

TITANÁT NANOCSSÖVEK SZINTÉZISE, JELLEMZÉSE ÉS EGY LEHETSÉGES KÉPZŐDÉSI MODELLJE

Ph. D. értekezés

HODOS MÁRIA

Szegedi Tudományegyetem
Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Szeged
2007

Témavezetők:

Dr. Kiricsi Imre

Dr. Kónya Zoltán

Dr. Kukovecz Ákos

TARTALOM

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK	3
1. BEVEZETÉS	4
2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK	5
2.1. Szervetlen nanocsövek szintézise és képződése	5
2.2. Titán-oxid nanocsövek előállításának módszerei	9
2.2.1. Másolósos technikák	9
2.2.2. Templát molekulát alkalmazó módszerek	12
2.2.3. Elektrokémiai eljárás	13
2.2.4. Alkáli hidrotermális eljárás	14
2.3. Alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocsövek	15
2.3.1. Szerkezet és anyagi minőség	15
2.3.2. Jellemző tulajdonságok	18
2.4. Titanát nanocsövek kialakulásának elméletei	21
2.5. Titanát nanocsövek alkalmazási lehetőségei	26
3. CÉLKITŰZÉS	29
4. KÍSÉRLETI RÉSZ	31
4.1. Felhasznált anyagok	31
4.2. Szintézisek	32
4.2.1. Titanát nanocső szintézise	32
4.2.2. $\text{TiO}_2\text{:SiO}_2$ szintézise	32
4.2.3. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ szintézise	32
4.2.4. Kis részecske átmérőjű TiO_2 szintézise	33
4.2.5. NaOH karbonátmentesítése	33
4.3. Titanát nanocsövek hőkezelése	33
4.4. Titanát nanocsövek ioncseréje	33

4.5. Titanát nanocsövek módosítása nanorészecskékkel	34
4.5.1. Módosítás fém-szulfid nanorészecskékkel	34
4.5.2. Módosítás platina nanorészecskékkel	34
4.6. Nanorészecskékkel módosított titanát nanocsövek katalitikus tesztelése	35
4.6.1. Fotokatalitikus tesztreakciók	35
4.6.2. Ciklohexén hidrogénezése / dehidrogénezése	35
4.7. Vizsgálati módszerek	36
4.7.1. Elektronmikroszkópia (TEM, HRTEM, SEM)	36
4.7.2. Röntgendiffraktometria (XRD)	36
4.7.3. Fajlagos felület meghatározás	37
4.7.4. Termogravimetria (TG)	37
4.7.5. Raman-spektroszkópia	37
4.7.6. IR-spektroszkópia	37
5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK	38
5.1. A szintéziskörülmények optimalizálása	38
5.1.1. Szintézisidő	38
5.1.2. NaOH oldat koncentrációja	42
5.1.3. Szintézis hőmérséklete	44
5.1.4. Kiindulási anyag és szemcsemérete	47
5.2. Titanát nanocsövek jellemző tulajdonságai	49
5.2.1. Anyagi minőség	49
5.2.2. Termikus stabilitás	51
5.2.3. Ioncsere képesség	52
5.3. A képződési mechanizmus tanulmányozása	54
5.3.1. A képződést befolyásoló NaOH	54
5.3.2. Képződés követése mikroszkópos vizsgálattal	58
5.3.3. A lap feltekeredéses mechanizmus hiányosságai	60
5.3.4. Javasolt képződési mechanizmus	64
5.4. Módosított titanát nanocsövek vizsgálata	66
5.4.1. Fém-szulfid részecskékkel módosított titanát nanocsövek	66
5.4.2. Fotokatalitikus tesztreakciók	70
5.4.3. Pt nanorészecskékkel impregnált titanát nanocső	71
5.4.4. Ciklohexén hidrogénezése/dehidrogénezése	73
6. ÖSSZEFOGLALÁS	76
7. SUMMARY	79
8. IRODALOMJEGYZÉK	82

ALKALMAZOTT RÖVIDÍTÉSEK

1D	egy dimenzió
2D	két dimenzió
3D	három dimenzió
AAS	atom abszorpciós spektroszkópia
CTAB	cetiltrimetil-ammónium-bromid
DA	dopamin
ED	elektron diffrakció
EDX	energia diszperzív röntgen spektroszkópia
EELS	elektron energia veszteségi spektroszkópia
FE-SEM	téremissziós pásztázó elektronmikroszkópia
HRTEM	nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópia
PAO	pórusos alumínium-oxid membrán
SEM	pásztázó elektronmikroszkópia
TBT	tetra-butyl-titanát
TEM	transzmissziós elektronmikroszkópia
TEOS	tetraetil-ortoszilikát
Ti(OiPr) ₄	titán-izopropoxid
XRD	röntgen diffrakció

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi időkben a legfontosabb és legizgalmasabb tudományterületek között a nanotechnológiát említik. Ígérek szerint a közeljövőben áttöréseivel széles körben meg fogja változtatni a technológiai fejlődés irányát és noha lehetőségeinek megvalósulása egyelőre még kezdeti szakaszban jár, e területen máris fellendültek a befektetések. Habár a szó maga, *nanotechnológia* viszonylag új, a nanoméretű struktúrák létezése nem az, valójában egyidős a földi élet megjelenésével. Jelentősége abban rejlik, hogy a jól ismert anyagok különleges tulajdonságokat vesznek föl ebben a mérettartományban, ennél fogva a nanovilág kutatói új anyagok egész garmadáját hozhatják létre.

A nanocsövek, ezen belül is a szervesetlen nanocsövek különleges sajátágaiknak köszönhetően, beleértve méretüket és szerkezeti felépítésüket, speciális mechanikai, elektromos és termikus tulajdonságokkal rendelkeznek. A szén nanocsövek felfedezését követően jó néhány oxid nanocsövet sikerült szintetizálni az elmúlt évek során. Közülük is a titán-oxid nanocsövek jelentős figyelmet vívtak ki maguknak kitűnő stabilitással és fotokatalitikus aktivitással ötvözött sajátos alakjuk révén, ezért különösen fontos lenne hatékony eljárással nanocsövet szintetizálni TiO_2 -ból. A különböző kémiai előállítási módszerek közül az alkáli hidrotermális messze kimagaslik, mert ipari méretekben is alkalmazható, olcsó, egylépéses, nem igényel drága berendezéseket és speciális vegyszereket. Ezzel a roppant egyszerű eljárással szintetizált nanocső előtt, jellegzetes tulajdonságainak köszönhetően számos alkalmazási lehetőség nyílt, illetve nyílik meg folyamatosan, amelyek kiaknázásához fel kell tárnunk az anyag természetét, valamint nagy mennyiségben és minél megbízhatóbb módon kell tudnunk előállítani.

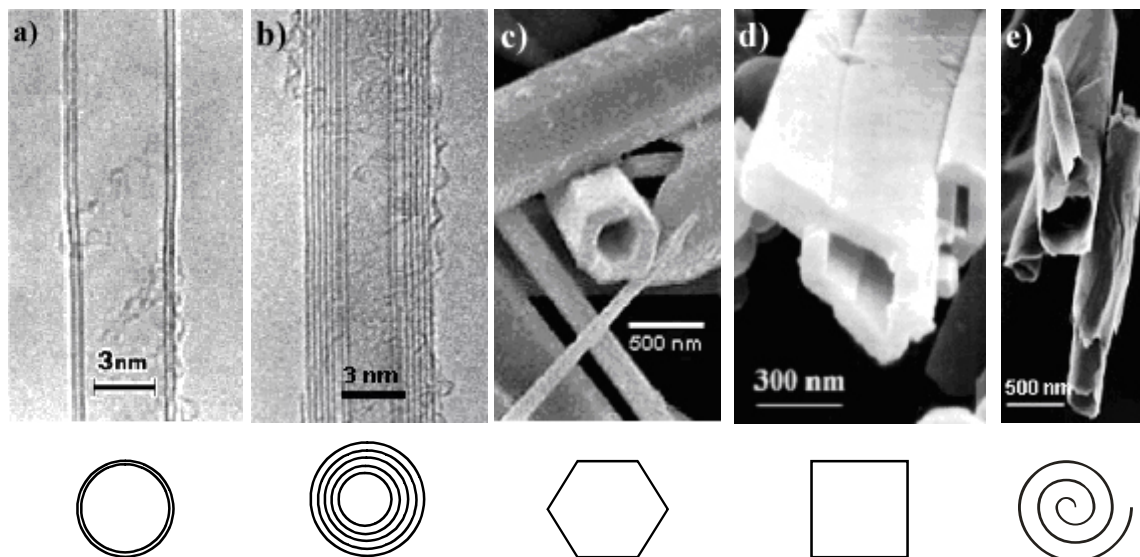
Jelen dolgozatban bemutatott munkával az alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocsövek részletes megismeréséhez, alkalmazási lehetőségei megalapozásához és rajta keresztül a technológiai fejlődés aprócska befolyásolásához szeretnénk hozzájárulni.

