és munkatársai megállapították, hogy az elektronok és lyukak rekombinációja késleltetett a titán-dioxidról a szén nanocsővekre történő elektrontranszfer folyamat következtében [156]. Azaz minél jobban érintkezik a két anyag, az UV - megvilágítás hatására keletkező elektronok hatékonyabb elvezetése valósul meg, ami növelheti TiO₂ fotokatalitikus aktivitását.

6.1.1. Ultrahangozás I. módszerrel készült kompozitok vizsgálata

6.1.1.1. Különböző TiO₂ -CNT kompozitok összehasonlítása

Ebben az alfejezetben a többféle, kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂ katalizátorok és szén nanocső felhasználásával előállított kompozitokat mutatom be. A CNT tartalma a kompozitoknak 1 % volt, illetve funkcionálisított többfalú szén nanocsőveket alkalmaztam. Az így előállított kompozitok pásztázó elektronmikroszkópos felvételeit a 14. ábra mutatja.

14. ábra, AA+FMWCNT és AR+FMWCNT pásztázó elektronmikroszkópos felvételei, eltérő nagyításban

A felvételeken több helyen is látható a többfalú szén nanocső, de jórészt rejtve marad, mert a TiO_2 befedi. A felvételeken piros nyíl mutat a szén nanocsőre. A mintában nem homogén a nanocső eloszlása. A következő ábrán (15. ábra) a Hombicat és a P25 katalizátor és a funkcionizált, többfalú szén nanocső elegye látható, amely ultrahangos homogenizálással készült. A felvételeken jól látható, hogy a TiO_2 részecskék mérete az előzőekhez képest jelentősen kisebb; a nanocsövek eloszlása a mintán belül ezeknél sem homogén.

15. ábra, Hombicat+FMWCNT és P25+FMWCNT pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

Következőkben az elkészített kompozitok hatékonyságát fenol átalakítása esetén vizsgáltam, ennek eredményét szemlélteti a 16. ábra.

16. ábra, Különböző CNT- TiO_2 kompozitok hatása fenol átalakítására, UV megvilágítás alatt

Egy kompozit kivételével az összes kevésbé volt hatásos fenol átalakítására, mint a megfelelő alapkatalizátor. Kivétel az Aldrich anatáz volt, amely esetében kifejezetten hatékonyabbnak bizonyult a kompozitja a szén nanocsővel. Az is megfigyelhető, hogy a funkcionizált egyfalú szén nanocsővel kialakult (AA+FSWCNT) kompozit hatékonyabb volt ($c_{\text{maradt fenol}} = 22,5 \cdot 10^{-3}$ mM), mint a többfalú ($c_{\text{maradt fenol}} = 47,4 \cdot 10^{-3}$ mM) esetén. A 2. táblázatban a fenol bontásának konverzió értékei láthatóak, amelyekből kiolvasható, hogy a jelenleg kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂ katalizátorok közül a P25 bizonyul a leghatékonyabbnak (80,76 %-os konverzió).

2. táblázat, A kompozitok és alapkatalizátorok jellemzői és fotokatalitikus hatékonyságuk

Név	r [$\mu\text{M}/(\text{dm}^3\text{s})$]	Konverzió (%)	Anatáz (m/m %)	Rutil (m/m %)	Fajlagos felület (m^2/g)	Átlagos kristály- méret (nm)
Aeroxide P25	0,0662	80,76	90	10	50	27
P25+FMWCNT	0,0622	68,86	90	10	50	27
Aldrich anatáz	0,0635	74,87	100	-	9,9	>85
AA+FMWCNT	0,1075	90,51	100	-	9,9	>85
AA+FSWCNT	0,1203	95,50	100	-	9,9	>85
Aldrich rutil	0,0576	51,06	4	96	2,7	315
AR+FMWCNT	0,0415	40,36	4	96	2,7	315
Hombikat	0,0714	80,45	100	-	35-65	<25
Homb.+FMWCNT	0,0579	64,01	100	-	35-65	<25

Általánosan elmondható, hogy a szén nanocső jó adszorbensként viselkedik (MW: $s_{\text{BET}} = 182 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [35][183]). A mi esetünkben azonban nem ennek tulajdonítható a kompozitok fotokatalitikus aktivitásának különbsége, mivel ugyanannyi (1 %) nanocsövet tartalmaztak. A különbség tehát a TiO₂ jellemzőiből adódhatott. A táblázatból és az alapkatalizátorok röntgendiffraktogramjából (17. ábra) is látható, hogy a P25 tartalmaz anatáz és rutil fázist, az AR tartalmaz egy nagyon kis mennyiségű anatázt, valamint az AA TiO₂ csak anatáz fázisú.

17. ábra, A különböző titán-dioxid alapkatalizátorok röntgendiffraktogramja

A táblázatból az is kitűnik, hogy a viszonylag nagyméretű, kis fajlagos felületű anatáz-CNT kompozit esetén lett hatásosabb a CNT-vel való érintkezés, az összes többi alapkatalizátoron rontott a szén nanocső jelenléte, tehát AA esetében megvalósult a két anyag szinergizmusa. Az eredmények azt mutatják: meghatározó, hogy milyen TiO_2 -dal hozzuk érintkezésbe a szén nanocsövet. A nanocső átmérőjével (SW: $d < 2$ nm, MW: $d \approx 20\text{-}60$ nm [183]) ugyanis a P25 és a Hombicat mérete jobban összemérhető, mint a nagyobb méretű anatáz, vagy rutil részecskék. Ugyanakkor a P25 és a Hombicat fajlagos felülete (amely szintén kritikus tényező a heterogén fotokatalízis folyamatában) lényegesen nagyobb, mint az Aldrich anatázé, mégis az AA+CNT kompozit lett a leghatékonyabb. A legalacsonyabb konverziót AR esetében kaptuk (51 %), a szén nanocsővel létrejövő kompozitja pedig még ezt az értéket is alulmúlta (40,3 %). Az is megállapítható, hogy az (funkcionalizált) egyfalú (SWCNT) szén nanocső bár kisebb átmérőjű, kompozitja hatékonyabban működött fenol átalakításánál, mint a többfalú nanocsövet tartalmazó kompozit. Tehát a szén nanocső típusának (MW vagy SW) egyértelmű szerepe van a TiO_2 gerjesztése folyamán keletkező elektronok elvezetésében, amely megakadályozza/csökkenti a töltések rekombinációját. Ez megerősíti Wang azon elméletét, amely szerint a TiO_2 gerjesztett elektronja átvándorol a szén nanocsőre, amíg a pozitív töltésű „lyuk” a titán-dioxidon marad [164], tehát a töltések szétválasztása, így a fotokatalitikus reakciók hatékonysága nő.

Érdekes módon a különböző TiO_2 részecskék közül nem a kisebb méretű P25 vagy Hombicat ($< 30 \text{ nm}$) és nem is nagyobb méretű Aldrich rutilon javított a szén nanocső, hanem a köztes mérettartományú ($> 85 \text{ nm}$) Aldrich anatázon. Megfigyelésem összhangban van azzal is, hogy az anatáz fotoaktívabb a rutilnál, amelyet a kutatók a felületi hidroxilcsoportok eltérő mennyiségére, valamint a különböző oxigén-adszorpciós és fényabszorpciós tulajdonságaikkal magyaráznak [165]. Mivel az Aldrich anatáznál tapasztaltam előnyös változást a szén nanocsővel alkotott kompozitjában, ezért ezzel a fajta TiO_2 -dal végeztem a további kísérleteket.

6.1.1.2. Különböző szén nanocső tartalmú AA-CNT kompozitok összehasonlítása

Annak érdekében, hogy felmérjük melyik a leghatékonyabb AA -CNT kombináció, meg kell határoznunk a nanocső optimális mennyiségét a kompozitban. A nagyobb szén nanocső tartalom ugyanis megvilágítás esetén a TiO_2 -ról nagyobb eséllyel vezeti el a vezetési sávba lépő elektronokat, ezáltal növelve a folyamat hatékonyságát. A túl sok szén nanocső jelenléte azonban hátrány is lehet, mivel árnyékoló hatást fejthet ki a megvilágításkor, mivel fekete színű, így a kompozit sötétszürke lesz. Az AA-CNT kompozitot 1-2-5-10 %-os nanocső tartalommal állítottam elő, amelyek közül az 1 % és a 10 % FMWCNT tartalmú minták transzmissziós elektronmikroszkópos felvételét a 18. ábra mutatja.

18. ábra, AA-FMWCNT (1 %) illetve AA-FMWCNT (10 %) transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele

Az elektronmikroszkópos felvételeken látható, ahogy a szén nanocsövek véletlenszerűen „hálózzák be” a TiO_2 részecskéket; csak a felvételekről nem megállapítható, hogy melyik tartalmaz 1 illetve 10 % nanocsövet. A következő ábrán (19. ábra) látható az egyes AA-MWCNT kompozitok fenol átalakítására gyakorolt hatása a szén nanocsővel valamint az

AA-zal összevetve. Ebből kiolvasható, hogy az 1 % FMWCNT tartalmú kompozit lett a leghatékonyabb.

19. ábra, Aldrich anatózt és különböző mennyiségű szén nanocsövet tartalmazó kompozitok fenol átalakítási hatékonysága

A fenti eredményekből kiindulva, funkcionális egyfalú szén nanocső (FSWCNT) esetében 0,1 és 1 % -nyi mennyiséggel, majd funkcionális többfalú nanocsővel (FMWCNT) 0,1, 0,5, 1 és 5 % -nyi mennyiséggel elkészítettem a kompozitokat. Az említett arányú AA-CNT keverékek ($0,5 \cdot 10^{-3}$ M) fenol oldat átalakítására gyakorolt hatását a 20. ábra mutatja.

20. ábra, Funkcionalizált ill. nem-funkcionalizált szén nanocső - AA kompozit hatékonysága fenol átalakítása esetén

A kísérletből megállapítható, hogy a fenol esetén leghatékonyabb kompozit Aldrich anatáz és 1 % funkcionizált egyfalú szén nanocső felhasználásával készült. Ha figyelembe vesszük az egyfalú szén nanocső árát (pl. 1 g nanocső_{SWCNT} $\approx$ 287700 Ft, 2g nanocső_{MWCNT} $\approx$ 30600 Ft¹¹), akkor gazdaságosabb 0,1 % nanocsövet tartalmazó kompozitot előállítani, mert ennek hatékonysága majdnem azonos az 1 % -ot tartalmazó kompozitéval. Az ábrán látható, hogy az 5 % -ot tartalmazó mintákhoz képest mindegyik szén nanocső mennyiség javított az Aldrich anatáz hatékonyságán, tehát igen jó érintkezés valósulhatott meg köztük anélkül, hogy a nanocső tartalom túlságosan beárnyékolta volna (a nagyobb szén nanocső tartalmú minta már sötétszürke színű) a TiO₂-ot, ezzel csökkentve hatékonyságát.

6.1.2. Ultrahangozásos II. módszerrel készült kompozitok vizsgálata

A kompozitokat előállítottam szintén ultrahangozást alkalmazva, amelynél ultrahangos fejjel végeztem a minták előállítását. A következőket vizsgáltam: hozzáadott víz mennyiségét (100 mL - 500 mL), a szén nanocső szuszpendálásának (ultrahangozással) időtartamát (1 perc

¹¹ <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=16376687>
(2016.08.20)

- 10 perc), a hozzáadott TiO_2 rázatási időtartamát (1-10 perc), és az alkalmazott ultrahangozó teljesítményt (250 W ill. 1 kW). Mindegyik AA+CNT minta fenol átalakításában hatékonyabbnak bizonyult, mint az AA szén nanocső nélkül. Az eredmények alapján a legjobb előállítási módnak bizonyult, amikor 100 mL ultratiszta szűrt vízben, 5 percig, 250 W teljesítményű ultrahangfejjel kezeltem a szén nanocsövet, amelyhez ezután adtam a por alakú TiO_2 -ot és újabb 1 percig ultrahangoztam.

A 21. ábra mutatja az I. és II. ultrahangozási módszerrel előállított AA-CNT minták fotokatalitikus hatékonyságát az Aldrich anatózzal együtt.

21. ábra, A kétféle ultrahangozási módszerrel (UHI., UHII.) előállított AA-CNT kompozitok hatékonysága fenol átalakítására

Az ábrán látható, hogy fenol átalakításában mindegyik kompozit hatékonyabbnak bizonyult, mint a kiindulási Aldrich anatóz. Az ultrahangfejjel (UHII.) előállított minták közül az UHII. FSWCNT5p+AA1p lett a leghatékonyabb ($c_{\text{maradt fenol}} = 9,17 \cdot 10^{-3}$ mM), amelyet a szintén egyfalú szén nanocsövet tartalmazó változat FSWCNT1p+AA1p követ ($c_{\text{maradt fenol}} = 17,4 \cdot 10^{-3}$ mM), mindkettő aktivitása jobb, mint a többfalú nanocsövet tartalmazó változaté (FMWCNT5p+AA1p: $c_{\text{maradt fenol}} = 32,9 \cdot 10^{-3}$ mM; ill. FMWCNT1p+AA1p: $c_{\text{maradt fenol}} = 34,7 \cdot 10^{-3}$ mM). Az UHI. módszerrel előállított minták ez utóbbiakhoz hasonlóak, itt is megállapítható,

hogy a SW nanocsövet tartalmazó kompozit hatékonyabb, mint az ugyanolyan módszerrel előállított MW nanocsöves változat (UHI. FSWCNT: $c_{\text{maradt fenol}} = 23,7 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$, UHI. FMWCNT: $c_{\text{maradt fenol}} = 35,06 \cdot 10^{-3} \text{ mM}$).

6.2. Hidrotermális kristályosítással előállított TiO₂-CNT kompozitok vizsgálata

A TiO₂ kristályszerkezete, felületi és kémiai tulajdonságai, a jelenlevő különböző kristályfázisok, a porozitás, a felületi oxidációs állapotok, a kristály alakja mind-mind befolyásoló tényezők a fotokatalitikus tulajdonságának.

A munkám ennek a szakaszában célom az volt, hogy morfológia-kontrollált anatáz TiO₂ kristályokat állítsak elő szén nanocső jelenlétében. A szén nanocső ennél az előállítási módszernél, mint gócképző van jelen, amelyen az első részecskék ki tudnak válni. A következő mintáknál minden esetben funkcionizált többfalú szén nanocsövet használtam (FMWCNT), a rövidebb forma kedvéért a továbbiakban a „CNT” jelölést alkalmaztam.