2. IRODALMI ELŐZMÉNYEK

A nanocső mikrométer alatti átmérőjű, esetenként mikrométert meghaladó hosszúságú, különböző keresztmetszeti vetülettel rendelkező – négyszögletű, hatszögletű, kerek, koncentrikusan elhelyezkedő körök együttese vagy csiga vonalú – átjárható, csőszerű nanorészecske. A nanocsövek anyaga változatos; lehet szén, fém, szulfid, oxid, szilikát vagy akár polimer.

2.1. Szervetlen nanocsövek szintézise és képződése

A szén nanocsövek felfedezését¹ követően kiderült, hogy más anyagok is képesek nanocső típusú struktúrát képezni. Kezdetben olyan szervetlen nanocsövek előállításával próbálkoztak (WS_2 , MoS_2 , BN^3 és a NbS_2^4), melyekhez kiindulásként réteges szerkezetű anyagot használtak fel. Mivel a szén nanocsövet grafit lapból eredeztetjük, kézenfekvő elképzelés volt, hogy minden olyan anyagból, mely tömbi fázisban réteges szerkezettel rendelkezik, nanocső készíthető. Ma már igen tekintélyes a sikeresen előállított szervetlen nanocsövek listája, azonban ez idáig kevés általánosan is alkalmazható előállítási módszer létezik, mellyel egyszerű módon szintetizálható nanocső, mind e mellett még sok esetben nem tisztázott a nanocsövek kialakulási mechanizmusa sem.



1. ábra Különböző nanocsövek keresztmetszeti vetülete és HRTEM, SEM képei:

a) duplafalú szén nanocső⁵ b) többfalú szén nanocső⁵ c) tellurium nanocső⁶

d) SiO_2 nanocső⁷ e) VO_x nanocső⁸

1. Táblázat Néhány szervesetlen nanocső és lehetséges előállítási módszerei

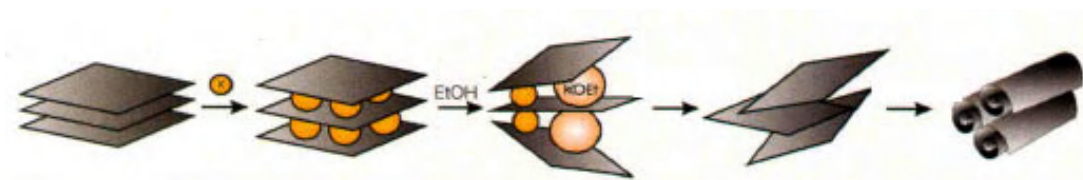
Vegyület csoport	Nanocső anyaga	Előállítási módszer	Ref.
kalkogenidek	WS ₂ , MoS ₂	WO _x ill. MoO _x hevítése H ₂ S-ben (900 °C)	2
	WSe ₂ , MoSe ₂	(NH ₄) ₂ WSe ₄ ill. (NH ₄) ₂ MoSe ₄ redukciója H ₂ -ben (750-900 °C)	9
	CuS	nanorészecskék önrendeződése hidrotermális körülmények között alkil-amin templáttal	10
oxidok	ZrO ₂ , MoO ₃	szén nanocső alkalmazása templátként	11,12
	V ₂ O ₅ , CuO, ZnO	hidrotermális eljárás templát jelenlétében	13,14,15
	SiO ₂	szol-gél eljárás megfelelő templáttal	16
hidroxidok	Ni(OH) ₂	pórusos alumínium-oxid templát alkalmazása	17
	AlOOH	hidrotermális eljárás NaNH ₂ jelenlétében	18
foszfidok	InP	InP és In ₂ O ₃ együttes elpárologtatása (1150 °C)	19
halogenidek	NiCl ₂	módosított lézer abláció	20
nitridek	BN	NH ₄ BF ₄ , KBH ₄ , NaN ₃ pirolízise (450-600 °C)	3
fémek	Ni	NiCl ₂ redukciója etanol-aminban Zn jelenlétében szobahőmérsékleten	21

Az 1. Táblázat a szervesetlen nanocsővek sokféleségét bizonyítja és előállításuk néhány lehetőségét mutatja be. Minden egyes előállítási módszer jelentősen befolyásolja a nanocső növekedését, ezáltal a kialakuló morfológiát, valamint hatással van a szerkezet relaxációjához szükséges energiára is²², tehát a különböző eljárások, különböző összetételű, keresztmetszeti vetületű, valamint méretű nanocsőveket eredményeznek. Az első oxid nanocsővek előállításához szén nanocsövet használtak fel, amire magas hőmérsékleten fém-oxidot párologtattak, majd a templátként alkalmazott szén nanocsövet oxigénben elégetve távolították el²³. A módszer kezdeti sikerei ellenére mégis más – többnyire hidrotermális, szol-gél és kémiai – eljárások bizonyulnak alkalmasnak különböző oxid nanocsővek nagyobb mennyiségű előállítására.

A kör keresztmetszeti vetülettel rendelkező nanocsőveket egy molekuláris réteg felcsavarásával modellezhetjük, azaz geometriailag a 2D lap 3D struktúrává alakul. A molekuláris lapok között gyenge kölcsönhatás van²⁴ és a geometriai sík állapotától eltérő helyzetben igyekeznek stabilizálódni, a felületi energiát csökkenteni, aminek egyik lehetséges módja a feltekeredés. A lap feltekeredése eredményezhet egy tökéletesen zárt hengerpaláستal rendelkező vagy egy nyitott hengerpalástú, spirális keresztmetszetű nanocsövet. Lényeges

eltérés van a két típus között, mert a spirális keresztmetszetű cső átmérője rugalmasan változhat, míg a kör keresztmetszetűé rögzített. Tökéletesen zárt hengerpaláستal bíró nanocsövek elektronszerkezeti szempontból vonalszerű, 1D struktúraként viselkednek, míg a spirális keresztmetszetű nanocsövekről ezt nem állíthatjuk teljes biztonsággal.

Többféle nanotekercs sikeres előállításáról számolt már be a szakirodalom – szén²⁵, bór²⁶, nikkel-szulfid²⁷, különböző fém-hidroxidok²⁸, ritkaföldfém-oxidok^{29,30,31} vanádium-oxid³², mangán-oxid^{33,34}, bizmut. Kialakulásukra leginkább elfogadott és egyszerűségénél fogva kézenfekvő elmélet, a palástot képező, olykor atom vastagságú lapok tekeredése. Különösen igaz ez réteges szerkezetű anyagokból kiinduló szintézisekre. Ha a rétegek elkülönülnek egymástól valamilyen kémiai vagy fizikai erő hatására és a köztük fellépő kölcsönhatás elég gyengének bizonyul, akkor önállóan vagy indukált tekeredéssel csővé formálhatók. Ezzel az elmélettel írják le többek között a szén nanotekercsek kialakulását is²⁵.



2. ábra Szén nanotekercsek kialakulása grafitrétegekből²⁵

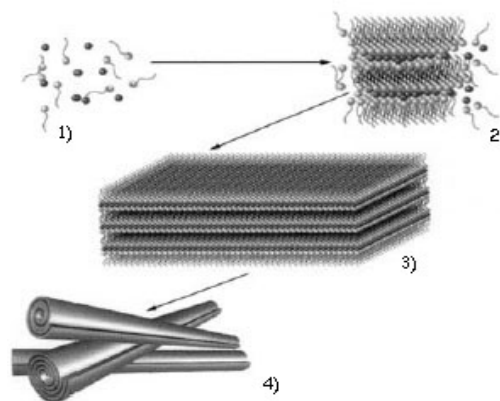
A grafit rétegek közti távolságot fém kálium beékelésével megnövelve, majd a kálium és etanol reakciója során keletkező kálium-etoxiddal tovább nyújtva, a rétegek elkülönülnek egymástól. Ezek után a különálló grafitlapok ultrahangos kezelés hatására felpöndörödnek és spirális-keresztmetszetű csövekké alakulnak (2. ábra). A van der Waals kötéseitől megfosztott grafitlap ezzel az eljárással akár 60 teljes tekeredésre is kényszeríthető, mire az átlagosan 40 nm átmérőjű nanocső kialakul.

Molekula beékeléses eljárás helyett ultrahangos kezelést alkalmaznak GaO(OH) nanotekercsek előállításához³⁵. A szintézis során a gallium-só vizes oldatából oxihidroxid képződik a folyadék-buborék határfelület környezetében, ahol akár 2200 °C hőmérséklet is kialakulhat. A buborékot burkoló GaO(OH) réteg a buborék szertefoszlásakor megmarad és hasonlóan a szén nanotekercsekhez, ultrahangos kezelés hatására tekeredik fel és keletkezik 80-100 nm átmérőjű, 500-600 nm hosszúságú GaO(OH) nanocső.

Magas hőmérsékletet és nagy nyomást nem igénylő eljárással, lúgos közegben állíthatók elő réz-hidroxid nanotekercsek³⁶. Ammónium-perszulfátot tartalmazó alkáli oldatba rézfóliát helyezve a redox folyamat során Cu^{2+} ionok kerülnek az erősen lúgos közegbe,

amely kedvez a Cu^{2+} ionokhoz kapcsolódó OH^- csoportok négyszögletű planáris koordinációjának. Az OH^- csoportokon keresztül összekapcsolódó sztöchiometrikus láncok 2D rétegeket formálnak, amelyeket hidrogénkötések tartanak össze. A képződményben feszültséget okoz a réteg aszimmetriája, ráadásul a lúgos közeg meggyengíti a hidrogénkötéseket a rétegek szélein, erre válaszul a lapok feltekerednek és létrehozzák a csöves alakzatot.

Egy másik eljárás szervesetlen (I) reagensek és felületaktív (S) anyagok önrendeződő tulajdonságát hasznosítja. Vizes közegben, elektrosztatikus kölcsönhatások révén S^+-I^- ionpárok alakulnak ki, amelyek hidrotermális körülmények között szabályos réteges szerkezetbe rendeződnek. Kiválóan alkalmazhatók az eljáráshoz felületaktív anyagok, (pl. CTAB, illetve különböző diamminok) melyek szénláncának hosszúságával a formálódó rétegek közti távolság is szabályozható. A rétegek kialakulása után döntő többségében termikus kezeléssel gyöngítik az összetartó erőket, alkalmassá téve őket a nanotekercs formálására^{37,38} (3. ábra).



3. ábra 1)-3) szervesetlen reagensek és felületaktív anyagok önrendeződése rétegekbe, 4) termikus kezelés hatására kialakuló nanotekercsek³⁸

A végeredményt módosíthatja a lapok szimmetriája is. Ha a tekerésre szánt lap nem négyszögletű és nem a széleivel párhuzamos irányban tekeredik, akkor az eddig tárgyalt párhuzamos palástú nanotekercsektől némiképp eltérő, torzult, kúp alakú nanotekercsek jönnek létre. Nesper és munkatársainak ammónia jelenlétében sikerült szintetizálnia csigavonalú-keresztmetszettel rendelkező „tölcsérformájú” VO_x nanotekercseket³⁹.

A különféle módon előállított és elkülönített rétegek tekeredésének magyarázatául több lehetséges ok is szolgálhat: (i) az individuális lapok ionjai aszimmetrikusan helyezkedhetnek el, ezért a lap az egyensúly érdekében feltekeredik; (ii) a lehasított, egymástól elkülönült lapok kristálytani szimmetriájuk miatt feszülhetnek, amit tekeredéssel igyekeznek csökkenteni; (iii) a lapok és a beékelődött molekulák között kialakuló kötések is irányíthatják a tekeredést; (iv) a beékelődő molekula lokálisan felhalmozódhat, amire válaszlépésként a rétegek feltekerednek.

A lap-tekeréses elmélettől eltérő kialakulási mechanizmusról számoltak be amerikai kutatók, akik diborán pirolízisével bór nanoszalagokat és bór nanotekercseket állítottak elő²⁶. A reakció termékek között megjelent spirális-keresztmetszetű nanocsövek palástja két teljes

tekeredést tett meg és átmérőjük átlagosan $2\ \mu\text{m}$. Megalkotóik vizsgálatai szerint a nanoszalagok egy kristálynövekedési folyamat során alakultak ki és ugyanez feltételezhető a tekercsekről is. Az azonban még nem tisztázott, hogy az utóbb említett képződmények szintén a kristálynövekedés során jöttek-e létre vagy a nanoszalagok kialakulását követően egy pöndörödéses lépés alkalmával. Ez az elmélet felvet egy új, a lapok feltekeredésétől merőben eltérő kialakulási mechanizmus lehetőségét, melyet a jelen dolgozat kísérleti eredményekkel alátámasztva igazol titanát nanotekercsek kialakulása kapcsán.

2.2. Titán-oxid nanocsövek* előállításának módszerei

Számos kutatócsoport célul tűzte ki olyan nanocsövek előállítását, melyek a TiO_2 kedvező tulajdonságaival rendelkeznek, különös figyelmet fordítva az egyszerűbb és megbízhatóbb előállítási módszer kidolgozására. A különböző szintéziseljárások, különböző összetételű és tulajdonságú anyagok előállítását teszik lehetővé, ami bővíti a TiO_2 -ből készült nanocsövek alkalmazási területeit. Az eljárások négy csoportba sorolhatók: (1) másolós technikák, (2) templát molekulát alkalmazó módszerek, (3) elektrokémiai eljárások, (4) alkáli hidrotermális szintézisek.

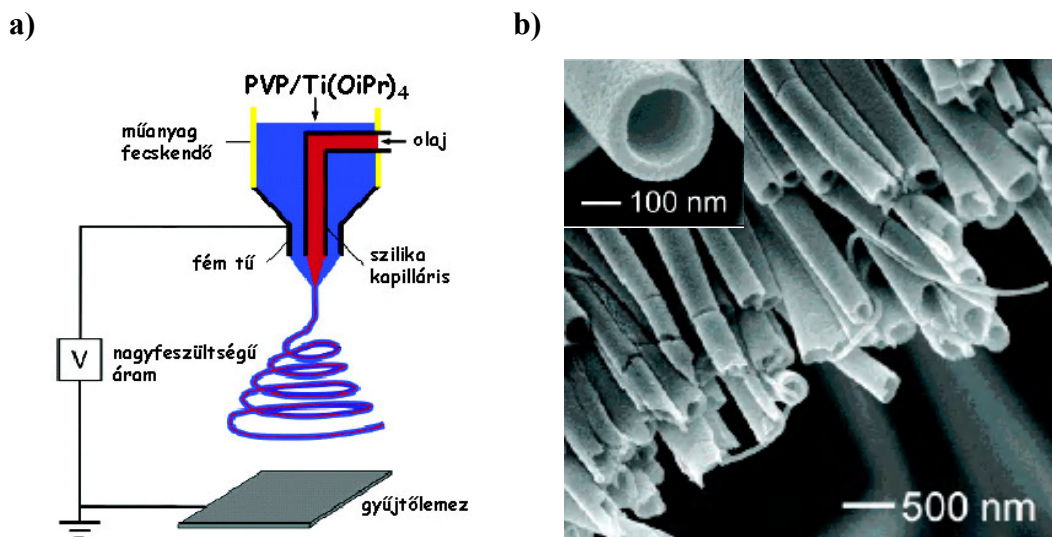
2.2.1. Másolós technikák

A másolós technikák elve az, hogy egy hengerforma, pl. nanoszál vagy nanocső köré juttatják a kívánt anyagot (TUFT: tubes-by-fiber templates)⁴⁰ vagy egy már kész struktúrát, pl. pórusos membránt alkalmaznak „kiöntő formaként”. Előnyük, hogy pontosan az adott sablon formájának megfelelő struktúra alakítható ki. A hátrányuk előnyükből fakad, azaz csak a sablon paramétereinek megfelelő méretű nanocsövek állíthatók így módon elő, valamint a sablon eltávolítása további eljárást igényel.

a) elektromos szálképzés

A módszert még 1934-ben Formhals⁴¹ tette közzé, részletes vizsgálatokat azonban csak 1995-ben Renker⁴² és munkatársai végeztek. Az ipari alkalmazásra költségesnek tartott eljárás a nanotechnológia előtérbe kerülésével némileg új köntösben, az új tudományágnak tesz jó szolgálatot.

* A 2.2. fejezetben bemutatott TiO_2 -ből kiinduló nanocső előállítási módszerek pontos anyagminőségére nem tértek ki a dolgozatban, ezért *titán-oxid nanocső* megnevezést alkalmazok.

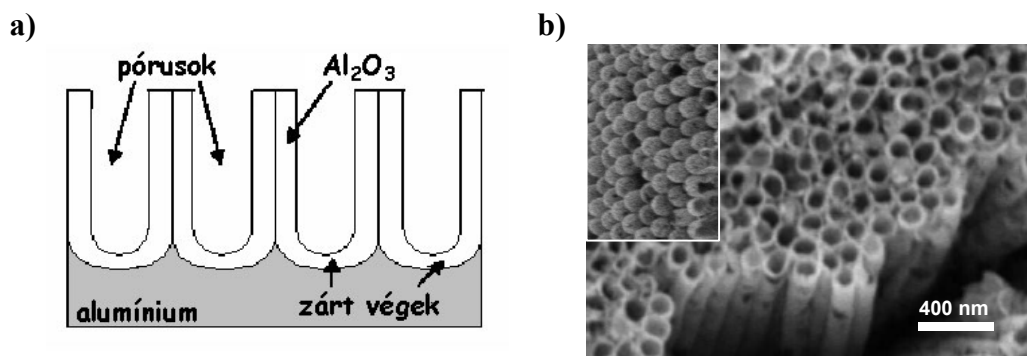


4. ábra a) Az elektromos szálképzés sematikus ábrája. A szilika kapilláris belső átmérője 75-100 μm , míg a külső 200 μm , a fém tű belső átmérője pedig 450 μm .
b) SEM kép a szálképzéssel előállított nanocsövekről⁴³