A kristályosítási stratégia

A kristályosítás során több tényezőt is vizsgáltam:

- a hidrotermális kezelés időtartamát: 1-5-24 óra;
- a HF koncentrációjának hatását;
- az utólagos kalcinálás hatását;
- a kapott TiO₂ kristályokat összehasonlítom más morfológiájú, hierarchikus TiO₂ fotokatalizátorokkal,
- vizsgáltam a különböző kristálygócok (eltérő szénfajták) hatását.

Amint már említettem, titán-dioxidot csak akkor kaptunk, ha volt a hidrotermális kristályosításkor jelen a rendszerben szén nanocső. A szén nanocső adagolása előtt, a prekursor (Ti(X)₄, ahol X lehet szerves vagy szervetlen rész) hidrolízise következik be az erősen savas (HCl, HF) közeg hatására [166].

Ilyen körülmények között a hidrolizátum (hidrolizált termék: Ti(OH)_y(X)_{4-y}, ahol y=2 vagy 3) stabil. Ezek a komplexek adszorbeálódnak a jelenlevő szén nanocsövön (SMWCNT) (b).

Mikor az elegyet az autoklávba helyezve elkezdjük melegíteni, a komplexek elbomlanak (c), majd TiO_2 részecskék formájában kiválnak a szén nanocső felületén.

Így a nanocső felületén megjelennek az első kristályok, amelyek növekedésnek indulnak. A rendszerben jelenlevő F^- ionok a savas közegben jellemzően az anatáz (001) oldalát stabilizálják, amelynek eredményeként ezek az oldalak dominánsak lesznek és TiO_2 nano/mikrolapokat kapunk. Szén nanocső hiányában a TiO_2 kristályok nem válnak ki.

6.2.1. A hidrotermális kezelési idő hatása

Az első vizsgált, kristályosítást befolyásoló tényező a kristályosítási idő változtatása volt. A róluk készült fotók a 22. ábrán láthatók.

22. ábra, A szén nanocsővön 1, 5, 24 óra alatt kivált TiO_2 -okról készült fotó

23. ábra, A szén nanocsővön 1, 5, 24 óra alatt kivált TiO_2 -ok pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

A 23. ábra mutatja, hogy a kristályosítási idő változtatásával mennyire különböző geometriájú kristályokat kaptunk. Az 1 óra hidrotermális kezelés után kapott minták (TiO_2 -CNT 1ó) élei lekerekítettek, csak a $\{001\}$ kristály oldal volt nagy kiterjedésű, míg más oldalak kevésbé. Az élek ugyanakkor nem voltak kifejlődve, ami arra utal, hogy a kristályosodási folyamat nem ment végbe teljesen. A minta láthatóan egyforma kristályokat tartalmazott (monodiszperz), a részecskék mérete $1\ \mu\text{m}$ körüli. Az 5 órán át tartó hidrotermális kristályosítással kapott katalizátor részecskék (TiO_2 -CNT 5ó) esetében már láthatóak határozott élek és az $\{101\}$ -es oldalak is megjelentek. A kristályosodás azonban még folytatódott, hiszen kristály fragmentumokat is láthatunk, a kristályméret nagyobb tartományon belül ($1,5 - 2\ \mu\text{m}$) változott. A 24 óráig tartó kristályosítási folyamat után kapott mintáknál (TiO_2 -CNT 24ó) az élek ugyancsak megfigyelhetők, a kristályok mérete igen széles tartományban változik ($100\ \text{nm} - 1,5\ \mu\text{m}$), ill. számos esetben láthatók ikerkristályok, összenövés. A minták röntgendiffrakciós vizsgálatát elvégezve megbizonyosodhattunk, hogy mindegyik anatóz kristályfázissal rendelkezik.

24. ábra, A különböző kristályosítási idővel keletkezett TiO_2 -ok és az Aldrich anatóz röntgendiffraktogramja

25. ábra, A különböző idejű hidrotermális kristályosítással előállított minták diffúz reflexiós spektruma

A kristályszerkezet kialakulása során további befolyásoló tényező lehet a HF mennyisége, valamint az utólagos hőkezelés.

6.2.2. A HF szerepe

A fluorid ionok szerepét tanulmányozva a kristályosítást elvégeztük HF hozzáadása nélkül, illetve kétszeres HF mennyiséggel, 24 órás hidrotermális kezelési időt alkalmazva. A kísérlet menete hasonlóképpen történt, mint a többi esetben, csak a HF mennyiségének megfelelő térfogatot tettem még a HCl-ből a kiinduláskor, hogy a térfogatarányok miatt az autoklávban uralkodó nyomás ne változzon.

A HF mennyisége, ezzel együtt a F^- ionok beépülése az elektronmikroszkópos felvételeken (26. ábra, 27. ábra) is jól láthatóan befolyásolja a kialakuló kristályok alakját, morfológiai tulajdonságát. HF nélkül hosszúkás, „tű”-alakú kristályokat kapunk a 24 óráig tartó kristályosítás után, amelyek gömbökbe rendeződnek, de megfigyelhetők egyedi tűk, amelyek mérete nagy mérettartományon belül változik: 500 nm - 6 μ m-ig.

26. ábra, HF nélkül kristályosított TiO_2 részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele

27. ábra, HF nélkül kristályosított TiO_2 részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele – egyedi kristályok

Egyszeres HF (eredeti reakcióelegy szerinti összetétel) mennyiségénél az 1 napos szintézis után kapott minta nagyrészt önálló, keskeny lapokból áll, néhol ikerkristályok láthatók (28. ábra), méretük: 500 nm - 1,5 µm között változik.

28. ábra, A 24 óráig tartó hidrotermális szintézis után kapott minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei a.) HF nélkül; b.) HF; c.) 2· HF koncentráció alkalmazásával

Az eredeti mennyiséghez képest kétszeres mennyiségű HF-dal kapott minta tömege jellemzően nagyon kevés volt (≈ 50 mg alatti), mert az oldat túl töménynek bizonyult (a HF szempontjából), a kisebb kristályok valószínűleg feloldódtak átkristályosodáskor és így csak igen kis mennyiség tudott kikristályosodni. Azonban a sikeresen kivált kristályok mérete igen nagy: $\approx 4 \mu\text{m}$, míg a vastagsága elhanyagolható a HF {001}-es kristályoldal stabilizációs hatása miatt.

A 28. a) ábrán látható, hogy a titán-dioxid előállítása közben a hidrogén fluorid hiánya érdekes „brokkoli”-szerű szerkezetet eredményezett. Az aggregátumok átlagos átmérője $5 \mu\text{m}$. Ha jobban megfigyeljük, az aggregátumok látszólag egy pontból kiinduló négyzetes hasábokból állnak, amelyek átmérője 100 nm körüli. Ez azért lehet, mert a hidrogén fluorid hiánya miatt a növekvő kristály termodinamikailag stabilisabb oldalai fejlődnek ki, azaz a {100} és a {010}-ás kristályfelületek.

Az egyes minták röntgendiffraktogramjait felvéve a 0 HF esetében látható reflexió a 27 és $36 \text{ } 2\theta$ foknál azt jelenti, hogy F^- -ionok hiányában a kristályosodó TiO_2 rutil fázisú lesz, amely a termodinamikai kontrollra utal a kristályosodáskor. Ha a rendszerben HF van jelen, akkor a F^- -ionok beépülnek a {001}-lapra, azaz megakadályozzák, hogy ezen lapok a „z-tengely” irányába növekedjenek tovább, így ebben az esetben kiterjedt {001} lapokat kapunk. Ezek, a diffraktogram alapján egyértelműen azaz kristályfázisúak, mivel reflexiójuk $25,4$; 37 , 38 , illetve $38,6 \text{ } 2\theta$ foknál található.

A továbbiakban így az eredeti előállítási mód szerint haladtam tovább, azaz $1 \cdot \text{HF}$ koncentrációt alkalmaztam, hogy megfelelő mennyiségű és kristályszerkezetű részecskéket kapjak.

29. ábra, A különböző TiO₂-CNT minták röntgendiffraktogramjai

6.2.3. A kalcinálás hatása

Amint a bevezetőben említettem, számos publikációban kiegészítő módszer alkalmazásával, azaz utólagos kalcinálással növelhető a katalizátor kristályossági foka [98, 167]. Mivel a hőkezelés egy egyszerű, de hatékony módszer az aktívabb fotokatalizátor előállítására, ezért a hidrotermális kristályosítás után kapott (TiO₂-szén nanocső) mintáinkat ennek vetettük alá. Kalcinálás után a mintákat először pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk meg. Az 1 órán át tartó hidrotermális kezelés során előállított minta esetén az egyedi lapok a kalcinálást követően (TiO₂-CNT 1óC) aggregátumokká / többszörös ikrekké álltak össze, azonban az élek és sarkok még mindig lekerekítettek maradtak. Az 5 órán keresztül hidrotermálisan kezelt katalizátor (TiO₂-CNT 5ó) esetén sem láttuk a jellemző kristályalak változását, azonban érdekes másodlagos szerkezeti elemeket: pórusokat/ lyukakat figyeltünk meg (30. ábra) az 1 (TiO₂-CNT 1ó) és 5 órás (TiO₂-CNT 5ó) hidrotermális kezelés utáni

mintánál. Első pillantásra ezek alakja szabálytalannak, elhelyezkedésük véletlenszerűnek tűnt. A 24 órán át kristályosított esetben ($\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 246C) ugyanakkor ezeket a képződményeket (lyukakat) nem tapasztaltuk. Transzmissziós elektronmikroszkóppal megvizsgálva azonban, az üregek már láthatóak voltak a kristálylapok belsejében, ennél a mintánál is (31. ábra).

30. ábra, A $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

31. ábra, A $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ minták transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

A lyukak kialakulási körülményeinek vizsgálata érdekében kalcinálási sort készítettem, amely során a korábbiakban is használt $10\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ perc}^{-1}$ -es felfűtési sebesség mellett ugyanazon mintát ($\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 1ó) hőkezelttem különböző hőmérsékletig, majd amikor elértem a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ot, az adott hőmérsékleten tartás idejét változtattam (ugyanolyan felfűtési profil mellett). Az alkalmazott hőkezelési idők és a kiválasztott hőmérsékletek a következők: $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig 0 perc, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig 0 perc, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig 0 perc, $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig 0 perc, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig 0 perc, majd $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on tartva 5, 10, 20, 30, 60, 90 és 120 perc kalcinálási idő. A kalcinálási sor, és a felfűtési időhöz tartozó pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket a 32. ábra mutatja. Jól kivehető, hogy az a) és b) képen lyukak nincsenek jelen. Kialakulásuk $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett kezdődik és $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál már egyértelműen jelen vannak, tehát e két hőmérséklet között indul meg a kialakulásuk, amíg $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett tömegesen fordulnak elő.

32. ábra, Kalcinálási sor: a) $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, b) $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, c) $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig, d) $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on kalcinált minta

Hasonló szerkezeti sajátosságokat (pórusokat) tapasztaltak Jo és munkatársai is [168]. A TEM felvételeken (31. ábra) jól látszik, hogy a lyukak bizonyos rendezettséggel rendelkeznek: a lapok közepén levők nagyobbak, amíg a lapok szélei felé haladva számuk és méretük is csökken, élük párhuzamosak a lapok szélével. A megfigyelt nagy rendezettség - ami a kristályosítással előállított mintákra jellemző - világosan mutatja, hogy a kialakulásuk mechanizmusa nincs kapcsolatban az eddig ismert kalcinálási jelenség magyarázatával, mint pl. a víz vagy más anyag távozása. Ha így lenne, akkor vulkánszerű krátereket láthattunk volna a mintában [98], illetve nem lenne ennyire szabályos elrendeződésű és négyzet alakú. Másik

lehetőség, hogy a kristályosodási gócként szolgáló szén nanocső helye marad ott a részecskék felszínén, de ennek kicsi a valószínűsége, hiszen a szén nanocső 400 °C-on stabil.

Mindez arra enged következtetni, hogy többszörös átkristályosodás történt a hidrotermális eljárás alatt (a nagyon kicsi és nagy lapok együttes jelenléte), majd a kalcinálás alatt is. A korábban említett belső átkristályosodási folyamatot szintén megerősíti azt, hogy a lyukak többsége valódi leképzése nanométeres mérettartományban a mikrométeres részecske alakjának. Ennek szemléltetésére egy háromdimenziós ábrát készítettünk a TEM felvételek alapján (33. ábra).

33. ábra, A kétdimenziós TEM/HR-TEM leképzése három dimenzióban a ML-246C minta esetén: a lyukak mélységének ábrázolása

Ahogy a 33. ábrán látható, a kifejlődött, lyukszerű képződmények négyzet alakúak, a lap közepén kissé lekerekített sarkokkal, legnagyobb lyuk mérete ≈ 20 nm volt, míg a legkisebb csak ≈ 5 nm. A nagyobb képződmények (becsült) mélysége 50-80 nm, amíg a kisebb átmérőjű lyukak mélysége 30-60 nm, ami összevethető a mikrokristályok vastagságával, amelyet a pásztázó elektronmikroszkópos felvételekből ≈ 100 nm-nek állapítottunk meg. A lapszélhez közelebb levők - hasonlóan, mint a korábban említettek, egyre kisebb méretűek. Az átmérőjük csökkenésével egyidejűleg a lyukak alakja fokozatosan gömbölyödik.

Méreteiket összevetettük a kristálylapon történő elhelyezkedésükkel, aminek eredményét a 34. ábra mutatja.

34. ábra, A kristálylapokon látható „lyukak” mérete és távolságuk a kristálylap közepétől (4 irányból: D1-D4); 25 részecske vizsgálatából

A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek (35. ábra) elemzése további érdekes eredményt adott a „lyukakról”, ugyanis a $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 56C mintában a nagyobb lyukaknál látható, hogy azok széle egy adott kristályoldallal párhuzamos.

35. ábra, A lyukak HR-TEM vizsgálata és orientációjuk meghatározása

Ezt a megfigyelést a nagyfelbontású transzmissziós felvétel megerősítette. A TEM felvételek bizonyítják, hogy a képződmények valójában szabályos lyukak, ugyanis az elektron diffrakciós felvételen tiltott diffrakciós pontok jelennek meg (35. ábra). Érdekes módon a TiO_2 -CNT 246C jelzésű minta TEM felvételein megfigyelhetők azok a lyukak, amelyek a SEM felvételeken nem voltak észlelhetők. Ez arra enged következtetni, hogy a 24 óráig hidrotermális kezelésben részesülő minta esetében a kalcinálás szabályos üregek megjelenéséhez vezet a TiO_2 belsejében. A lyukak és üregek átmérője 10 és 40 nm között mozog, valamint jól látható, hogy a kristály belsejétől a széle felé haladva a lyukak és üregek mérete egyre kisebb lesz, ahogy az előbb is említettük.