Az elektromos szálképzés lényege a következő; polimer oldatnak egy cseppjére erős elektromos erőter hat, mégpedig úgy, hogy a csepp egy, a polimer oldatot tartalmazó tartállyal összekötött vékony csövecske végén függ. Amikor az elektrosztatikus erők meghaladják a cseppet stabilizáló felületi feszültséget, egy vékony, töltéssel rendelkező folyadéksugár keletkezik, amely másodpercenként több méteres sebességgel halad az elektród felé és közben erősen vékonyodik. Az oldószer elpárolgása után a keletkezett szálak összegyűjthetők⁴⁴. A polimer oldat koncentrációját és a térerőt változtatva, valamint adalékanyagokat alkalmazva, különlegesen vékony szálak állíthatók elő. A nanoszálakat alacsony hőállóságú műanyagból készítik, majd $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ oldatba merítik és végül szárítják⁴⁵. Következő lépésben a magot alkotó műanyagot hevítés során bontják el és végül titán-oxid nanocső marad vissza⁴⁶.

b) pórusos alumínium-oxid membrán felhasználása

Hoyer⁴⁷ alkalmazta elsőként az elektrokémiai úton készített, egységes méretű egyenes csatornákat tartalmazó PAO membránt (5. ábra) titán-oxid nanocsövek előállítására. A több lépéses folyamat során a membrán pórusait polimer olvadékkal töltötte ki, így kapta meg a membrán negatívját. A negatívra fémeket párologtatott, majd elektrolitikusan TiO_2 -al vonta be, ezek után a polimert eltávolította és végül megkapta a nanocsöveket. A szintézis módszeréből adódóan a nanocsövek egyik vége zárt.



5. ábra a) PAO membrán sematikus ábrája.
b) SEM képek a nanocsövek nyitott és zárt végéről⁵²

Martin és munkatársai⁴⁸ jóval egyszerűbb módszert fejlesztettek ki. Eljárásuk egyesíti a szol-gél és a PAO templátos szintéziseket⁴⁹. A PAO membránt $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ -ot tartalmazó szolba merítették, majd levegőn megszáritották és hevítették. A membrán felületén feleslegben lévő anyagot eltávolították, majd azért, hogy a membrán vastagságával megegyező hosszúságú nanocsöveket megkapják, a PAO membránt lúgban feloldották⁵⁰. Az eljárás további módosításával bimodális pórusú, 200 nm átmérőjű titán-oxid nanocsövek is készíthetők, ha a $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ -ot TiF_4 ⁵¹ helyettesítjük, ugyanis ekkor apró TiO_2 szemcsék válnak ki a membrán pórusainak falára.

A fenti eljárások viszonylag nagy átmérőjű és kb. 50 nm falvastagságú csövek előállítását teszik lehetővé, mivel a templát pórusai határozzák meg a csövek paramétereit. A falvastagságot Moskovits és munkatársai⁵² sikeresen tudták redukálni egészen 3 nm-re a membrán pórusok impregnálásának, majd 500 °C-os oxidálásának ismételtetésével.

c) szén nanocső alkalmazása

Titán-oxid nanocső szén nanocső segítségével is előállítható⁵³. A 100-200 nm hosszúságúra tört szén nanocsövet TiCl_4 és $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ keverékéhez adva, majd 90 °C-on keverve a TiCl_4 titán-oxid részecskékké hidrolizál. Amikor az $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oldat megközelíti a telítési értéket kiválnak a részecskék a szén nanocső felületére. A titán-oxid nanorészecskék és a szén nanocső között olyan gyenge kölcsönhatás alakul ki, amit egyszerű desztillált vizes mosással meg lehet szüntetni. A módszer előnye, hogy a csövek anatóz fázisúak és 700 °C-os égetés után is megtartják csöves szerkezetüket⁵⁴.

d) közösleges tojáshéj, mint titán-oxid nanocsövek sablonja

Kínai kutatók⁵⁵ olcsó és szellemes megoldást fejlesztettek ki és a tojás fehér membránjával a nanotechnológia eszköztárát gazdagították. A fehér membrán kollagén rostokból áll, amely jól hasznosítható, pl. titán-oxid nanocsövek előállítására. A membrán makropórusos hálózata 0,5-1,5 μm átmérőjű egymásba fonódott rostok alkotják, melyet aminos, amidos és karboxilos funkciók csoportok borítanak, amivel a prekursor molekula kölcsönhatásba kerülhet. Az eljárás során a tojáshéj belső hárttyáját leszedik, vízzel mossák, majd HCl-al öblítik, hogy a CaCO_3 -ot eltávolítsák, végül alkohollal dehidratálják. Az így előkészített membránt TBT alkoholos oldatába merítik, majd megszáritják és 500 °C-on kiégetik a szerves anyagot, hogy a kristályos TiO_2 -ot megkapják.

2.2.2. Templát molekulát alkalmazó módszerek

A következőkben tárgyalt módszerek mindegyike hasonlóan a másolós technika-hoz segédanyagot, azaz templátot használ fel a csöves struktúra kialakításához. A segédanyag minden esetben egy önrendeződő molekulák által kialakított vázszerkezet, amit a szintézis után távolítanak el. Három csoportba sorolhatók a felhasznált templát molekulák: (a) szupramolekulák, (b) organogélek, (c) felületaktív molekulák.

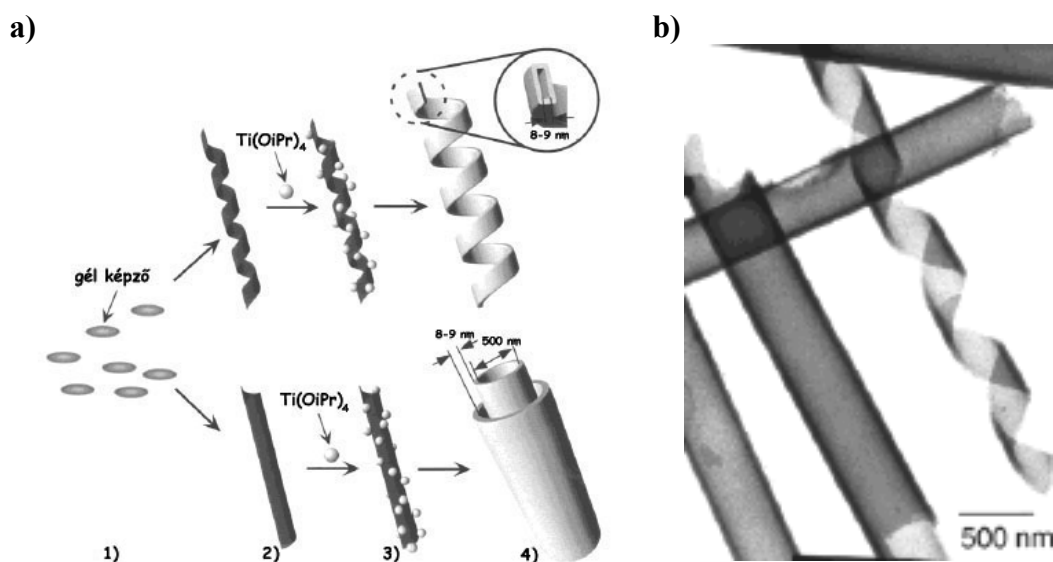
a) szupramolekulák

A szupramolekulák kis molekulák csoportosulásaként vagy összekötődéseként jönnek létre. Japán kutatók szol-gél polimerizációs eljárással, egy amfifil molekulát – trans-(1R,2R)-1,2-ciklohexán-di(11-aminokarbonilundecilpiridinium)hexafluorfoszfátot – alkalmaztak titán-oxid nanocsövek előállításához⁵⁶. Szerves oldószerben ezek a molekulák 50-300 nm átmérőjű szálakba rendeződnek, amit templátként használnak az eljárás során. A szálak és a titán-alkoxid részecskék között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatásnak köszönhetően a szálakat bevonják a titán-alkoxid részecskék. A szintézis végén a templátot kiégetik és megkapják 150-600 nm belső átmérőjű titán-oxid nanocsöveket.

b) organogélek

Az organogél képző molekulák szerves oldószerben aggregálódnak és háromdimenziós rost hálózatot alkotnak⁵⁷. Shimizu és munkatársai hélix szerkezetű titán-oxid nanoszalagot és duplafalú nanocsövet állítottak elő egy koleszterin alapú organogél képző – dibenzo-30-korona-10-koleszterin – molekulával⁵⁸. Szerves oldószerben a gélképző

molekulák spirális szalag, illetve cső szerkezet formájában aggregálódtak (6. ábra). Kalcinálás után üreges hélix nanoszalag, illetve két koncentrikusan elhelyezkedő hengerpalást alkotta nanocső jött létre⁵⁹. A szintézis módszert Rao és csoportja⁶⁰ tovább egyszerűsítette. Vizes közegben kolamid alapú hidrogélt alkalmaztak, így vízben oldódó szervesetlen sókból tudtak nanocsövet, többek között titán-oxid nanocsöveket előállítani.



6. ábra a) $Ti(OiPr)_4$ szol-gél polimerizációja koleszterin alapú organogéllal:

1) koleszterin alapú organogél, 2) gélesedés, 3) $Ti(OiPr)_4$ adszorpciója a gélre, 4) üreges hélix szalag, ill. dupla falú nanocső, b) TEM kép a termékről kalcinálás után⁵⁹

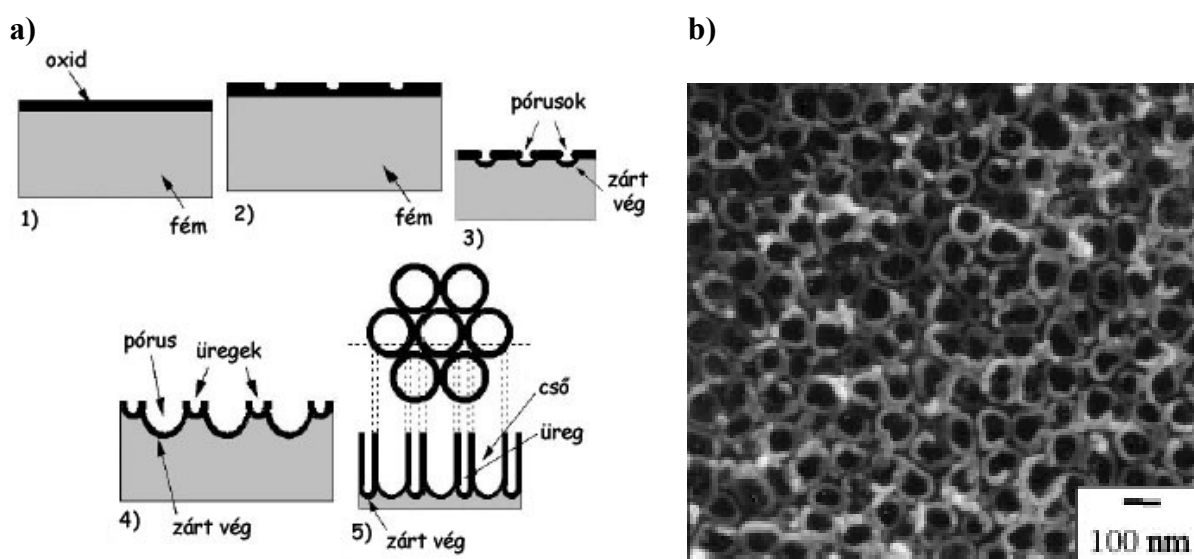
c) felületaktív molekulák

Felületaktív molekulák önrendeződésével rúdmicellák alakíthatók ki, amelyek kiváló felületet képeznek pl. titán-alkoxid vegyületek adszorpciójához. Megfelelő körülmények között pl. laurilamin-hidrokloridot alkalmazva hengeres csatornával rendelkező anyag állítható elő⁶¹ és a szintézis végén a templát kalcinálással eltávolítható.

2.2.3. Elektrokémiai eljárás

Az elektrokémiai módszerek palettája koránt sem olyan színes, mint a másolósos technikáé, annak ellenére, hogy gyorsan és egyszerűen lehet rendezett struktúrájú nanocsöveket előállítani vele⁶². Az eljárás során nagy tisztaságú titán filmet híg HF oldatba helyeznek, a feszültséget állandó értéken tartják, az áramerősség pedig 5-10 s-ig drasztikusan lecsökken⁶³. A titán filmen először oxid réteg alakul ki (7. ábra), majd apró mélyedések

jönnek létre az oxid oldódása következtében. A mélyedések záró rétege teljesen elvékonyodik, amely megnöveli az elektromos tér intenzitását és további pórusok keletkeznek. A pórusok tovább mélyednek és a közöttük lévő fém részek is oxidálódnak, majd az oxid réteg itt is oldódni kezd. Végül a pórusok és a közöttük elhelyezkedő üregek fokozatosan csöves szerkezetté alakulnak⁶⁴. A nanocsövek mérete az alkalmazott feszültségtől és HF koncentrációjától függően változik, belső átmérőjük 20-90 nm, hosszuk 200-500 nm közötti és a csövek egyik vége zárt⁶⁵.



7. ábra a) Nanocsövek kialakulása anódos oxidációval: 1) oxid réteg képződése, 2) mélyedések képződése az oxid rétegen, 3) pórusok kialakulása a mélyedések növekedésével, 4) a pórusok közötti fém rész oxidálódása, 5) kialakult nanocsövek oldal és felül nézetből. b) FE-SEM kép a titán-oxid nanocsövekről⁶⁴

2.2.4. Alkáli hidrotermális eljárás

Az alkáli hidrotermális módszert, mint titán-oxid nanocsövek egyik előállítási lehetőségét, 1998-ban Kasuga és munkatársai⁶⁶ tették közzé. Munkájuk során nagy fotokatalitikus aktivitású TiO_2 -ot kívántak szintetizálni, mégpedig a TiO_2 fajlagos felületének növelésével⁶⁷, amit SiO_2 -al történő keveréssel szoktak elérni⁶⁸. Hátránya az, hogy míg a fajlagos felületet a SiO_2 növeli, addig a TiO_2 fotokatalitikus aktivitását csökkenti, ezért az amorf SiO_2 -ot NaOH oldattal próbálták meg eltávolítani. Vizsgálati eredményeik azt mutatták, hogy céljuk elérésén túl, a NaOH oldat koncentrációjának növelésével kiindulási anyaguk nanocsöves struktúrává alakult. További kísérleteikkel bemutatták⁶⁹, hogy nemcsak

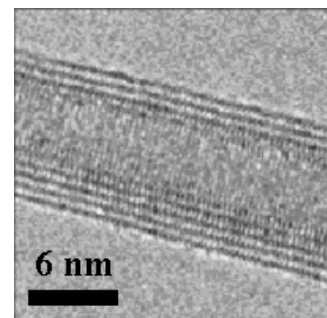
SiO₂-al kevert TiO₂-ból kiindulva, hanem a TiO₂ anatáz, valamint rutil módosulatából is előállítható nanocső hidrotermális körülmények között 110 °C-on 10 M-os NaOH oldat jelenlétében. A keletkező 8 nm átmérőjű és 100 nm hosszúságú nanocsövek kialakulására azonban nem tudtak egyértelmű magyarázatot adni.

2.3. Alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocsövek[†]

A titanát nanocsövek előállítási módszereit áttekintve láhattuk, hogy az alkáli hidrotermális eljárás az, amelyik nem igényel speciális eszközöket és drága vegyszereket, azonos minőségű titanát nanocsöveket produkál, hatékony és nem utolsó sorban megbízható eljárás. Ezért doktori munkám céljából az alkáli hidrotermális módszerrel szintetizált titanát nanocsövek vizsgálatát választottuk és a továbbiakban ezzel az eljárással előállított nanocsövek tulajdonságairól íródott munkákat mutatom be.

2.3.1. Szerkezet és anyagi minőség

A titanát nanocsövek részletes szerkezetvizsgálatát elsőként Peng és munkatársai végezték el^{70,71}. A csöves szerkezet bizonyításához HRTEM-et használtak. Kiválasztottak egy olyan csövet, amelyik a többitől elkülönülve helyezkedett el, majd a tengelye mentén forgatták és közben a cső átmérőjének változását mérték. Mivel az több, mint 32°-os forgatás esetén sem változott, az alkáli hidrotermális módszerrel szintetizált anyagról kétségtelenül bebizonyosodott, hogy csöves szerkezetű. Ezen nyitott végű, többfalú nanocsövek különleges jellemzője az aszimmetria. A HRTEM felvételen (8. ábra) jól látható, hogy a cső két oldalán nem egyezik meg a falak száma (a felső részen 4, az alsón 5), ami a csigavonalú-keresztmetszettel rendelkező nanocsövek jellegzetessége. A csövek átmérője szűk mérettartományban mozog, az átlagos külső átmérő 8-10 nm, az átlagos belső átmérő 3-4 nm. A falak közti távolságot többen is 0,78 nm-nek mérték – összehasonlításképpen a többfalú szén nanocsövek esetében ez a távolság kevesebb, mint ennek a fele,



8. ábra Titanát nanocső HRTEM képe⁷¹

[†] A dolgozatban következetesen *titanát nanocsőnek* nevezem az alkáli hidrotermális módszerrel előállított nanocsövet, ami alatt Na₂H-titanát értendő.

csupán 0,34 nm. A falak számáról, ami egyben a csigavonalú-keresztmetszet tekeredéseiről nyújt információt, statisztikai felmérések készültek⁷⁵, melyek szerint döntő részt 5, esetenként 3 ill. 6 fallal rendelkezik a nanocső.