Feltételezésem szerint a lyukak alakja „utánozza” a mikrokristály alakját. Figyelembe véve azt, hogy ezek a képződmények a kalcinálás során jöttek létre, akár azt is mondhatjuk, hogy a kristályrendszer "saját stabilitása érdekében" hozta létre ezeket az üregeket.

A 24 órás kristályosítás során kapott minta (TiO_2 -CNT 246) esetében a kalcinálás után az látszik, hogy a lyuk „széle” 90 fokos szöget zár be a részecske szélével, amelyek a lapok közepéhez közel találhatók. Nyomon követve a kristálytani orientációjukat elmondható, hogy a TiO_2 -CNT 16 és TiO_2 -CNT 56 jelű minta esetében a lyukak párhuzamosak voltak a $\{010\}$ és a $\{100\}$ Miller indexű kristályoldallal. A TiO_2 -CNT 246C minta esetén „elfordulás”/irányváltás tapasztalható, így az abban található lyukak orientációja az $\{110\}$ Miller indexű kristályoldallal megegyező. Ez annak a jele, hogy a kialakuló TiO_2 részecskékben a kristályosítási idő előrehaladtával egy stabilizációs folyamat, átkristályosodás megy végbe, amely összhangban van a bevezetőben már említett termodinamikai kontroll általi stabilizációval. (Általában a kalcinálás alatt egy adott hőmérsékleten a termodinamikailag stabilabb kristályparaméterek lesznek jellemzőek az adott katalizátorra.) Ez maga után vonja az alak- és a méretváltozást, valamint a jellemző kristályoldal-összetételt és más szerkezeti változásokat (itt: lyukak) a mintában. Az 5 és 24 órás időtartam közötti kristályosítási idejű mintákat nem vizsgáltam. Ezeknek a szempontoknak a tekintetében, a klasszikus szerkezetvizsgálati módszerekkel bizonyítékot kaptunk tehát a lyukak meglétéről és orientációjáról.

Jelen esetben a röntgendiffraktogramból (36. ábra) a kristályfázisra tudunk csak következtetni, mivel a kristálméret nem meghatározható a Scherrer egyenlettel (a részecskék nagyobbak 100 nm-nél, amely kívül esik az egyenlet által meghatározható mérettartományon). A vizsgált minták mindegyikénél kizárólag az anatáz fázis volt megfigyelhető.

36. ábra, A minták röntgendiffraktogramja

Annak felderítése érdekében, hogy a kalcinálás során kialakult lyukak miatt változott-e a minták optikai tulajdonsága, diffúz reflexiós spektrometriát alkalmaztam (a tiltott sáv szélességének meghatározása). Elgondolásunk szerint ugyanis a (lyukaknak nevezett) másodlagos szerkezeti elemek a kristály optikai tulajdonságát is megváltoztathatják. Az egyes minták diffúz reflexiós spektrumainak első deriváltja látható a 37. ábrán. A DRS spektrumon jól látszik, hogy minden esetben az elsőrendű derivált maximuma ugyanazon hullámhosszágnál (≈ 372 nm, $\approx 3,25$ eV) található, kivéve a P25 referenciakatalizátor esetében, ugyanis ebben a katalizátorban rutil is található. Ebből az következik, hogy a minták tiltott sáv szélessége a kalcinálást követően nem változik, azaz az optikai tulajdonságaik sem változnak meg. Továbbá az is kiderült, hogy az igen kevés szén nanocső jelenléte nem befolyásolja a minta egészének optikai tulajdonságait.

37. ábra, A katalizátorok diffúz reflexiós spektrumainak első deriváltjai

Következő vizsgálat, amely az egyes anyagok szerkezetének jellemzésére szolgál, a minták N_2 adszorpciós izotermáinak meghatározása volt, amelyből a (tömeget ismerve) a fajlagos felületre tudunk következtetni (illetve kiszámolni). Mivel a kiindulási anyagok viszonylag nagy részecskéket/kristályokat tartalmaztak, ezért igen alacsony fajlagos felületre számítottunk. (Az 1. táblázatban láthatók a kereskedelmi forgalomban kapható TiO_2 ezen értékei, amelyek szintén viszonylag kis fajlagos felületet jelentenek.) Az 5, 24 órás (TiO_2 56, 246) minták esetében a kalcinálás után (TiO_2 56C, 246C) elvileg nő a fajlagos felület, de ezt a részecskeméret növekedése kompenzálja, így ebben a fajlagos felület mérettartományban a N_2 -adszorpció nem alkalmazható.

Ezidáig tehát - az elektronmikroszkópos felvételek kivételével - nincsenek tényleges, kimutatható jelei a kristályosítással kapott lyukaknak, amelyek igazolnák a jelenlétüket. Habár a hidrotermális eljárással előállított TiO_2 -nál tapasztalt lyukak a kalcinálási folyamat eredményei, létrejöttek egyértelműen a kristályosodási folyamathoz kapcsolódik [7-8].

A lyukak kialakulását felderítendő, további anyagszerkezeti vizsgálatokat végeztünk, amely során a kristályban levő Ti atomok kémiai környezetét kívántuk meghatározni, röntgen fotoelektron spektroszkópia segítségével. Ebben az esetben a minták Ti 2p (héjról származó elektronok) röntgen fotoelektron spektrumait (XPS) vizsgáltuk, melyeket a 38. ábra mutatja be. Elsőként a nem kalcinált (TiO_2 -CNT 16, 56, 246) minták Ti 2p^{3/2} spektrumát vizsgáltuk.

Ezeknek a mintáknak a Ti^{3+} tartalma viszonylag alacsony (0,35 %) és nem változott jelentősen a hidrotermális kezelési idő növekedésével. A kalcinált minták (TiO_2 -CNT 16C, 56C, 246C) vizsgálatakor azonban a +3-as oxidációs állapotú Ti atomok számának növekedését mértük 0,38 % -ról (TiO_2 -CNT 16C) 0,57 %-ra (TiO_2 -CNT 56C esetében).

Az TiO_2 -CNT 246C jelű minta esetében, amelynél a „lyukak” elfordulását tapasztaltuk, a Ti^{3+} mennyiségére az előbbi értékek közel háromszorosát, azaz 1,1 %-ot mértünk. Mivel a nem kalcinált minták esetén (TiO_2 -CNT 16, 56, 246) nem tapasztaltunk növekedést a Ti^{3+} mennyiségében, de a kalcinált minták esetében igen, ez arra utal, hogy a Ti^{3+} koncentráció a lyukak jelenlétével van összefüggésben, illetve a koncentrációjuk drasztikus növekedése a 24 órás mintánál a lyukak elfordulásával van kapcsolatban.

38. ábra, A TiO_2 -CNT 16C, 56C, 246C minták XPS-spektruma

6.2.4. Az átkristályosodás lehetséges mechanizmusa

Az eddigiek alapján a lyukas TiO_2 lapok keletkezésének fázisait következőképpen összegezhettük:

- a TiO_2 kristálylapok a szén nanocsövön kezdenek növekedni;
- a mikrorészecskék {001} oldala “négyzetes” alakú, amely azt sugallja, hogy egyenletes növekedési sebesség jellemzi az oldalt a 4 irányban (34. ábra D1, D2, D3 és D4 irányai);
- végül, a kristályosodás irányát tekintve a kiindulási pont a lap közepe volt.

A kalcinálás során tehát egy átkristályosodási folyamat ment végbe, mert a kristálynövekedéshez (hő) energia többletre van szükség. Ahogy a {001}-es indexű oldalakat stabilizálják a F^- ionok, lyukak jelennek meg. A lyukak jelenlétével a {001}-es oldalak mennyisége nem csökkent, mert a lyukak „alja és teteje” szintét az uralkodó lapcsaláddal egyezik meg (szintén {001}-es indexű).

Az átalakulás mechanizmusa feltételezéseink szerint három lépésből áll (I.-III.), amelyeket sematikusán ábrázoltam a 39. ábrán:

- Első lyukak megjelenése (I.→II.)
- A lyukak széleinek stabilizálódása (II'.→III. →III.')
- Még több lyuk kialakulása (III'.→IV.).

39. ábra, A kalcinálás alatti másodlagos szerkezet ki/átalakulásának lehetséges mechanizmusa

Ezeknek a lépések mindegyike magában foglal egy átrendeződést/átkristályosodást, ami azt jelenti, hogy az új élek/sarkok kialakulásakor a rácsban hibák jelenhetnek meg, amely egyezik az XPS által kimutatott Ti^{3+} koncentrációval. Amint a 35. ábra is mutatja, a lyukak orientációja

a TiO₂-CNT 246C jelű mintában különböző volt, azaz 90°-kal elfordult a másik két mintában (TiO₂-CNT 16C ill. TiO₂-CNT 56C) levő lyukakhoz képest.

Az {110} kristályoldal (az „elfordult”, vagy irányt váltó lyukak belső oldala) rendelkezik a legmagasabb felületi energiával a TiO₂ alacsony indexű kristályoldalai közül, illetve gyakran előfordul köztes növekedési állapotban, mint határoló kristályfelület [169]. Az ilyen típusú kristályoldalak jelenléte mutatja a már elemzett/bemutatott átkristályosodási folyamatok nagyobb számát. Ez pedig, a lyukak „elfordulásával” együtt a Ti³⁺ koncentrációjának emelkedését vonja maga után a kristályban.

6.2.5. A fenol fotokatalitikus átalakítása UV-megvilágítás hatására

Ebben a részben a vizsgált minták fotokatalitikus teljesítményét és szerkezeti paramétereit összesítem. Az előállított anyagok fotokatalitikus hatékonyságának elemzését több oldalról is meg lehet közelíteni. Ezek közül két megfontolás mentén indulhatunk el, az egyik, a „klasszikus”, amely a fotokatalitikus hatékonyságot (kinetikai paramétereit) az anyag tömegére vonatkoztatja, a másik a felületre normalizált, azaz felületnagysághoz viszonyított paraméter (átalakult anyag mennyisége). Mindkét módszernek megvan a maga előnye illetve hátránya is. Mivel ebben a munkában bizonyos kristályoldal felületének maximalizálását tűztük ki célul (ezért volt érdekes a lyukak megjelenése), így a felületnagyságra számított fenolbomlási értékeket vizsgáltuk. Az 1 órás hidrotermális kristályosítással kapott (TiO₂-CNT 16, ill. 16C) minták fotokatalitikus tulajdonságát azonban nem vizsgáltuk, ugyanis ezeknél a széntartalom (szemmel is) láthatóan lényegesen magasabb volt a többinél. Ugyancsak ezeknél a mintáknál a kristályossági fok alacsonyabbnak mutatkozott, emiatt összehasonlításuk megbízhatatlan lenne a többi mintával fotokatalitikus szempontból.

Első közelítésben a hidrotermális kezelési idő hatását figyeltük meg, azaz a különböző (5, 24 óra) kristályosítási idő alatt keletkezett TiO₂ részecskék közötti különbséget, a fenol átalakítása során. A kísérleti eredmények szerint a kalcinálás utáni minták esetében, a lyukak megjelenésével a részecskék aktivitása jelentősen megnőtt ($5,81 \cdot 10^{-4}$ -ról $9,27 \cdot 10^{-4}$ mM·min⁻¹·m⁻² értékre, illetve $6,16 \cdot 10^{-4}$ -ről $13,66 \cdot 10^{-4}$ mM·min⁻¹·m⁻²-re), amint az a 3. táblázatban is látható. Sőt, lényeges megjegyeznünk, hogy az itt kapott értékek kiugróan magasabbak, mint a kereskedelmi forgalomban kapható TiO₂ P25 katalizátoré (ugyancsak fajlagos felületre vonatkoztatva), azaz közel 30-szoros növekedést tapasztaltunk ehhez képest. Továbbá, ha összehasonlítjuk a TiO₂-CNT 246C és TiO₂-CNT 56C jelű mintákat, akkor láthatjuk, hogy az előbbi 32 %-kal aktívabb a fenol UV fény alatti fotokatalitikus átalakításában (40. ábra). Az

aktivitás alakulására úgy tűnik, hogy a fő morfológiai jellemzők vannak hatással, azaz a {001}-es Miller indexű lapok aránya mintában, illetve a keletkező és „irányt váltó” lyukak jelenléte.

40. ábra, Fenol átalakítása TiO₂-CNT 5, 246 mintákkal és kalcinált változataikkal

Mivel a {001}-es indexű kristálytani oldalak százalékos aránya közel azonos az említett mintákban, így nem ez a különbségük oka a fenol bontásakor (73 % a TiO₂-CNT 56C jelű mintában és 71 % a TiO₂-CNT 246C - 50 kristály vizsgálata mintánként).

3. táblázat, Az 1, 5, 24 órás TiO₂-CNT minták és kalcinált változatuk összehasonlítása

Minta neve	Lyuk	Szén-tartalom (tömeg %)	Fajlagos felületre normalizált fotokatalitikus aktivitás (mM·min ⁻¹ ·m ⁻²)·10 ⁻⁴	Fajlagos felület* (m ² g ⁻¹)
P25	-	0	0,41	49,10
TiO ₂ -CNT 16	-	>50	-	-
TiO ₂ -CNT 56	-	2	5,81	0,57
TiO ₂ -CNT 246	-	2	6,16	0,49
TiO ₂ -CNT 16C	van	>50	-	-
TiO ₂ -CNT 56C	van	2	9,27	0,52
TiO ₂ -CNT 246C	van	2	13,66	0,45

(*becsült érték)

Ez a megfigyelés igen fontos, mivel az egyetlen szerkezeti különbség a két minta között tehát a lyukak irányában van, ami azt mutatja, hogy a lyukak helyzete (új orientáció és kialakulása, amelyet a kék nyíl mutat: 35. és 39. ábra) okozta az aktivitásbeli különbséget. Emellett a lyukak megjelenésével nem volt mérhető releváns felületnövekedés sem, amely szintén megerősíti az előbbi állítást. Érdekes módon a lyukak megjelenésével együtt a Ti^{3+} mennyiségének növekedését is tapasztaltuk a mintában, amíg a lyukak „elfordulása” utáni mintánál ez az érték megkétszereződött. Ennek az a jelentősége, hogy a Ti^{3+} centrumok megjelenése gyakran jár együtt oxigén hiánnyal, amely a fotokatalitikus hatékonyságot növelni tudja [98].