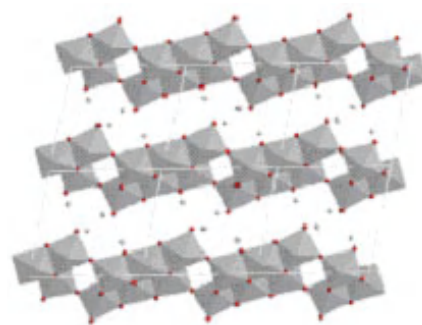
Míg a szakirodalomban teljesen elfogadott és bizonyított tény, hogy többfalú, aszimmetrikus szerkezettel rendelkezik az alkáli hidrotermális módszerrel szintetizált titanát nanocső, addig a pontos anyagi minőségét illetően egymásnak ellentmondó közlemények születtek. Kasuga⁶⁹ szerint tisztán anatóz alkotja a nanocsövet, azonban későbbi vizsgálatok ezt cáfolták, ugyanis a falakból hidrogént és/vagy nátriumot is kimutattak⁷⁰. Azt figyelembe kell venni, hogy a jelenleg rendelkezésre álló vizsgálati módszerekkel nem minden esetben határozható meg a pontos anyagi minőség, ezért sokszor szimulációs eljárások szükségesek a kapott vizsgálati eredmények kiegészítéséhez és értelmezéséhez. Már a röntgendiffraktogramok kiértékelése is nehézségekbe ütközik, mert az egyes reflexiók sokkal szélesebbek, mint egy megszokott kristályos anyag esetében, ráadásul az a kevés, ami megjelenik, átlapolódik. A reflexiók kiszélesedését a nanoméret tartományba eső részecskék (ebben az esetben nanocsövek) okozzák, valamint az, hogy egyes atomok síkja meghajlik a csöves szerkezet miatt. A részecskeméret csökkenéssel együtt járó reflexió kiszélesedés a Scherrer-egyenlettel számszerűleg meghatározható⁷²:

$$L = k \lambda / B \cos \Theta$$

ahol L a minta krisztallitjainak átlagos részecskeátmérője, k a részecskealakra jellemző Scherrer állandó, λ a röntgensugár hullámhossza, B a mintára meghatározott reflexió félértékszélessége. Az ED értelmezését sok esetben a nanocsövek kazalba rendeződése nehezíti, ezért többnyire polikristályos anyagra jellemző diffrakció készíthető. Például a rétegek közti 0,78 nm-es távolság ED-val meghatározható, mivel 2-4 réteg a mintában elegendő ahhoz, hogy az ED képen megjelenjen, míg egy észlelhető reflexió megjelenéséhez a röntgendiffraktogramban nem. Mind e mellett, a nanocsövek előállításának körülményei és a szintézist követő lépések is befolyásolhatják az összetételt, amint azt a 2. Táblázatban szereplő adatok is szemléltetik. Mindezek ellenére ill. ezekkel együtt, a nanocső anyagi minőségét Kasuga után több más kutatócsoport is TiO_2 -ként azonosította. Yao csoportja⁷³ a nanocsőről készült HRTEM és ED képek tanulmányozásával adta meg a TiO_2 összetételt. Grimes-ék⁷⁴ XRD, ED, EELS és EDX vizsgálatok együttes elvégzésével állították azt, hogy a nanocső TiO_2 . Wang és munkatársai⁷⁵ EELS vizsgálati eredménye azt mutatta, hogy a nanocső csupán oxigént és titánt tartalmaz, ahol az O/Ti atom arány közel 2, azaz TiO_2 .

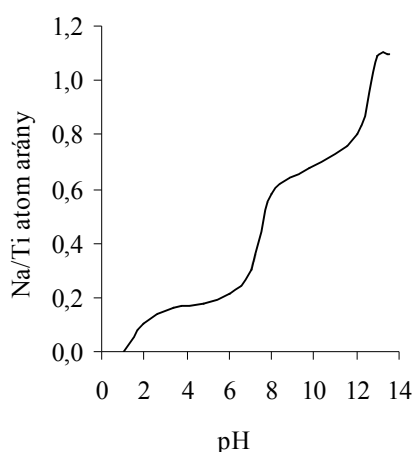
Ezzel ellentétben, a Peng csoport EELS mérése⁷¹ a Ti és O mellett 2 tömeg % H-t is kimutatott. IR spektroszkópiás vizsgálattal kizárták annak lehetőségét, hogy a H az adszorbeálódott vízből eredne. További vizsgálataikkal meghatározták a rétegek közti távolságot, valamint az általuk bezárt szöget. Szerkezet-szimulációs számításaik során azt is figyelembe vették, hogy az anyag kristályos és a hidrogén, oxigén, titán mellett más elemet nem tartalmaz. Az általuk javasolt nanocső összetétel a trititanát, azaz $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$.

A $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ három TiO_6 oktaéder szélességű szalagból áll, melyek a csúcsaikon összekapcsolódva egy lépcsőzetes trititanát réteget alakítanak ki, amit a 9. ábra mutat be. A rétegeket H^+ ionok választják el egymástól és a köztük lévő távolság $d_{200} \sim 0,786 \text{ nm}$ ⁷⁶. Habár ez a trititanát modell látszólag biztos alapokon áll, Ma és munkatársai szerint a Peng csoport ellentmondásosan értelmezte a XRD és ED eredményeket, ez által a modellt is hibásnak tartják.



9. ábra $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ atomi elrendeződése⁷⁷

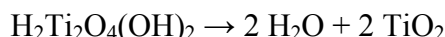
A $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ helyett javasolt elemi összetétel: lepidokrokit, azaz $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ (ahol $x \sim 0,7$, $\square$: betöltetlen pozíció)^{77,78}. Ugyancsak a XRD eredmények egy másfajta értelmezésével Nakahira és munkatársai a nanocsövet $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ képlettel írták le⁷⁹. Egy másik kutató csoport a megjelenő reflexiókat anatáz és rutil keverékeként értelmezte és a nanocsövet egyszerűen TiO_x -ként adta meg⁸⁰. A példák jól szemléltetik, hogy a XRD reflexiók kiértékelése nem azonos eredményeket szolgáltat a korábban már részletezett okok miatt.



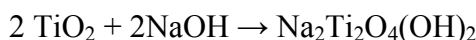
10. ábra Na/Ti atom arány a pH függvényében⁸¹

Yang és munkatársai⁸¹ a nanocső összetételét a pH változás függvényében adták meg, ily módon számításba vették a szintézist követő mosást. A minták Na tartalmát AAS, a Ti tartalmát UV-látható spektroszkópiával határozták meg és a Na/Ti arányt a pH változásának függvényében ábrázolták (10. ábra). Két ekvivalencia pontot találtak pH~6 és pH~12 értékeknél. A közel 20 és 80%-os Na^+/H^+ ioncseréhez tartozó platók két stabil állapotról árulkodtak. Mivel a Na/Ti atom arány maximuma közel 1 volt, a szerzők a kétértékű sóhoz két lehetséges aniont feltételeztek: $(\text{Ti}_2\text{O}_5)^{2-}$ vagy $(\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2)^{2-}$. A Na^+ iont már nem

tartalmazó minta termikus bontása során a $\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ molarányt 1-nek találták, ami alapján a következő egyenletet adták meg:



ezzel kizárták a másik számításba került aniont és a következő reakcióegyenlettel írták le a nanocsövek szintézisét $10 \leq \text{pH} \leq 13,5$ tartományban:



A Na^+ ion H^+ ionra cserélhető:



ahol x a szintézist követő eljárások által befolyásolt pH értéktől függ és $0 \leq x \leq 2$.

Ferreira és munkatársai⁸² szintén figyelembe vették a szintézist követő mosást és a felhasznált mosóoldatok szerint kétféle összetételt javasoltak. Abban az esetben, amikor desztillált vízzel történt a mosás a nanocsöveket $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ összetétellel jellemezték. Ha a mosáshoz HCl oldatot alkalmaztak, akkor vizsgálataik szerint a Na^+ H^+ -re cserélődött és a nanocső összetétele $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ahol $0 \leq x \leq 2$) képletre módosult.

2.3.2. Jellemző tulajdonságok

A titanát nanocsövekről készített elektronmikroszkópos felvételek döntő többsége azt tükrözi, hogy már alacsony hőmérsékleten aggregálódásra hajlamosak^{66,70,77,79,80}, ami nehezíti az összetétel azonosítását. A tényt igazolják a mikroszkópos felvételekkel összhangban álló, N_2 deszorpciós izotermákból számított pórusméret eloszlási görbék, melyek igen széles tartományt ölelnek fel és két jellemző pórusméretet adnak meg. A kisebb pórusméret tartományban egy éles csúcs jelenik meg, amit egy szélesebb követ. A titanát nanocsövek termikus kezelése során a kis pórusméret tartományban lévő csúcs magassága csökken, aminek oka a csövek csatornájának szűkülése. A másik, szélesebb csúcs, nem változik és ez a tartomány az aggregálódott csövek közti pórusokhoz rendelhető⁸³. Ugyanakkor, ha kizárólag alkohollal történik a mosás, a pórusméret eloszlási görbén csupán egy maximum jelenik meg, ami arról árulkodik, hogy a nanocsövek nem aggregálódnak és ezt a mikroszkópos felvételek is alátámasztják⁸⁴.