Általánosan elmondható, hogy a katalizátor fajlagos felületének növelése kívánatos folyamat. Ennek egyik módja a katalizátor szemcseméretének csökkentése, másik lehetőség egy pórusos szerkezetű katalizátor kialakítása (bár ez esetben a pórusok belseje nehezen megvilágítható). A felület növelésétől a fotokatalitikus aktivitás növekedését várjuk, mivel a szennyezők átalakítása nagyrészt a katalizátor felületén játszódik le. Az általam előállított katalizátor bár igen kicsi fajlagos felülettel rendelkezik, az üregekben a Ti^{3+} koncentráció növekedését tapasztaltuk. Ez pedig a TiO_2 felületén igen jelentős hatású, mivel a Ti^{3+} centrum reagálni tud az oldatban levő O_2 -nel (amely a kísérleteink során szintén jelen volt) és reaktív gyökök kialakulásához vezet. Ezek pl. az irodalmi áttekintésben is bemutatott $\cdot\text{O}_2^-$, $\text{HO}_2\cdot$ és a $\cdot\text{OH}$ gyök, amelyek közvetlenül felelősek a szerves szennyezőanyagok bontásáért.

A jól adszorbeálódó, alacsony illetve nagy molekulatömegű szennyezőanyagok heterogén fotokatalizátorral történő átalakítása során kritikus tényező az adszorpció, amelyet befolyásolhatnak a lyukak méretei. A kisebb méretű szennyezők (pl. szalicilsav, mely 5,8 Å) könnyen eljutnak a belsejébe, mivel a lyukak átmérője: $d < 5$ nm. A nagyobb méretűek pedig, mint például a huminsav, nem tudják kihasználni az összes rendelkezésre álló „felületet”, mivel nem jutnak be a lyukakon, ahol több Ti^{3+} fordul elő. A fenol molekula mérete ezekhez képest lényegesen kisebb (4,2 Å), így biztosan be tud férni (bár kevésbé jól adszorbeálódó szubsztrátum). A kapott fotokatalitikus aktivitás értékei azt mutatják, hogy az ilyen típusú katalizátorfelszín lényegesen nagyobb aktivitással rendelkezik, mint a polikristályos részecskék felszíne. Eredményeink azt mutatják, hogy a morfológia ilyen jellegű kontrollálása meghatározó jelentőségű a félvezető fotokatalizátorok hatékonyságának növelésében. Ha ilyen, morfológiát befolyásoló tényezőket (kristály alak és a kristályosítással kapott lyukak) alkalmazni tudnánk kisebb mérettartományban, akkor igen kiváló aktivitással rendelkező anyagokat tudnánk előállítani a közeljövőben.

6.3. Hidrotermális kristályosítással előállított TiO₂ aggregátumok és egyedi kristályok¹² tulajdonságainak összehasonlítása

Korábban már említettem, hogy a TiO₂ fotokatalitikus aktivitását a részecskeméret, kristályfázis, a reaktív kristályoldalak és a reaktáns anyagi minősége is befolyásolja. A {001} kristályoldalnak a nanométeres mérettartományban kifejezetten nagyobb fotokatalitikus hatást/aktivitást tulajdonítunk az {100} vagy az {101} oldalakhoz képest. A kristály alakjának szabályozása igen hatásos eszköze a fotokatalitikus hatékonyság növelésének. Egy másik „szint”, amikor az egyedi, nanoméretű kristályokból felépülő nagyobb egység alakját befolyásoljuk. Ebből következően elengedhetetlen jobban megismernünk a kétféle megközelítés (hierarchikus szerkezet illetve egyedi kristályok), hatását a TiO₂ fotokatalitikus aktivitására. Ezen minták elnevezése a külső megjelenésükből adódott: **MT** (mikrotojások) **X** (a kalcinálás hőmérséklete); **ML** (mikrolapok) **Y** (az előállítás ideje).

6.3.1. A tojás alakú TiO₂ agglomerátum szerkezete

A 41. ábra mutatja a TiCl₄-ből előállított és kalcinált katalizátorok röntgendiffraktogramjait. Az MT jelű minták kizárólag anatáz kristályfázist tartalmaztak, amelyet a diffraktogramok megfelelő reflexióiból azonosítottunk (JCPDS card nr. 00-075-1537). A mintákat több hőmérsékleten kalcináltuk a nagyobb kristályossági fok eléréséért, amely a jobb fotokatalitikus aktivitással van kapcsolatban. Látható, hogy az anatáz reflexiói egyre élesednek, amint magasabb volt a kalcinálás hőmérséklete, azaz sikerült a minták kristályossági fokát növelni a hőmérséklettel. Érdekes, hogy az anatáz fázis 800 °C-on is stabil maradt (más kutatócsoportok is beszámoltak nagy stabilitású anatáz részecskékről [193, 194]), illetve egyik minta sem tartalmazott rutil reflexiót (JCPDS card nr. 00-075-1748), habár a teljes rutilizálódás végbement 1000 °C-on (ME-1000 jelű minta) és ez a csúcs nagyságrendileg is élesebb, mint a többi. A TiO₂ nanorészecskék méretét a Debye-Scherrer féle egyenlettel számoltuk; a kiindulási és a kalcinált minták (500, 650, 800 °C) 15 (ME) - 21 (ME-800) nm méretűek voltak, ezek az értékek láthatóak a 4. táblázatban.

¹² Az egykristály: definíció szerint rácshibáktól, diszlokációktól mentes, folytonos rácsszerkezetű kristály, amely ezért nem vesz részt reakcióban. A dolgozatban ezért a mintáimat egyedi kristályoknak nevezem, de nem 1 egykristályt hasonlítok össze az agglomerátumokkal.

4. Táblázat, A „mikrolapok” (ML) és „mikrotojások” (MT) jellemzői

Minta	Kristály-fázis	Tiltott sáv szélesség (eV)	Részecske -méret # (nm) · (μm)	Fajlagos felület (m ² ·g ⁻¹)	Kezdeti bomlás sebesség (r ₀) (mM·min ⁻¹)·10 ⁻³	Felszínre normalizált bomlási sebesség (r _{SN1}) (mM·m ⁻² ·min ⁻¹)·10 ⁻⁴	Átalakított fenol (%)
MT	anatáz	3,12	15,4#	91,51	3,31	0,18	39,4
MT – 500	anatáz	3,16	17,1#	82,94	1,18	0,25	46,0
MT-650	anatáz	3,20	16,8#	84,43	3,24	0,28	48,8
MT-800	anatáz	3,24	20,7#	68,52	3,72	0,37	61,2
MT-1000	rutil	3,00	≈2	0,22	Inaktív	-	-
ML-5ó	anatáz	3,15	≈1-2	0,57	0,33	5,81	11,3
ML-5óC	anatáz	2,74	≈1-2	0,52	0,47	9,27	13,6
ML-24ó	anatáz	2,83	≈1-2	0,49	0,15	6,16	12,9
ML-24óC	anatáz	3,09	≈1-2	0,45	0,59	13,66	19,4
P25	..	3,10	40	49,1	6,71	0,41	70,2

· - SEM felvételekről; - 89 tömeg % anatáz és 11 tömeg % rutil

41. ábra, A TiO₂ tojások porröntgen diffraktogramjai

A kalcinálási hőmérséklet növelése a kristályok méretének fokozatos növekedésével járt, amíg az anatáz nem rutilizálódott. Csak a diffraktogramok elemzésével nem tudtuk eldönteni, hogy vajon a kristályok alakját változtattuk-e, vagy együtt egyfajta másodlagos szerkezetet alakítanak ki. Ezt eldöntendő pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltuk a mintákat (42. ábra, 43. ábra).

42. ábra, Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel a tojás (MT) alakú kalcinált TiO₂ -ről (sárga) és a lapos (ML) TiO₂ mintáról (zöld)

43. ábra, Transzmissziós elektronmikroszkóp felvétel a tojás (MT) alakú kalcinált TiO_2 -ról (sárga) és a lapos (ML) TiO_2 mintákról (zöld)

Az MT mintákban a tojás alakú részecskék az összes mennyiség 76 %-át teszik ki, habár volt néhány véletlenszerűen összetapadt kristály és nem meghatározható alakú agglomerátum is. A külsejük monodiszperznek mondható, átlagos szélességük (D) $2,2 \mu\text{m}$ ($\pm 13 \%$) hosszúsága pedig (L) $3,3 (\pm 15 \%) \mu\text{m}$. A hosszúságuk/szélességük aránya 1 és 2 között változott. A kalcinálás hőmérséklete és a hosszúság/szélesség hányados között nem volt felfedezhető kapcsolat. A 44. ábra mutatja a szélesség/hosszúság arányát egy mintán belül (ME-800) 80 db tojás alakú részecskénél vizsgáltuk. Az L/D arány jellemzően 1,33-1,83 közé esett. A bemutatott TEM/SEM felvételeken szintén megfigyelhető, hogy a tojás alakú mikrorészecskék poliéderez nanokristályokból épülnek fel, amelyet a röntgendiffraktogramok is igazoltak.

44. ábra, Hosszúság/szélesség (H/Sz) arányok eloszlásának/előfordulásának ábrázolása egy kiválasztott mintában (ME-800)

A következő kalcinálási hőmérsékleten előállított minták esetén (ME - 500, 650, 800 °C-on) a tojás alak szintén megmaradt, a nanoméretű kristályok mérete viszont kissé növekedett (XRD adatokkal alátámasztva). Ugyanakkor 1000 °C-on kalcinálva a mintákat, a rutilizáció teljesen végbement, amint a 41. ábra mutatja. Ezen a hőmérsékleten az egyedi részecskék összeolvadása is megfigyelhető volt, amellyel változatos alakú, 3 µm-nél nagyobb átmérőjű mikrokristályokat kaptunk. Meg kell jegyezzük, hogy a rutil kristályok mérete az XRD-adatokból nem volt meghatározható, mert a részecskék mérete ezeknek a mintáknak az esetében is nagyobb, mint 100 nm ($d > 100$ nm), így csak a SEM/TEM felvételekre támaszkodtunk.

6.3.2. A TiO₂ egyedi kristálylapok szerkezete

A korábbi fejezetben már bemutattam az TiO₂ kristályok vizsgálati eredményeit, ebben a fejezetben továbbiakkal egészítem ki.

Bár világosan látszott a részecskeméret növekedése a SEM felvételeken, azonban konkrét bizonyítékra volt szükség a minta kristályosságáról is. Ezen túlmenően a hidrotermális előállítás során előfordulhat (bárkevessé valószínű), hogy a részecskék nem lesznek teljesen kristályosak, a Raman spektrumok alapján ezt ellenőrizni tudjuk. Az ML-1ó és ML-1óC jelű

minták esetében (45. ábra) a karakterisztikus sávok, amelyek a TiO_2 -hoz tartoznak: 144, 394, 512 és 635 cm^{-1} -nél láthatóak. Figyelembe véve, hogy a TiO_2 -ra (és annak kristályossági fokára) nagyon érzékeny a Raman spektrometria: a jel láthatóan erősödik, ahogy a TiO_2 kristályossági foka nő. Következésképpen a különösen alacsony jelű Raman spektrumú minták (ML-1ó és ML-1óC) nagy valószínűséggel amorf TiO_2 -ot is tartalmaznak, emiatt a fotokatalitikus tulajdonság vizsgálatánál kihagytuk ezeket a mintákat.

A minták Raman spektruma látható a következő ábrán (45. ábra), amelyen megfigyelhető a TiO_2 anatáz jelenléte: a 144, 394, 512 és 635 cm^{-1} -nél [170]. Mindemellett a kristályossági foka az imént említett mintáknak alacsony, különösen a TiO_2 -CNT 1ó minta esetében.

45. ábra, A TiO_2 mikrolapok Raman spektruma

6.3.4. Agglomerátumok - egyedi kristályok optikai tulajdonságai

Mielőtt a TiO_2 agglomerátum fotokatalitikus aktivitásának elemzésére rátérnénk, fontos ismerni a minta optikai tulajdonságait. Ha nincs szignifikáns különbség az optikai sajátosságaikban, akkor a korábbi (6.3.) részben javasolt összehasonlítás megalapozott.

A TiO_2 mikrolapok esetében (46. ábra) egy csúcs figyelhető meg 372 nm-nél. Ugyanez mondható el a tojás alakú mintákról (bár egy enyhe emelkedés figyelhető meg 376 nm-nél, amely ez esetben elhanyagolható). Amint már volt róla szó (az előbbi részben), az 1000 °C-on kalcinált minta (MT-1000) csak rutil fázisú TiO_2 -ot tartalmazott. Ezt a tényt megerősíti, a P25 TiO_2 (amely tartalmaz 5 % rutilt is) DRS spektrumának elsőrendű deriváltja, amelyben 376 nm-nél szintén (anatóz) csúcs figyelhető meg, illetve egy másik (rutil) 400 nm-nél. Mivel nem látunk lényeges különbséget az egyes minták optikai tulajdonságaiban (tiltottsáv-szélesség értékei), így a fotokatalitikus hatékonyságuk magyarázata egyértelműbb.

46. ábra, Agglomerátum és egyedi kristályok diffúz reflexiós spektrumának elsőrendű deriváltja

6.3.5. Agglomerátum - egyedi kristályok fotokatalitikus aktivitása

A tojás alakú és a TiO_2 mikrolapos minták fotokatalitikus hatékonyságát fenol átalakítása során vizsgáltuk, UV megvilágítás alatt. Kétféle megfontolás mentén indulhatunk el

a fotokatalitikus tulajdonság vizsgálatakor: a klasszikus megközelítés alapján a katalizátor tömegére vonatkoztatjuk a kinetikai paramétereket (bomlási sebesség), vagy a másik, ha a katalizátor fajlagos felületét (azaz a megvilágított felületet) vesszük viszonyítási alapul. Az iparban pl. általánosan bevett a tömegre vonatkoztatott érték, mert (alkalmazása egyszerűbb, illetve) a katalizátor- (és más vegyszer-) árak mindig bizonyos tömegre vonatkoztatottak annak ellenére, hogy a katalizátorok hatékonysága a felületen lejátszódó folyamatoktól függ [171]. A katalitikus folyamatokat a felszín anyagi minősége, mérete határozza meg, ezért a fenol átalakításának sebességét a felületre vonatkoztattuk (normalizáltuk) és a felület hatékonyságának bomlászörbéit ábrázoltuk.

47. ábra, A tojás alakú TiO₂ anatáz agglomerátumok felületre számolt fotokatalitikus aktivitása

A tojás alakú, mikrométeres TiO₂ részecskék fotokatalitikus aktivitását fenol bomlásával vizsgáltuk UV fény besugárzással, P25 TiO₂-ot használva referenciakatalizátorként. A kalcinálási hőmérséklet növelésével a fotokatalitikus aktivitás növekedését figyeltük meg (47. ábra). A fenol átalakulás a tojás alakú minták esetén 39,4 % (MT jelű minták) - 61,2 % között változott, azonos megvilágítási körülmények (idő, hőmérséklet) mellett. Az 1000 °C-on kalcinált minta, amely rutilizálódott, inaktívnak bizonyult, a nagy részecskeméretnek és az anatáz fázis hiányának köszönhetően. A következő ábra (48. ábra) a mikrolapok felületre számolt fotokatalitikus aktivitását mutatja, illetve a fenol átalakítását %-ban (49. ábra).