Az összetételhez hasonlóan, az egyes kutató csoportok által megadott fajlagos felület értékek sem egyeznek. A 2. Táblázatban összefoglalt adatok szerint a nanocsövek előállítási körülményei, valamint a szintézist követő lépések is befolyásolják a nanocsövek tulajdonságait. Például ha a szintézisidő lejártá után a keveréket 30 percen keresztül

kevertetjük, majd csak ezek után történik a semlegesítés és a szűrés, akkor a nanocsövek fajlagos felülete megnő⁸⁵.

2. Táblázat A titanát nanocsövek előállításának körülményei, fajlagos felület értékei és a hozzájuk tartozó javasolt összetétel

kiindulási TiO_2	szintézis körülmények	mosás	fajlagos felület (m^2/g)	javasolt összetétel	Ref.
$\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ -ból szol-gél eljárással $A_{\text{BET}} = 150 \text{ m}^2/\text{g}$	2,5-20 M NaOH 20-110 °C 20 h	0,1 M HCl	400	TiO_2	66
TiOCl_2 és NH_4OH csapadéka $A_{\text{BET}} = 160 \text{ m}^2/\text{g}$	5 M NaOH 100-200 °C 12 h	víz	180-270	TiO_2	86
TiO_2 (anatáz) $A_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2/\text{g}$	10 M NaOH 130 °C 72 h	víz	195,1	$\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	87
TiO_2 (anatáz) $A_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2/\text{g}$	10 M NaOH 110 °C 48 h	0,5 M HCl víz	200 160	$\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$	79
TiO_2 (anatáz) $A_{\text{BET}} = 59 \text{ m}^2/\text{g}$	40% NaOH 110 °C 20 h	etanol víz HCl	402	$\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$	88
TiO_2 (anatáz) $A_{\text{BET}} = \text{nincs adat}$	10 M NaOH 150 °C 48 h	víz	nincs adat	$\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ ($x \sim 0,7$, $\square$: vakancia)	77
TiO_2 (anatáz) $A_{\text{BET}} = 3 \text{ m}^2/\text{g}$	10 M NaOH 100-180 °C >48 h	víz alkohol	99 nincs adat	$\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ ($x \sim 0,75$)	84

A nanocsövek minősége jelentősen befolyásolja termikus stabilitásukat és ioncserélő képességüket. A megfelelő termikus stabilitás elengedhetetlen számos alkalmazási területen, mint például a katalízisben, ahol sok esetben magas hőmérséklet szükséges a reakciók lejátszódásához. A nanocső hőmérséklet hatására bekövetkező változásainak tanulmányozását tehát az alapkutatáson túl az ipar is igényelheti. A titanát nanocsövek morfológiája és kristályszerkezete egészen 500 °C-ig nem változik, eltekintve a röntgendiffraktogramban $2\Theta = 10^\circ$ -nál észlelhető csekély tolodástól 2Θ nagyobb értékei felé. A reflexió eltolódása a rétegek közti távolság csökkenéséről tanúskodik, amit többen is vízvesztéssel magyaráznak⁸³.

Zhang és munkatársai⁸⁸ elmélete azonban nem egy, hanem kétlépéses dehidratálódást feltételez. Vizsgálatuk szerint, 300 °C alatt a szóban forgó reflexió eltolódásának oka, a nanocső falában bekövetkező dehidratáció, melynek következtében a cső hossza is

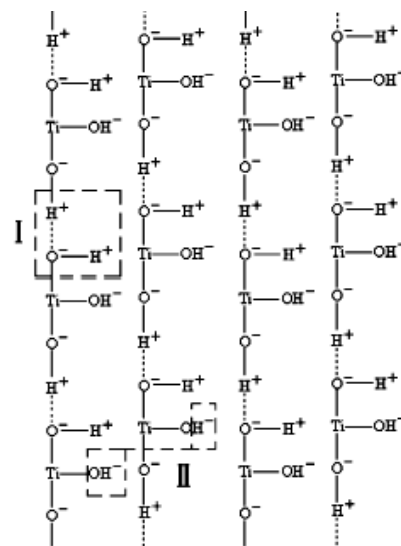
megrövidül. Az elmélet szerinti második lépésben, 300 °C feletti hőmérsékleten már a falak között történik a vízvesztés (11. ábra), amit a fent említett reflexió eltolódással igazoltak.

Egy másik elgondolás szerint a nanocső termikus stabilitását a Na^+ ion tartalom befolyásolja. Ezek szerint a szintézist követő mosás is kihat a termikus viselkedésre. Az összefüggés egyértelmű, hiszen kisebb pH-jú rendszerben több Na^+ ion tud H^+ -ra cserélődni, és így magas hőmérsékleten nagyobb a tömegvesztés⁸³.

A későbbi felhasználások szempontjából elengedhetetlen ismerni a nanocsövek viselkedését eltérő pH-jú oldatokban. Hosszú ideig semleges ill. lúgos (0,1 M) közegben tárolva a titanát nanocsöveket, nem következik be morfológiai változás, stabilnak mutatkoznak. Savas közegben (0,1 M) azonban 3 nm-es részecskékké zsugorodnak, amelyek kis idő után ellipszis formában aggregálódnak⁸⁹.

A titanát nanocső viszonylag nagy fajlagos felülete és erős hidrofil hajlama elősegíti az ioncsere folyamatokat⁸⁴. Az eljárás hatékonynak bizonyulhat átmenetifém ionok bejuttatására, mellyel egyszerre hasznosítók az átmenetifém és oxid nanocső kiváló tulajdonságai új, többfunkciós informatikai készülékek fejlesztése terén⁹⁰. Továbbá a titanát nanocső, szerkezeténél fogva, kiválóan alkalmas arra, hogy különböző félvezető nanorészecskék hordozójául szolgáljon, ez által heterogén katalizátor vagy katalizátorhordozó, adszorbens funkciókat is betöltsön. Csigavonal-keresztmetszete révén egyfajta rugalmasság feltételezhető róla, ami felveti azt a lehetőséget is, hogy a részecskék a nanocső csatornájában és külső felületén vagy akár a falak között elhelyezkedhessenek. Ha a részecske átmérője valamivel nagyobb, mint a falak közti távolság, a feszülés a nanotekercs átmérőjének megnövekedésével csökken.

Az eddigi kutatások döntően a hidrotermálisan növesztett alkáli-titanát nanocsövek kristályszerkezetére és mikroszkopikus morfológiájára fókuszáltak, így sávszerkezetükről kevesebbet tudunk. Ismert, hogy TiO_2 anatóz módosulatában a megfelelő hullámhosszúságú fénnel történő megvilágítás hatására elektron-lyuk párok keletkeznek. A fénnel generált lyukak a vegyértéksávba, az elektronok a vezetési sávba vándorolnak és ennek hatására a felületi töltés megváltozik⁹¹. Az eddigi vizsgálatok szerint hasonlóképpen történik ez a titanát nanocsővel is, mégis eltérés tapasztalható a két anyag viselkedésében. Ennek egyik lehetséges



11. ábra $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ nanocső kétlépéses dehidratációjának sematikus ábrája⁸⁸

oka az, hogy a titanát nanocső több felületi állapottal rendelkezik és felületén jóval több oxigén hibahely található, mint a TiO_2 esetében⁸⁰.

2.4. Titanát nanocsövek kialakulásának elméletei

Az alkáli hidrotermális módszerrel szintetizált titanát nanocsövek pontos kialakulási mechanizmusa még nem tisztázott. Számos mechanizmus elképzelés látott már napvilágot, melyek bizonyításául több vizsgálati módszer eredményét is felsorakoztatták az elmélet alkotói. Tulajdonképpen a nanocső pontos anyagi minőségének meghatározása szoros összefüggésben áll az adott kutatócsoport mechanizmusról alkotott elképzelésével. Azonban a magyarázatok között lényeges eltérések vannak, mert még nem egyértelmű, hogy milyen erők működnek közre a titanát nanocső kialakulásakor.

a) lap feltekeredéses mechanizmustól eltérő elképzelések

Kasuga szerint⁶⁹ a csövek az alkáli hidrotermális kezelést követő HCl-os mosás során képződnek. A kiindulási TiO_2 Ti-O-Ti kötéseinek egy része a NaOH-os kezelés alkalmával elszakadnak, helyette Ti-O-Na és Ti-OH kötések alakulnak ki. A termék mosásakor a Ti-O-Na és Ti-OH kötések az alkalmazott semlegesítő oldat hatására elszakadnak és létrejönnek az új Ti-O-Ti kötések, létrehozva egy anatóz fázist, melyben a TiO_2 felületén Na^+ ionok maradnak. A felületi Ti atomok közti kötéstávolság csökken és csekély elektrosztatikus taszítás jelenik meg. Mindezeket a kényszerítő erőket csővé záródással igyekszik gyöngíteni a szerkezet.