48. ábra, A „lap”- alakú TiO₂ anatóz felületre számolt fotokatalitikus aktivitása

49. ábra, Fenol átalakulása a mikrotojás (MT) és a mikrolapos (ML) minták esetén (azonos körülmények mellett)

A kezdeti bomlási sebességre vonatkozóan a P25 katalizátor $6,70 \cdot 10^{-3} \text{ mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$, amíg a hatékonyabb mikrotojás alakú minta (MT-800) is csak $3,71 \cdot 10^{-3} \text{ mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$ értéket ért el. Habár a különbség a kétféle bomlási hatékonyság között szignifikáns, a MT-800 és P25 minták hatékonysága összemérhető volt (a kezdeti sebességre vonatkozóan). Ebből következően a felületre számolt fenol- átalakítási hatékonyságot határoztam meg, amelyek aktivitása fordított sorrendű volt a tojás alakú minták esetében (50. ábra). A felületre vonatkoztatott sebességállandók rendkívül alacsonyak voltak, az értékük $0,18 \cdot 10^{-4} - 0,37 \cdot 10^{-4} \text{ mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$ között változott. Ezek kisebbek voltak a P25 TiO_2 -nál, mely $0,41 \cdot 10^{-4} \text{ mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

A TiO_2 -lapok (ML) esetében a hidrotermális kristályosítási idő növelésével és az azt követő (400° C -on történő) kalcinálással együtt járt a kristályossági fok növekedése is. A fotokatalitikus reakciók eredményeinek a kiértékelése alapján megállapítottam, hogy a kristályosítási idő növelésével és a kalcinálással kapott minták mindegyikénél határozottan megnőtt a fenol átalakításának hatékonysága (felületre vonatkoztatva): 5,81-ről 9,27 $\text{mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$ -re és 6,16-ről 13,66 $\text{mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$ -re. Meg kell említenem, hogy a „mikro-lapok” fajlagos felülete mérhetetlenül kicsi, így a felületre számolt fotokatalitikus hatékonyság értéke ($13,66 \cdot 10^{-4} \text{ mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$) így sokkal nagyobb lesz, mint a P25 esetében ($0,41 \cdot 10^{-4} \text{ mM perc}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

50. ábra, Felületre vonatkoztatott sebességállandók a fenol átalakítása esetén a mikrotojás (MT) és a mikrolapos (ML) mintákkal

Az eredmények azt mutatják, hogy az anatóz ML-jelű minták hatékonyabbak lehetnek a P25-tel, vagy a „tojásos” (agglomerátumokkal) mintákkal összehasonlítva. Kiértékeléshez a (mérési) felületet használtam, amely közvetlenül elérhető a fény és a reakcióközeg (víz) számára. A SEM felvételekből látható, hogy a mikrotojásos minta rendelkezik olyan hézagokkal, amely szintén lehet aktív a fotokatalitikus reakció alatt. Ez további két reakcióutat feltételez, melyek a következők:

- a.) polikristályos minta (tojásos) részecskéinek „tömbi fázisa” is „használva van”, amelyet megerősít, hogy a fotokatalitikus reakciók végbemennek a tömbi rész beljebb levő részecskéinek felszínén;
- b.) a töltéshordozók jól szeparáltak a részecskék közötti érintkezésnek köszönhetően (elvezetődnek) és a geometriai felszínnek köszönhetően az aktivitás nő. Ennek a magyarázata, hogy a tojás alakú részecske felszínén levő nanokristályok aktiválódnak, mert azokat tudjuk megvilágítani, amíg a tömbi fázisban (beljebb) levők nagyobb valószínűséggel „csak” a töltésszeparációban játszanak szerepet. Illetve meg kell fontolnunk azt az esetet is, hogy az a.) és b.) lehetőség mindegyike fennáll és egymást kiegészítik.

6.4. Hidrotermális TiO₂ kristályosítás különböző szénfajtákon

A titán-dioxid részecskék hidrotermális kristályosítását [161] más szénfajták jelenlétében is elvégeztem, ezek az aktív szén, grafit, szén aerogél, valamint a szén mikroszpirálok voltak. A kísérletektől azt vártam, hogy kiderül, az eltérő szénfajták jelenlétében előállított TiO₂ kristályok között van-e eltérés a morfológiájukban és fotokatalitikus tulajdonságaikban. A keletkezett TiO₂ részecskéket először transzmissziós, majd pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatnak vettem alá, amelyek érdekes eredményt hoztak: szabályos kristályokat kaptunk, amelyek porröntgen diffraktogramjuk alapján túlnyomóan anatóz módosulatúak voltak. Ezt követően kíváncsiak voltunk, hogy a különböző típusú szenek hogyan befolyásolják a kiváló TiO₂ részecskék morfológiáját és szerkezetét (a kristályok alakja, tiltott sáv szélessége, kristály módosulata).

6.4.1. Kristályszerkezeti és morfológiai vizsgálatok

6.4.1.1. Röntgendiffrakciós mérések

A diffraktogramok alapján (51. ábra) elmondható, hogy a minták jelentős többségben anatóz fázist tartalmaznak, az arra jellemző reflexiókkal (25 2 Θ °, ill. hármas csúcs: 37, 37,8 és 38,3 2 Θ °-nál).

Látható, hogy amint növeltük a kristályosítás idejét, az anatáz reflexiói egyre élesednek minden minta sorozat esetében, amelyek közül kivételt képez a grafit tartalmú kompozit. Ebben az esetben 1 órán keresztül (Gr 1 jelű minta) hidrotermális kezelés során előállított katalizátor rutil módosulatú (27,3; 36, és 39,2 $2\theta^\circ$ reflexióknál), az 5 órán át tartó hidrotermális kezelés pedig rutil és anatáz kristályfázist is eredményezett. A 24 órán át kristályosított katalizátor már csak anatáz módosulatot tartalmaz.

51. ábra, A különböző szénfajták jelenlétében 1, 5, 24 órás kristályosítási idő alatt keletkezett minták röntgendiffraktogramjai

6.4.1.2. Pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A többfalú szén nanocső jelenlétében kristályosított mintákat már korábban tárgyaltam (6.2.1. fejezet), így ezekre itt nem térek ki. Alább a róluk készült elektronmikroszkópos felvétel (52. ábra) látható, (a könnyebb) összehasonlítás végett a többi szénfajtát tartalmazó mintával. Az 53. ábra mutatja (a grafit jelenlétében kristályosított TiO_2 -ok közül), hogy a TiO_2 -Gr 1 ó jelzésű katalizátor igen hasonlóan mutatkozott a korábban bemutatott MWCNT 1 (szén nanocsővön növesztett 1 órás) jelzésű katalizátorhoz, de a porröntgen diffraktogramok alapján rutil fázisú kristályokat kaptunk.

52. ábra, Szén nanocső tartalmú: TiO₂-CNT 1ó, 5ó, 24ó jelű minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei (utólag színezettek)

Az élek és sarkok itt még kevésbé fejlettek, jobban lekerekítettek, a méretük elmarad a szén nanocső tartalmú mintához képest ($d \approx 300\text{-}400\text{ nm}$). A kristályalak befolyásolhatósági szintje ennél a sorozatnál kismértékű.

53. ábra, Grafit tartalmú: TiO₂-Gr 1ó, 5ó, 24ó jelű minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

54. ábra, Aktív szén tartalmú minták: AC 1ó, AC 5ó, AC 24ó jelű minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

Az aktív szén jelenlétében előállított katalizátorok esetén (54. ábra) az 1 órán át tartó kristályosítás után kapott kristályok hasonlóak a GR 1ó minták alakjához, különbség viszont, hogy 1 μm -es labdaszerű képződményekbe tömörültek. A kristályosodási folyamat aktív szén esetén tehát úgy történhetett, hogy az amorf szén felületén elkezdődött a részecskék kiválása, majd a már kialakulóban lévő (AC 1ó) kristályra vált ki a többi. Az 5 órás mintánál már találunk fejlett $\{001\}$ Miller-indexű oldalakat, amit előző esetben (1 órás mintánál) csupán az elektronmikroszkópos felvételt tekintve nem igazolhatunk (csak oldalról láthatjuk az összetapadt részecskéket). A 24 órás kristályosítás után kapott minta (AC 24ó) polimorf, ez esetben egységes kristályalakot nem tapasztalunk. Ezek a minták szintén többszöri átkristályosodáson mehetek keresztül, sok kisebb-nagyobb TiO_2 részecske látható, átlagos kristályméretet nem tudunk meghatározni.

55. ábra, Szén aerogél tartalmú minták: AeK1 1ó, AeK1 5ó, AeK1 24ó jelű minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

Szén aerogél (AeK1) esetében az 1 órás hidrotermális kezelés után keletkezett TiO_2 részecskék nagyon egységes alakúak és méretűek, jól láthatóan (55. ábra) kifejlett $\{001\}$ oldallal. Az 5, 24 órás mintáknál a $\{011\}$ és az $\{101\}$ oldalak is kifejlődtek, határvonalaik élesek, és a korábbiakkal ellentétben ezek az oldalak már nagyobb arányban vannak jelen a mintában (méretük egymással összemérhető); illetve mindkettő esetén megfigyelhetők nagyobb (3-4 μm) kristályok, de letöredezett, kis „részek” is.

56. ábra, A szén aerogél AeK₂ jelenlétében: 1ó, 5ó, 24ó jelű minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

Az AeK₂-jelzésű aerogéles TiO₂ minták esetén (56. ábra) az 1 órás hidrotermális kezelésben részesülő mintáról nem sikerült nagyobb felbontású elektronmikroszkópos felvételt készíteni, az 5, 24 óráig kristályosított mintákról viszont igen. Ezeknél szintén látszik a {001}-es indexű oldal túlnyomó jelenléte, 5 órás (AeK₂ 5ó) esetben az oldal szélénél láthatóan megjelenik a {011} és az {101} oldal éles határvonallal, amelyek a 24 órás mintáknál arányaiban nagyobbak, ami a kristályok méretéről is elmondható (az 5 óráig tartó szintézis során előállítottok képest).

57. ábra, Szénszálak, mikroszpirálok jelenlétében, 24 óra után keletkezett TiO₂ minták pásztázó elektronmikroszkópos felvételei

Kísérletet tettem mikroszpirálok [172] jelenlétében is TiO₂ részecskék előállítására, azonban a pásztázó elektronmikroszkópos felvételen (57. ábra) látható, hogy a minta igen heterogén. Ahogy vártuk, a szénszálak mérete túl nagy a keletkezett TiO₂-hoz képest (szén nanocső esetében fordítva volt), így vélhetően rosszabb kontaktus valósul meg a két anyag között, s mivel nem fedeztünk fel sem egységes alakú, sem egységes méretű kristályokat, így ezeket a mintákat nem vizsgáltuk a későbbiekben.

6.4.2. Termogravimetriás mérések eredménye

A termogravimetriás mérésektől azt vártuk, hogy az egyes minták széntartalmát elégetve meghatározzuk pontos mennyiségüket a mintákban. Mivel az 1, 5, 24 óráig tartó kristályosítás után különböző tömegű $\text{TiO}_2\text{-C}$ kompozitokat kaptunk, így várható volt, hogy az egyes minták széntartalma arányaiban van eltérés. Az 1 órás minták jellemzően nagyon kis tömegűek voltak ($\approx 30\text{-}50\text{ mg}$) színük is sötétszürke-fekete, így azok széntartalma igen jelentősnek tűnt, de olyan kis mennyiségben állítottam elő, hogy az 5, 24 órás mintákat tudtam behatóbban (többféle módszerrel) vizsgálni. Az 5 órás minták tömege 1 g körül változott, míg a 24 órás kristályosítás után kapott minták tömege 1,6 g körül.

A TG görbén a hőmérséklet emelkedésével együtt látnunk kellene a víz párolgását, ill. a szén égését (amely $400\text{ }^\circ\text{C}$ körül történik), azonban ez utóbbit egyik mintánál sem tapasztaltuk, nem jelentkezett kiugró érték az exoterm folyamatok vizsgálatakor. Egy tipikus Termogravimetriás görbét mutat az 58. ábra (Aerogél 5 órás minta).

58. ábra, Termogravimetriás görbe (AeK2 5óra jelű minta)

6.4.3. Optikai tulajdonságok meghatározása

Annak felderítése érdekében, hogy a különböző kristálypromótorok okoznak-e változást a keletkező TiO_2 (minták) optikai tulajdonságában, diffúz reflexiós spektrometriát alkalmaztam. A tiltott sáv szélességének lehetséges változását tudjuk meghatározni a spektrumokból (elsőrendű deriváltból), amely a lehetséges elektronátmenetekhez kapcsolódó

energiát mutatja meg. Az 59. ábra szemlélteti a titán-dioxidok diffúz reflexiós spektrumait, amelyekről leolvasható, hogy az egyes katalizátorok milyen hullámhossztartományba eső fotonokat képesek reflektálni/elnyelni. Meg kell említenünk azonban, hogy a fényelnyelés nem jelenti feltétlenül azt, hogy az adott fotokatalizátor valóban gerjesztődik az adott hullámhosszú fotonnal, mert nem minden elnyelt foton hasznosul [173]. Az összes minta színe szürke, az 1 órásaké sötét, míg az 5 órásaké világosszürke, a 24 órásak pedig már majdnem fehérek, ami annak köszönhető, hogy a hosszabb kristályosítási idő alatt a bevitt (0,15 mg) szénmennyiség mellett egyre több TiO₂ kristály keletkezett.

59. ábra, Különböző TiO₂ -C minták diffúz reflexiós spektrumai

6.4.4. TiO₂ -C minták fotokatalitikus aktivitásának vizsgálata

Fenol átalakítását vizsgálva nem tapasztaltam jelentős fotokatalitikus aktivitást. Ezért másik modellszennyezőt választottam, a rodamin B-t, melyet mások is alkalmaztak a TiO₂ aktivitásának felderítésére. Rodamin B UV-fény alatti átalakításának vizsgálatakor ki tudunk mutatni különbségeket az eltérő szénfajták jelenlétében előállított TiO₂ mintákkal (60. és 61. ábra), bár a P25 hatékonyabbnak bizonyult.

60. ábra, A TiO_2 -C minták rodamin B átalakítás közben

61. ábra, Rodamin B átalakulása UV megvilágítás alatt eltérő TiO_2 -C katalizátorokkal

Az eredmények alapján legjobb a (funkcionalizált) többfalú nanocső jelenlétében, 24 óra alatt keletkezett TiO_2 lett, de hozzá közeli értéket mutat az aktív szénen tartalmazó, szintén 24 óra alatt keletkezett TiO_2 . Hozzá kell tennem, hogy (mivel az előző fejezetekben szó volt a fajlagos felületre vonatkoztatott elbomlott szennyezőanyag-mennyiségről) ebben az esetben nem végeztünk fajlagos felület meghatározást, így csak a katalizátor tömegére tudunk szennyezőanyag-bomlást vonatkoztatni.

Az optikai vizsgálat alapján a tiltott sáv szélesség értékeit is bemutatom (5. táblázatban), melyeket szintén a Kubelka-Munk féle számítással kaptam [163]. A táblázatban levő tiltottsáv

szélesség értékek azonban alacsonyabbak, mint a már általam bemutatott, 8. ábrán (20. oldalon) levők. Valószínűleg itt ez a jelenlevő szénfajtának tulajdonítható be, amely a minta fényelnyelő-képességét befolyásolja, de a TiO_2 tiltott sáv szélességét valójában nem változtatja meg.

5. táblázat, A TiO_2 -„C” kompozitok jellemzői

Kristályosító promótor	Szintézis ideje	Kristálméret (μm)	Tiltott sáv szélesség (eV)	Kristályfázis
MWCNT	1	0,5	3,04	Anatáz
	5	1,0	3,07	Anatáz
	24	2,0	3,14	Anatáz
Grafit	1	0,4	2,98	Anatáz
	5	2,0	3,08	Anatáz
	24	2,0	3,11	Anatáz
Aktív szén	1	0,4	2,97	Rutil
	5	1,0	2,92	Anatáz
	24	2,0	3,01	Anatáz
Szén aerogélK1	1	0,2	-	Anatáz
	5	2,0	3,06	Anatáz
	24	3,0	3,12	Anatáz
Szén aerogélK2	1	-	-	Anatáz
	5	5,0	3,09	Anatáz
	24	5,0	3,10	Anatáz

Köszönetnyilvánítás

Hálával tartozom Dr. Dombi András professzor úrnak, akinek köszönhetem, hogy a Környezetkémiai Kutatócsoport tagja lettem, és szakmai fejlődésemet észrevételeivel a kezdetektől segítette.

Ezúton köszönöm témavezetőmnek, Dr. Pap Zsoltnak, aki szakmailag és emberileg is mindvégig támogatott, biztatott és lehetőséget adott saját ötleteim megvalósításához.

Köszönettel tartozom Dr. Hernádi Klára professzor asszonynak, aki mentorálásával támogatott, és akihez bármikor bizalommal fordulhattam problémáimmal, kérdéseimmel.

Köszönöm Dr. Kónya Zoltán professzor úrnak az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék vezetőjének, aki lehetővé tette számomra, hogy a tanszéken végezhessem a kísérleteim egy részét.

Köszönettel tartozom kutatócsoportunk korábbi tagjának, Dr. Mogyorósi Károlynak aki segítőkész iránymutatása mellett kezdtem meg munkámat.

Köszönöm továbbá doktorandusz társaimnak Szabó Emesének, Veréb Gábornak, Karácsonyi Évának, Kása Zsoltnak, Németh Zoltánnak, Réti Balázsnak, és Berki Péternek a kutatómunkám során nyújtott segítséget, valamint a kutatócsoport további tagjainak is a mindennapok kellemes légkörét.

Köszönettel tartozom a Kolozsváron, a Babes-Bolyai Tudományegyetemen működő, Prof. Dr. Baia Lucian által vezetett “Materials for Environmental Applications-MFEA” kutatócsoportnak a különböző mérés technikákban nyújtott segítségért, külön köszönöm Saszet Katának és Kedves Zsolt Endrének a közös munkát.

Köszönettel tartozom Dr. Berkesi Ottónak, valamint Dr. Magyar Klárának az Infravörös spektroszkópiai mérésekért.

Továbbá köszönetet mondok pénzügyi támogatóinknak: a Svájci-Magyar Hozzájárulásnak (SH/7/2/20), amelynek keretében a kutatásomat végeztem. Köszönöm a Campus Hungary pályázatnak, hogy lehetővé tette számomra a külföldi méréseket, valamint a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatalnak (NKFP DA THERM TECH 08 A4).

Köszönöm családomnak: szüleimnek a lehetőséget és a támogatást egyetemi és doktori tanulmányaim során. Különösképp hálás vagyok férjemnek a sok biztatásért, a munkámhoz szükséges háttér megteremtéséért, s nem utolsósorban gyermekeimnek: Máténak, Zsófinak és Flórinak is az irántam tanúsított megértésükért. ☺

Irodalomjegyzék

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [2] A. Ajmal, I. Majeed, R. N. Malik, H. Idriss, M. A. Nadeem, *RSC Advances* 4 (2014) 37003-39026.
- [3] R. Carafa, J. Wollgast, E. Canuti, J. Lighthart, S. Dueri, G. Hanke, S. J. Eisenreich, P. Viaroli, J. M. Zaldivar, *Chemosphere* 69 (2007) 1625-1637.
- [4] A. K. Sarmah, M. T. Meyer, A. B. Boxall, *Chemosphere* 65 (2006) 725-759.
- [5] Yongjun Zhang, Sven-Uwe Geißen, Carmen Gal, *Chemosphere* 73 (2008) 1151-1161.
- [6] T. Ochiai, A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 247-262.
- [7] G. Kovács, L. Baia, A. Vulpoi, T. Radu, É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, S. Simon, Z. Pap, *Applied Catalysis B: Environmental* 147 (2014) 508-517.
- [8] L. Baia, A. Vulpoi, T. Radu, É. Karácsonyi, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, S. Simon, K. Norén, S. E. Canton, G. Kovács, Zs. Pap, *Applied Catalysis B: Environmental* 148-149 (2014) 589-600.
- [9] L. Baia, E. Orbán, S. Fodor, B. Hampel, E. Z. Kedves, K. Saszet, I. Székely, É. Karácsonyi, B. Réti, P. Berki, A. Vulpoi, K. Magyari, A. Csavdári, C. Bolla, V. Coşoveanu, K. Hernádi, M. Baia, A. Dombi, V. Danciu, G. Kovács, Z. Pap, *Materials Science in Semiconductor Processing* 42 (2016) 66-71.
- [10] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hegde, G. Madras, *Applied Catalysis B: Environmental* 48 (2004) 83-93.
- [11] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, M. A. Hashib, *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 311-330.
- [12] S. Esplugas, J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodriguez, *Water Res* 36 (2002) 1034-1042.
- [13] M. Qamar, M. Muneer, D. Bahnemann, *Journal of Environmental Management* 80 (2006) 99-106.
- [14] S. Maddila, P. Lavanya, S. B. Jonnalagadda, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 24 (2015) 333-341.
- [15] Y. S. Kim, L. T. Linh, E. S. Park, S. Chin, G.-N. Bae, J. Jurng, *Powder Technology* 215-216 (2012) 195-199.

- [16] A. L. Giraldo, G. A. Penuela, R. A. Torres-Palma, N. J. Pino, R. A. Palominos, H. D. Mansilla, *Water Res* 44 (2010) 5158-5167.
- [17] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane, *International Biodeterioration & Biodegradation* 65 (2011) 997-1003.
- [18] J. Zhang, D. Fu, Y. Xu, C. Liu, *Journal of Environmental Sciences* 22 (2010) 1281-1289.
- [19] K. Kümmerer, *Chemosphere* 75 (2009) 417-434.
- [20] J. Lyu, L. Zhu, C. Burda, *Catalysis Today* 225 (2014) 24-33.
- [21] H.-E. Wang, L.-X. Zheng, C.-P. Liu, Y.-K. Liu, C.-Y. Luan, H. Cheng, Y. Y. Li, L. Martinu, J. A. Zapien, I. Bello, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 10419-10425.
- [22] X. Chen, S. S. Mao, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2891-2959.
- [23] A. Berkó, R. Gubó, L. Óvári, L. Bugyi, I. Szent, Z. Kónya, *Langmuir* 29 (2013) 15868-15877.
- [24] J. Kiss, L. Óvári, A. Oszkó, G. Pótári, M. Tóth, K. Baán, A. Erdőhelyi, *Catalysis Today* 181 (2012) 163-170.
- [25] G. Veréb, L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, A. Dombi, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 566-574.
- [26] G. Veréb, L. Manczinger, A. Oszkó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 194-201.
- [27] P. M. Perillo, D. F. Rodríguez, *Sensors and Actuators B: Chemical* 193 (2014) 263-266.
- [28] S.-Y. Lee, S.-J. Park, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 19 (2013) 1761-1769.
- [29] C. M. Sayes, R. Wahi, P. A. Kurian, Y. Liu, J. L. West, K. D. Ausman, D. B. Warheit, V. L. Colvin, *Toxicological Sciences* 92 (2006) 174-185.
- [30] Á. Kmetykó, K. Mogyorósi, V. Gerse, Z. Kónya, P. Pusztai, A. Dombi, K. Hernádi, *Materials* 7 (2014) 7022-7038.
- [31] L. Chen, J. Tian, H. Qiu, Y. Yin, X. Wang, J. Dai, P. Wu, A. Wang, L. Chu, *Ceramics International* 35 (2009) 3275-3280.
- [32] E. Sennik, N. Kilinc, Z. Z. Ozturk, *Journal of Alloys and Compounds* 616 (2014) 89-96.
- [33] U. W. Florence Benoit-Marquié, Valérie Simon, André M. Braun,, M.-T. M. Esther Oliveros, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 132 (2000) 225–232.
- [34] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 305-312.

- [35] B. Réti, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, *Applied Catalysis A: General* 469 (2014) 153-158.
- [36] M. Zayat, P. Garcia-Parejo, D. Levy, *Chemical Society Reviews* 36 (2007) 1270-1281.
- [37] A. Zielińska-Jurek, *Journal of Nanomaterials* 2014 (2014) 1-17.
- [38] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow, M. J. Powell, R. G. Palgrave, I. P. Parkin, G. W. Watson, T. W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A. A. Sokol, *Nature Materials* 12 (2013) 798-801.
- [39] Y. F. Li, U. Aschauer, J. Chen, A. Selloni, *Accounts of Chemical Research* 47 (2014) 3361-3368.
- [40] N. G. Petrik, Z. Zhang, Y. Du, Z. Dohnálek, I. Lyubinetsky, G. A. Kimmel, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 12407-12411.
- [41] A. Fujishima, X. Zhang, D. Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515-582.
- [42] D. F. O. Craig S. Turchi, *Journal of Catalysis* 122 (1990) 178-192.
- [43] C.-y. Wang, R. Pagel, J. K. Dohrmann, D. W. Bahnemann, *Comptes Rendus Chimie* 9 (2006) 761-773.
- [44] M. Rusu, M. Baia, Z. Pap, V. Danciu, L. Baia, *Journal of Molecular Structure* 1073 (2014) 150-156.
- [45] G. A. Ozin, *Advanced Materials* 6 (1994) 71-76.
- [46] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, M. Zhou, X. Zhao, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 253 (2006) 112-118.
- [47] G. L. Hua Gui Yang, Shi Zhang Qiao, Cheng Hua Sun, Yong Gang Jin, Sean Campbell Smith, Jin Zou, Hui Ming Cheng, Gao Qing Lu, *Journal of the American Chemical Society* 131 (11) (2009) 4078-4083.
- [48] K. Byrappa, T. Adschiri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117-166.
- [49] M. Inagaki, R. Nonaka, B. Tryba, A. W. Morawski, *Chemosphere* 64 (2006) 437-445.
- [50] Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 4815-4820.
- [51] S. K. Shriwastava, S. Singh, *International Journal of Hybrid Information Technology* 9 (2016) 267-274.
- [52] X. Shao, W. Lu, R. Zhang, F. Pan, *Scientific Reports* 3:3018 (2013) 1-9.
- [53] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, D. D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: Environmental* 125 (2012) 331-349.

- [54] H. Pang, Y. Li, L. Guan, Q. Lu, F. Gao, *Catalysis Communications* 12 (2011) 611-615.
- [55] C.-J. Lin, W.-T. Yang, *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 131-137.
- [56] J. Kiss, P. Pusztai, L. Óvari, K. Baán, G. Merza, A. Erdőhelyi, A. Kukovecz, Z. Kónya, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 12 (2014) 252-258.
- [57] T. Lv, L. Pan, X. Liu, T. Lu, G. Zhu, Z. Sun, C. Q. Sun, *Catalysis Science & Technology* 2 (2012) 754-758.
- [58] V. Vaiano, O. Sacco, D. Sannino, P. Ciambelli, *Chemical Engineering Journal* 261 (2015) 3-8.
- [59] R. Kun, S. Tarján, A. Oszkó, T. Seemann, V. Zöllmer, M. Busse, I. Dékány, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 3076-3084.
- [60] M. Gratzel, *Nature* 414 (2001) 338-344.
- [61] G. Liu, L.-C. Yin, J. Wang, P. Niu, C. Zhen, Y. Xie, H.-M. Cheng, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 9603-9610.
- [62] Y. Liu, H. Wang, H. Li, W. Zhao, C. Liang, H. Huang, Y. Deng, H. Shen, *J Colloid Interface Sci* 363 (2011) 504-510.
- [63] Y. L. Weiwei Chang, Qi Sun, Xiangju Meng, Feng-Shou Xiao, *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 2004-2008.
- [64] X. Q. Gong, A. Selloni, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 19560-19652.
- [65] G. S. Herman, M. R. Sievers, Y. Gao, *Phys Rev Lett* 84 (2000) 3354-3357.
- [66] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, *Physical Review B* 63 (2001) 155409.
- [67] A. Selloni, *Nature Materials* 7 (2008) 613-615.
- [68] M. Mohl, Egydimenziós fém nanoszerkezetek előállítása és vizsgálata, Ph.D. értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, Magyarország, 2011.
- [69] Z. L. Wang, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 1153-1175.
- [70] M. Dozzi, E. Selli, *Catalysts* 3 (2013) 455-485.
- [71] U. Diebold, N. Ruzycki, G. S. Herman, A. Selloni, *Catalysis Today* 85 (2003) 93-100.
- [72] H. G. Yang, C. H. Sun, S. Z. Qiao, J. Zou, G. Liu, S. C. Smith, H. M. Cheng, G. Q. Lu, *Nature* 453 (2008) 638-641.
- [73] X. Han, Q. Kuang, M. Jin, Z. Xie, L. Zheng, *Journal of the American Chemical Society* 131 (2009) 3152-3153.
- [74] J. Y. Quanlong Xu, Jun Zhang, Jinfeng Zhang, Gang Liu, *Chemical Communications* 51 (2015) 7950-7953.
- [75] B. Wu, C. Guo, N. Zheng, Z. Xie, G. D. Stucky, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 17563-17567.

- [76] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011) 7197-7204.
- [77] J. Yu, Q. Xiang, J. Ran, S. Mann, *Crystal Engineering Communication* 12 (2010) 872-879.
- [78] Z.-Y. Jiang, Q. Kuang, Z.-X. Xie, L.-S. Zheng, *Advanced Functional Materials* 20 (2010) 3634-3645.
- [79] G. Liu, J. C. Yu, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Chemical Communications* 47 (2011) 6763-6783.
- [80] H. B. Jiang, Q. Cuan, C. Z. Wen, J. Xing, D. Wu, X. Q. Gong, C. Li, H. G. Yang, *Angewandte Chemie* 50 (2011) 3764-3768.
- [81] Z. Niu, Y. Li, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 72-83.
- [82] D. G. Calatayud, M. Rodríguez, T. Jardiel, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 54 (2015) 159-165.
- [83] J. F. B. R. Lee Penn, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (1999) 1549-1557.
- [84] K. M. L. Huazhong Liu, Chunxu Panb, *RSC Advances* 4 (2014) 35928-35942
- [85] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. R. Kumarasinghe, A. K. Mallick, D. Tsoutsou, G. C. Smith, R. Stockbauer, S. Patel, M. Grätzel, R. Hengerer, *Physical Review B* 67 (2003) 035110
- [86] A. G. Thomas, W. R. Flavell, A. K. Mallick, A. R. Kumarasinghe, D. Tsoutsou, N. Khan, C. Chatwin, S. Rayner, G. C. Smith, R. L. Stockbauer, S. Warren, T. K. Johal, S. Patel, D. Holland, A. Taleb, F. Wiame, *Physical Review B* 75 (2007).
- [87] G. S. Herman, Z. Dohnálek, N. Ruzyski, U. Diebold, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 2788-2795.
- [88] C. Arrouvel, M. Digne, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 152-166.
- [89] A. Tilocca, A. Selloni, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 19314-19319.
- [90] L.-M. Liu, P. Crawford, P. Hu, *Progress in Surface Science* 84 (2009) 155-176.
- [91] R. D. Iyengar, M. Codell, *Advances in Colloid and Interface Science* 3 (1972) 365–388.
- [92] D. C. Cronmeyer, *Physical Review* 113 (1959) 1222-1226.
- [93] E. Serwicka, *Colloids and Surfaces* 13 (1985) 287-293.
- [94] G. Wang, H. Wang, Y. Ling, Y. Tang, X. Yang, R. C. Fitzmorris, C. Wang, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Letters* 11 (2011) 3026-3033.
- [95] N. Ohtsu, K. Kodama, K. Kitagawa, K. Wagatsuma, *Applied Surface Science* 256 (2010) 4522-4526.

- [96] Philippe Kern, Christian Jäggi, Ivo Utke, Vinzenz Friedli, Johann Michler, *Applied Physics Letters* 89, 021902 (2006) 1-4.
- [97] S. E. P. Alexandra Teleki, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 3742-3747.
- [98] Z. Pap, É. Karácsanyi, Z. Cegléd, A. Dombi, V. Danciu, I. C. Popescu, L. Baia, A. Oszkó, K. Mogyorósi, *Applied Catalysis B: Environmental* 111-112 (2012) 595-604.
- [99] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E.K. Vestergaard, E. Wahlström, M.D. Rasmussen, P. Thstrup, L.M. Molina, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, *Surface Science* 598 (2005) 226–245
- [100] D. Zhang, G. Li, X. Yang, J. C. Yu, *Chemical Communications* (2009) 4381-4383.
- [101] Y. Alivov, Z. Y. Fan, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 12954-12957.
- [102] X. Y. Ma, Z. G. Chen, S. B. Hartono, H. B. Jiang, J. Zou, S. Z. Qiao, H. G. Yang, *Chemical Communications* 46 (2010) 6608-6610.
- [103] G. Liu, C. Sun, H. G. Yang, S. C. Smith, L. Wang, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Chemical Communications* 46 (2010) 755-757.
- [104] J. Pan, G. Liu, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Angewandte Chemie* 50 (2011) 2133-2137.
- [105] P. Deák, B. I. Aradi, T. Frauenheim, *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011) 3443-3446.
- [106] D. Monllor-Satoca, R. Gómez, M. González-Hidalgo, P. Salvador, *Catalysis Today* 129 (2007) 247-255.
- [107] J. Blomquist, L. E. Walle, P. Uvdal, A. Borg, A. Sandell, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 16616-16621.
- [108] A. Vittadini, A. Selloni, F. P. Rotzinger, M. Grätzel, *Physical Review Letters* 81 (1998) 2954-2957.
- [109] D. Zhang, G. Li, H. Wang, K. M. Chan, J. C. Yu, *Crystal Growth & Design* 10 (2010) 1130-1137.
- [110] X. Zhao, W. Jin, J. Cai, J. Ye, Z. Li, Y. Ma, J. Xie, L. Qi, *Advanced Functional Materials* 21 (2011) 3554-3563.
- [111] C. Hu, X. Zhang, W. Li, Y. Yan, G. Xi, H. Yang, J. Li, H. Bai, *Journal of Materials Chemistry A* 2 (2014) 2040-2043.
- [112] S. Ding, J. S. Chen, Z. Wang, Y. L. Cheah, S. Madhavi, X. Hu, X. W. Lou, *Journal of Materials Chemistry* 21 (2011) 1677-1680.
- [113] G. D. Barmparis, Z. Lodziana, N. Lopez, I. N. Remediakis, *Beilstein J Nanotechnol* 6 (2015) 361-368.
- [114] G. Wulff, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* 34 (1901) 449-530.

- [115] J. Li, D. Xu, *Chemical Communications* 46 (2010) 2301-2303.
- [116] H. Xu, S. Ouyang, P. Li, T. Kako, J. Ye, *ACS Appl Mater Interfaces* 5 (2013) 1348-1354.
- [117] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 3062-3069.
- [118] T. Ohno, K. Sarukawa, M. Matsumura, *New Journal of Chemistry* 26 (2002) 1167-1170.
- [119] J. Yu, T. Ma, S. Liu, *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011) 3491-3501.
- [120] Y. L. Pang, S. Lim, H. C. Ong, W. T. Chong, *Applied Catalysis A: General* 481 (2014) 127-142.
- [121] D. Bamba, M. Coulibaly, C. I. Fort, C. L. Coteș, Z. Pap, K. Vajda, E. G. Zoro, N. A. Yao, V. Danciu, D. Robert, *Physica Status Solidi (b)* 252 (2015) 2503-2511.
- [122] A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (2016) 5200-5206
- [123] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [124] A. Quintanilla, J. Casas, J. Zazo, A. Mohedano, J. Rodriguez, *Applied Catalysis B: Environmental* 62 (2006) 115-120.
- [125] N. Sobana, M. Swaminathan, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007) 727-734.
- [126] X. Wang, Y. Liu, Z. Hu, Y. Chen, W. Liu, G. Zhao, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 1061-1067.
- [127] Meltem Asiltürk, Sadiye Sener, *Chemical Engineering Journal* 180 (2012) 354–363
- [128] R. A. Reynolds, R. A. Greinke, *Carbon* 39 (2001) 479-481.
- [129] B. Ntsemdwana, S. Sampath, B. B. Mamba, O. A. Arotiba, *Photochemical & Photobiological Sciences* 12 (2013) 1091-102.
- [130] D. Maruthamani, D. Divakar, M. Kumaravel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 30 (2015) 33–43.
- [131] A. K. Thapa, G. Park, H. Nakamura, T. Ishihara, N. Moriyama, T. Kawamura, H. Wang, M. Yoshio, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 7305-7309.
- [132] O. Akhavan, E. Ghaderi, K. Rahimi, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 23260-23266.
- [133] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, V. Likodimos, P. Falaras, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, A. M. T. Silva, *Applied Catalysis B: Environmental* 158-159 (2014) 329-340.

- [134] J. P. Berninger, B. Du, K. A. Connors, S. A. Eytcheson, M. A. Kolkmeier, K. N. Prosser, T. W. Valenti, Jr., C. K. Chambliss, B. W. Brooks, *Environmental Toxicology and Chemistry* 30 (2011) 2065-2072.
- [135] M. F. Phaedon Avouris, Vasili Perebeinos, *Nature Photonics* 2 (2008) 341-350.
- [136] C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, *ChemPhysChem* 2 (2001) 78-105.
- [137] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [138] A. Yu, H. Hu, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. Gao, B. Zhao, R. C. Haddon, *Composites Science and Technology* 66 (2006) 1190-1197.
- [139] C. B. Jacobs, M. J. Peairs, B. J. Venton, *Analytica Chimica Acta* 662 (2010) 105-127.
- [140] R. Smajda, Z. Györi, A. Sági, M. Veres, A. Oszkó, J. Kis-Csítári, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Journal of Molecular Structure* 834-836 (2007) 471-476.
- [141] H. Chu, L. Wei, R. Cui, J. Wang, Y. Li, *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010) 1117-1134.
- [142] O. U. Toru Kuzumaki, Hideki Ichinose, Kunio Ito, *Advanced Engineering Materials* 2 (2000) 416-418.
- [143] S. I. Michael J. Biercuk, Charles M. Marcus, Paul L. McEuen, *Carbon Nanotubes, Topics Appl. Physics* 111 (2008) 455-493.
- [144] L. Kavan, R. Bacsá, M. Tunckol, P. Serp, S. M. Zakeeruddin, F. Le Formal, M. Zúkalová, M. Graetzel, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 5360-5369.
- [145] E. C. Klára Hernádi, Jin Won Seo, László Forró, *Langmuir* 19 (2003) 7026-7029.
- [146] Z. Németh, E. Horváth, A. Magrez, B. Réti, P. Berki, L. Forró, K. Hernádi, *Materials & Design* 86 (2015) 198-203.
- [147] I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, R. H. Hauge, *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 1157-1161.
- [148] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, M. M. J. Treacy, *Advanced Materials* 10 (1998) 611-613.
- [149] M. N. Tchoul, W. T. Ford, G. Lolli, D. E. Resasco, S. Arepalli, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 5765-5772.
- [150] K. E. Tettey, M. Q. Yee, D. Lee, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 2646-2652.
- [151] T. Ueda, K. Takahashi, F. Mitsugi, T. Ikegami, *Diamond and Related Materials* 18 (2009) 493-496.

- [152] D. Y. Lee, C. Y. Shin, S. J. Yoon, H. Y. Lee, W. Lee, N. K. Shrestha, J. K. Lee, S. H. Han, *Scientific Reports* 4 (2014) 3930.
- [153] Y. Yu, J. C. Yu, C.-Y. Chan, Y.-K. Che, J.-C. Zhao, L. Ding, W.-K. Ge, P.-K. Wong, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 1-11.
- [154] N. Mohaghegh, M. Faraji, F. Gobal, M. R. Gholami, *RSC Advances* 5 (2015) 44840-44846.
- [155] R. Balázs, Titán-dioxid alapú, többfalú szén nanocső tartalmú kompozitok előállítása, jellemzése és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálata, Ph.D. értekezés, Szegedi Tudományegyetem, Szeged, Magyarország, 2015.
- [156] Y. Yao, G. Li, S. Ciston, R. M. Lueptow, K. A. Gray, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 4952-4957.
- [157] M.-l. Chen, F.-j. Zhang, W.-c. Oh, *New Carbon Materials* 24 (2009) 159-166.
- [158] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Advanced Materials* 21 (2009) 2233-2239.
- [159] K. Hernadi, E. Ljubović, J. W. Seo, L. Forró, *Acta Materialia* 51 (2003) 1447-1452.
- [160] A. Jitianu, T. Cacciaguerra, R. Benoit, S. Delpeux, F. Béguin, S. Bonnamy, *Carbon* 42 (2004) 1147-1151.
- [161] W. Guo, F. Zhang, C. Lin, Z. L. Wang, *Advanced Materials* 24 (2012) 4761-4764.
- [162] L. Gu, J. Wang, H. Cheng, Y. Du, X. Han, *Chemical Communications (Camb)* 48 (2012) 6978-6980.
- [163] A. A. Kokhanovsky, *Journal of Physics D: Applied Physics* 40 (2007) 2210-2216.
- [164] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 235 (2005) 194-199.
- [165] M. T. D. Marye Anne Fox, *Chemical Reviews* 93 (1993) 341-357.
- [166] Z. Ambrus, K. Mogyorósi, Á. Szalai, T. Alapi, K. Demeter, A. Dombi, P. Sipos, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 153-161.
- [167] Zs. Pap, V. Danciu, Z. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombi, K. Mogyorósi, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 461-470.
- [168] Y. Jo, I. Jung, I. Lee, J. Choi, Y. Tak, *Electrochemistry Communications* 12 (2010) 616-619.
- [169] G. Liu, H. G. Yang, J. Pan, Y. Q. Yang, G. Q. Lu, H. M. Cheng, *Chemical Reviews* 114 (2014) 9559-9612.
- [170] D. Georgescu, L. Baia, O. Ersen, M. Baia, S. Simon, *Journal of Raman Spectroscopy* 43 (2012) 876-883.

- [171] X. Mao, Z. Wang, X. Lang, Q. Hao, B. Wen, D. Dai, C. Zhou, L.-M. Liu, X. Yang, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 6121-6127.
- [172] A. Kinka, E. Kecsenovity, D. Fejes, P. Berki, K. Hernádi, *IEEE-NANO 2015 - 15th International Conference on Nanotechnology* (2015) 291-294.
- [173] Z. Pap, K. Mogyorósi, G. Veréb, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, L. Baia, *Journal of Molecular Structure* 1073 (2014) 157-163.
- [174] E. Couteau, K. Hernadi, J. W. Seo, L. Thiên-Nga, C. Mikó, R. Gaál, L. Forró, *Chemical Physics Letters* 378 (2003) 9-17.
- [175] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, *Carbon* 46 (2008) 833-840.
- [176] L. C. Cotet, V. Danciu, V. Coşoveanu, I. C. Popescu, A. Roig, E. Molins, *Revue Roumaine de Chimie* 52 (2007) 1077-1081.

Összefoglalás

Munkám során sikeresen állítottam elő $\text{TiO}_2\text{-C}$ kompozitokat ultrahangos rázatással, majd hidrotermális kristályosítással, amely során a szén, mint kristálypromótor játszott szerepet. Vizsgáltam a különböző szénfajták, valamint a fluorid-ion (F^-), mint alakszabályzó reagens hatását a kialakuló kristályokra; valamint bizonyos mintáknál utólagos kalcinálást alkalmaztam az átkristályosodás hatásait vizsgálva. A kompozitok hatékonyságának felderítésére fotokatalitikus méréseket végeztem különböző modellszennyezőkkel. Munkámhoz 3 tudományos szakfolyóiratban megjelent közlemény és 13 külföldi konferenciárésztvétel kapcsolódik.

Ultrahanggal homogenizált és így előállított kompozitok esetében bizonyítottam, hogy abban az esetben tapasztaltam hatékonyságnövekedést fenol bontása esetén, mikor az egyes anyagok érintkezése minél teljesebb volt. A kisebb méretű, nagyobb fajlagos felületű TiO_2 -ok katalitikus aktivitása csökkent a szén nanocső jelenlétében fenol bontásánál. A funkcionizált szén nanocsővel képezett kompozit Aldrich anatáz esetén jobbnak bizonyult minden más vizsgált alapkatalizátornál (pl. P25 vagy Hombicat), vagy ezek kompozitjainál.

Bebizonyosodott, hogy hidrotermális módszerrel, funkcionizált szén nanocső jelenlétében végzett előállítással kapott $\text{TiO}_2\text{-CNT}$ mintáknál a kristályosítási idő változtatása a TiO_2 morfológiai változásával járt.

A hidrotermális kristályosítást szabályozó ágens (HF) mennyiségének vizsgálatakor azt tapasztaltam, hogy F^- -ionok hiányában a kristályosodó TiO_2 rutil fázisú lett, amely a termodinamikai kontrollra utal a kristályosodáskor. Ha a rendszerben HF van jelen, akkor a F^- -ionok stabilizálják és elősegítik a $\{001\}$ lapok kiépülését.

A hidrotermális kristályosítással előállított, nanocsövet tartalmazó mintákat kalcinálásnak is alávettem, amelyek pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatokor üregek megjelenését tapasztaltuk az 1 és 5 órás ($\text{TiO}_2\text{-CNT}$ 16°C, 56°C) minták esetén. Megállapítottam, hogy a lyukak kialakulása 300 °C felett kezdődik és 350 °C-nál már egyértelműen jelen vannak. A 24 órás hidrotermális kezelésnek alávetett mintáknál viszont ezeket csak a transzmissziós elektronmikroszkóppal tudtuk szemügyre venni, amely segítségével látható volt, hogy a lyukak elhelyezkedése és alakja bizonyos rendezettséggel bír. Kialakulásukat összefüggésbe hoztam a kristály kalcinálása során bekövetkező szerkezeti változással, egyfajta stabilizációval, amelyre lehetséges mechanizmust javasolunk.

A lyukak orientációját atomi szinten is megvizsgálva bebizonyosodott, hogy a TiO_2 -CNT 16C, 56C minták esetén a lyukak oldala párhuzamos volt a [010] és az [100] iránnyal, míg a TiO_2 -CNT 246C esetén elfordult és az [110] iránnyal lett párhuzamos.

Röntgen fotoelektron spektroszkópiás ($\text{Ti } 2p^{3/2}$) vizsgálatból kiderült, hogy a nem kalcinált mintáknak a Ti^{3+} tartalma viszonylag kicsi és nem változott jelentősen a hidrotermális kezelési idő növekedésével. A kalcinált minták (TiO_2 -CNT 16C, 56C, 246C) esetében viszont a +3-as oxidációs állapotú Ti atomok számának növekedését mutattam ki. A TiO_2 -CNT 246C jelű (elfordult lyukak) minta esetében a Ti^{3+} mennyiségére az 1 órás és az 5 órás minták értékei közel kétszeresét kaptam. A nem kalcinált minták esetén nem tapasztaltam növekedést a Ti^{3+} mennyiségében, viszont a kalcinált mintáknál igen, így arra következtettem, hogy a Ti^{3+} koncentráció a lyukakkal van összefüggésben. Koncentrációjuk jelentős növekedése pedig a 24 órás mintánál a lyukak elfordulásával van kapcsolatban.

Igazoltam, hogy a hosszabb előállítási idejű (24 óra) és kalcinált TiO_2 -CNT 32 %-kal hatékonyabb fenol-átalakítása során (UV A fény alatt), mint a rövidebb (5 óra) idő alatt keletkezett kompozit. Mivel az egyetlen szerkezeti különbség a két minta között a lyukak irányában volt, ez azt mutatja, hogy a lyukak iránya illetve a Ti^{3+} növekvő mennyisége okozta az aktivitásbeli különbséget. A magas Ti^{3+} koncentráció pedig igen előnyös mert a Ti^{3+} centrum reagálni tud az oldatban levő O_2 -nel és reaktív gyökök kialakulásához vezet, amely elősegíti az oldatban levő szennyezőanyagok átalakítását.

TiO_2 nanorészecskéket előállítottam másfajta módszerrel és összevettem a korábbi mintákkal. Az összehasonlítás szempontja az egyedi kristály, ill. a hierarchikusan szerveződő nagyobb egységek. Bemutattam, hogy mindkét módszer alkalmas hatékony fotokatalizátor előállítására. A fotokatalitikus aktivitás vizsgálatának kiértékelése kétféleképpen történhet: egyik szerint az elbomlott szennyezőanyag mennyiségét a katalizátor tömegére vonatkoztatjuk, másik szerint, az elérhető felszín és annak tulajdonságai a meghatározók. Bemutattam, hogy az anatóz mikrolap hatékonyabb lehet a P25-tel, vagy a tojás alakú (agglomerátumokkal) mintákkal összehasonlítva. A kiértékeléshez a mikrotojás mértani felületét használtam, de mivel pórusai vannak, így rendelkezhet további olyan „területtel”, amely szintén aktív lehet a fotokatalitikus reakció alatt.

A különböző szén jelenlétében előállított TiO_2 -ok esetében a rodamin B átalakításánál különböző fotokatalitikus aktivitást tapasztaltam, meglepetésünkre az aktív szén jelenlétében előállított TiO_2 kompozit majdnem olyan hatékonynak bizonyult, mint a szén nanocsövet tartalmazó kompozit. Szerkezetük vizsgálatával bizonyítottam, hogy a különböző szénfajták jelenlétében előállított TiO_2 kristályok közül a grafit jelenlétében, 1 óráig kristályosított minta

rutil fázisú lett, míg az összes többi anatáz. Megállapítottam, hogy a kristályosító gócként használt szénfajtának meghatározó szerepe volt a kapott TiO_2 -ok fotokatalitikus tulajdonságában is.

A következőkben érdekes lehet a TiO_2 -C kompozitok aktivitási trendjének felderítése a rodamin B modellszennyező esetén.

Summary

During my work different type of TiO_2 -C composites were successfully prepared by ultrasonication, or by hydrothermal crystallization, where the used carbons acted as crystallization promoters. I also investigated the importance of the used carbon types and the impact of the fluoride ions (F^-) as shape-tailoring agent. Calcination method was also applied in order to study the mechanism of recrystallization process. I investigated the degradation of different model pollutants to clarify the photocatalytic performance of the composites. The results were presented at several national and international scientific conferences (13) and published in scientific journals (3).

In case of those TiO_2 composites which were obtained by ultrasonication (used as a homogenization process) method, we found that the efficiency of the phenol degradation significantly increased due to the better/improved contact of the CNT and TiO_2 materials. The photocatalytic activity of TiO_2 with smaller particle size (higher specific surface area) was decreased in the presence of CNT's during phenol degradation. The composite samples which contained functionalized carbon nanotubes and Aldrich anatase showed better performance than other composites and bare TiO_2 (e. g. P25, Hombicat).

In the case of hydrothermal crystallization it was concluded that changing the duration of the crystallization process the morphology of the TiO_2 crystals changed significantly in the TiO_2 -CNT composites.

Investigating the quantity of the shape-tailoring agent (HF) I observed that the obtained TiO_2 microcrystals were rutile in the absence of F^- ions which suggests a thermodynamic control of the hydrothermal crystallization process. In the presence of HF the F^- -ions stabilized and favored the growth of $\{001\}$ -facets.

The samples obtained by hydrothermal crystallization in the presence of CNT were calcined. In these samples peculiar secondary morphological features were observed, e.g. holes (TiO_2 -CNT 1HC, 5HC) by SEM. The formation of the holes started

above/around 300 °C and their presence was obvious at 350 °C. In the case of TiO₂-CNT 24HC samples, the holes were observed by TEM only and their position and shape were well-defined. Their origin might be linked to structural stabilization of a repeated re-crystallization process, and a possible formation mechanism was proposed for it.

The holes orientation was examined at atomic level also and it was observed that in case of sample TiO₂-CNT 1H-C and TiO₂-CNT 5H-C were parallel with the crystallographic directions of [010] and [100], while in the case of TiO₂-CNT 24H-C, they suffered a rotation and became parallel with the [110] direction.

XPS measurements (Ti 2p^{3/2} spectra) indicated that Ti³⁺ concentration did not change with the increase of the hydrothermal treatment, but investigating the calcined materials' (TiO₂-CNT 1H-C, TiO₂-CNT 5H-C and TiO₂-CNT 24H-C) spectra and increase of the Ti³⁺ amount was noticed (with the increase of the hydrothermal treatment time). As the holes rotated (TiO₂-CNT 24H-C), the concentration of Ti³⁺ was nearly threefold compared to TiO₂-CNT 1H-C, TiO₂-CNT 5H-C. I found that the Ti³⁺ concentration of non calcinated samples did not increase during the hydrothermal treatment in time while the Ti³⁺ concentration of calcinated samples did increase. My assumption points out that this significant improvement in Ti³⁺ concentration is assigned to the rotation of the holes what had been obtained in the calcinated samples.

I claim that the phenol degradation of the (TiO₂-CNT) the calcinated composite obtained by longer (24 hours) hydrothermal crystallization time was 32 % more efficient (under UV-A), than the other (TiO₂-CNT 5HC) composites. Since the only morphological difference among the samples was the orientation of the holes, my conclusion was that the orientation of the holes and the increased concentration of Ti³⁺ were the main factors responsible for the photocatalytic activity. The high concentration of Ti³⁺ is very prosperous, due to the Ti³⁺ centers reaction with the available dissolved O₂ and leads to the formation of reactive radicals which are directly responsible for the degradation of organic pollutants.

The different shape manipulation methods can be executed at crystallite level (single crystals), or at aggregation levels of the nanocrystallites - hierarchical shapes. We demonstrated that both of the synthesis procedures can produce efficient photocatalysts. We confirmed that the single crystal anatase (MP series) were more active compared to P25 and hierarchical egg-like (ME series) structures. The geometrical area was used for this estimation, and it may gain additional active area during the photocatalytic process, due to the pores' internal surface.

The investigations of the photocatalytic performance of the TiO₂-C composites, which were produced in the presence of various carbon types by hydrothermal crystallization, were different in the case of rhodamine B. Interestingly the efficiency of TiO₂-AC composite was

very similar to the efficiency of TiO₂-CNT composite. Furthermore, in this experimental set rutile was obtained when graphite was applied for 1 hour as the crystallization promoter, in the other cases only anatase was obtained.

In the future it might be intriguing to investigate the rhodamine B degradation trends with these TiO₂-C composites.

Függelék

A szén nanocsövek előállítása

A szén nanocsövek előállítása az EPFL Institute of Physics of Complex Matter (Lausanne, Svájc) intézetben, az úgynevezett CCVD-eljárással (Catalytic Chemical Vapour Depositon) történt. A reakció acetilén bontásával, CaCO₃ hordozós Fe/Co katalizátor jelenlétében, N₂ atmoszférában zajlott 720 °C-on. Ennek a katalizátornak előnye, hogy a kapott anyag tisztítása könnyen elvégezhető híg savas mosással, és növeli a többfalú szén nanocsövek képződésének szelektivitását, így kevesebb amorf szén keletkezik [174]. A CaCO₃ hordozó előnye, hogy nem pórusos szerkezetű, tehát a pórusokban nem tud amorf szén lerakódni, ami a terméket szennyezhetné. Az így elkészült szén nanocsövek tipikus szennyezői a katalizátorhordozó és a katalizátorként alkalmazott fémek szintézis utáni maradéka. Ezek eltávolíthatóak 10 %-os sósavval történő mosással: főzőpohárban kevertetve egy éjszaka alatt, majd vízsugárszivattyúval ellátott membránszűrő-berendezéssel PVDF (Millipore, Durapore PVDF membrán, 47 mm átmérő, 0,1 µm pórusméret) membránon szűrve. A kapott anyagot pH≈7 -re mossuk, majd szárítjuk 110 °C-on.

A szén nanocső funkcionálizálása

A szén nanocső (CNT) funkcionálizálására azért volt szükség, hogy elősegítsük a vízben való szétoszlásukat, illetve, hogy aktívabbak legyenek olyan reakciókban, melyeknél a kiindulási szén nanocsövek kevésbé. Ennek során funkciós csoportokat (pl.: hidroxil-, karboxil-) alakítottunk ki a nanocsövek felszínén, ezzel növelve hidrofilitásukat [175]. Ennek menete a következő volt: 201 mg (egyfalú, többfalú) CNT-hez 135 mL tömény (65 %) salétromsavat öntöttem, majd ezt vegyifülke alatt 6 órán át kevertettem. A funkcionálizálás után ultraszűrt vízzel addig tisztítottam (mosás és centrifugálás), amíg a pH=6-os érték körüli lett. Ezek után a kapott funkcionálizált szén nanocsövet (FSW és FMW CNT) 80 °C-on szárítottam. A funkcionálizálás során a veszteség kevesebb volt, mint 3 %.

Szén-aerogél előállítása

A szén-aerogél szintézise kolozsvári partnerünknel történt. Ez rezorcinol és formaldehid polikondenzációs reakcióján alapul, melyet Na_2CO_3 katalizátor segít elő, majd CO_2 -ban való szárítás (szuperkritikus körülmények között) és pirolízis lépés követ.

A folyamat: rezorcinolt oldottak kétszer desztillált vízben ($\text{R}/\text{H}_2\text{O} = 0,65 \text{ g cm}^{-1}$ **K₁** és $0,2 \text{ g cm}^{-1}$ **K₂** jelű minta esetén), melyhez formaldehidet adtak ($\text{R}/\text{F}=0,5$), majd Na_2CO_3 -ot ($\text{R}/\text{C}=100$ **K₁** és 500 : **K₂**). Ezt követően jól zárható csökemencébe (7 cm hosszú, 1 cm belső átmérőjű) tették, majd 80°C -on tartották 4 napig. A kapott rezorcinol-formaldehid aerogélt etanollal mosták, majd szárították folyékony CO_2 -ban ($37\text{--}40^\circ\text{C}$, $90\text{--}100 \text{ atm}$). A kapott polimer-aerogélt 1050°C -on pirolízisnek vetették alá 2 órán át Ar gázban, így kapták a szén-aerogélt [176].