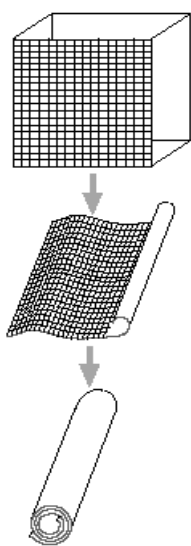
Seo és munkatársai⁸⁶ kísérleti tapasztalatai szerint a kiindulási anyag részecskeméretével párhuzamosan nő a nanocsövek mérete, valamint azt is megállapították, hogy a szintézishőmérséklet emelésével a nanocső növekedésének mértéke csökken. Mind ebből arra következtettek, hogy a gömb-szerű kiindulási részecskék kristálynövekedési gócként működnek, mert a nanocső mérete kísérleteik során a kiindulási részecskékkel együtt nőtt, míg magasabb hőmérsékleten csökkent, amit a góc-kristálykák oldhatóságának csökkenésével magyaráztak. A nanocsövet anatózként azonosították, mert bár az anatóz és a rutil is tetragonális, azonban elemi cella paramétereik eltérnek és a szintézis körülmények az anatóz kialakulásának kedveznek. Az elmélet jelentősége a többivel szemben az, hogy magyarázatot ad a nanocsövek méretére.

b) lap feltekeredékes mechanizmus

A következő mechanizmus elképzelések mindegyike a keletkező 2D nanolapok feltekeredéséből eredezteti a nanotekercseket. Az elméleteket azonban eltérő okokra vezetik vissza és különböző kölcsönhatásoknak tulajdonítanak jelentőséget.

Zhu és munkatársai⁹² szerint a NaOH-os kezelés alkalmával formálódó kis titanát lapok méretét a szintézis hőmérséklet befolyásolja. Elkülönülésüket követően a mosás során tekerednek fel, amit a lapok saját elektrosztatikus taszításával magyaráztak – hasonlóan a Kasuga-csoporthoz.

Grimes és csoportja⁷⁴, Kasuga munkáját folytatva részletes vizsgálatot végzett, hogy tisztázza, valóban olyan kritikus lépés-e a nanocsövek kialakulása szempontjából a HCl-os mosás, ahogy azt ők állították. Azt tapasztalták, hogy a NaOH megzavarja a kiindulási anatáz kristályszerkezetét, ennek eredményeként az oktaéderek közti Ti-O-Ti kötések elszakadnak, és az anatáz felépítő egységek széthullnak. A szabad oktaéderek azonban a csúcaikon újra összekapcsolódnak hidroxid-hidak segítségével, kialakítva egy cikk-cakk szerkezetet. A Ti központokat összekötő oxo-hidak közvetítésével új struktúra jön létre és ez az építkezés egészen a 2D kristályos lapok kialakulásáig folytatódik. Magasabb szintézis hőmérsékleten (Grimes-ék esetében ez 180 °C) a felületen lévő telítetlen kötések száma megszorodik. A



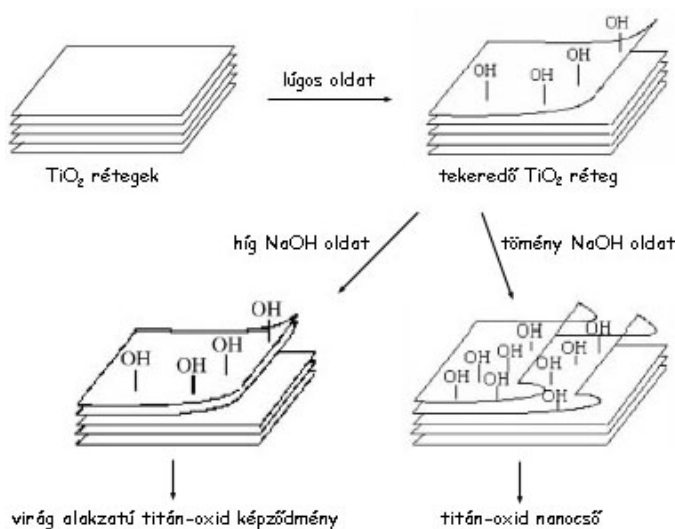
lapok feltekeredésének hajtóereje a felület-térfogat arány és az összes energia csökkentése, valamint a telítetlen kötések telítésére irányuló erők működése. Vizsgálataival a csoport bebizonyította, hogy a nanocsövek az alkáli hidrotermális kezelés során alakulnak ki, nem pedig a kezelést követő mosás alkalmával, ahogyan azt Kasuga elmélete javasolta.

Wang és munkatársai⁷⁵ kísérleti eredményeik alapján megalkotott mechanizmus elképzelésüket a 12. ábrán látható sematikus rajzzal foglalták össze. A kiindulási 3D anatáz kristály reakciója a NaOH oldattal 2D lapokat eredményez. A lapok szélein elhelyezkedő atomok döntő többsége a szerzők állítása szerint telítetlen kötésekkel rendelkezik, melyek képesek a 2D struktúrát destabilizálni. Következésképpen a réteg meghajlik, a kötések telítése érdekében, aminek végeredménye a feltekeredett lapból formálódott 1D nanocső vagy más néven nanotekercs.

12. ábra Wang és munkatársai szerint a TiO_2 nanocsövek feltételezett kialakulási mechanizmusa⁷⁵

A nanocső Na-ot tartalmazó összetételét javasló Yang és csoportja⁸¹ alapos TEM vizsgálatot végzett annak érdekében, hogy képet tudjon alkotni az általa $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ képlettel leírt nanocső kialakulásáról. Első közelítésben választ kerestek arra a kérdésre, hogy a kristályos TiO_2 porból hogyan lesz NaOH jelenlétében nanolap, majd többrétegű nanocső. Vizsgálataik során fény derült arra, hogy már 2 perc reakcióidő után a kiindulási anatóz szemcséket a NaOH a kétszeresére duzzasztja. Ismert tény, hogy az anatóz torzult TiO_6 oktaéderekből épül fel. Minden egyes Ti^{4+} -t oktaéderes elrendezésben hat O^{2-} vesz körül, kettő Ti-O kötés hosszabb (0,1980 nm), mint a másik négy (0,1934 nm). A koncentrált NaOH-os kezelés során a szemcsék duzzadása úgy jöhet létre, hogy míg a hosszabb Ti-O kötések OH^- ionok támadhatják meg és elszakadhatnak, addig a rövidebb kötések nem sérülnek. Ezt követően lineáris egységek alakulnak ki és hámozódnak le a TiO_2 kristály felületéről, majd kapcsolódnak össze egymással, planáris egységeket formálva az $\text{O}^- \text{Na}^+ \text{O}^-$ ionos kötések közreműködésével. A szerzők a szupramolekuláris kémia nomenklaturájára hivatkozva, a planáris egységeket a nanocső kialakulásának kinetikai termékeként nevezték el. A $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ nanocső, azaz a termodinamikai termék, a planáris egységek részét képező hajlékony $(-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-)_x$ láncok és az egységek végeit összekapcsoló kovalens kötések révén alakul ki. Feltételezésük szerint az így létrejött egyrétegű nanocső templátként szolgál a többrétegű nanocsövek kialakulásához.

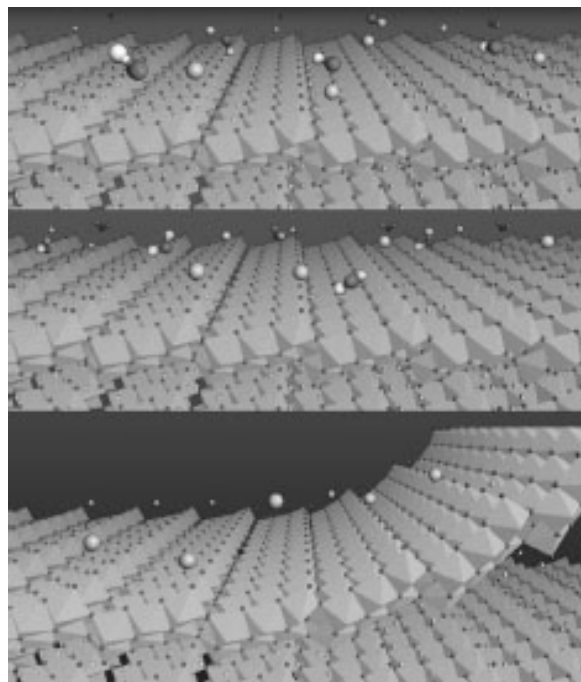
Egy taiwani kutatócsoport⁹³ mechanizmus elképzelését a NaOH koncentráció szemszögéből alkotta meg. Minden esetben anatózból indultak ki, amiről feltételezték a réteges szerkezetet és ábrájukon is ennek megfelelően jelölték. (13. ábra) Azt vizsgálták, hogy a NaOH miként befolyásolja az anatóz morfológiáját. Eredményeik alapján a következő megállapításokat tették: az anatóz felületén található telítetlen kötések lúgos oldatban reagálnak a OH^- ionokkal, aminek hatására a lapok felpöndörödnek. A OH^- ionok mennyiségének növelésével még több lap tekeredik fel. Híg NaOH alkalmazása esetén a lapok csak részben pöndörödnek, nem különülnek el egymástól,



13. ábra Chen és munkatársai elképzelése a titán-oxid nanocsövek kialakulásáról⁹²

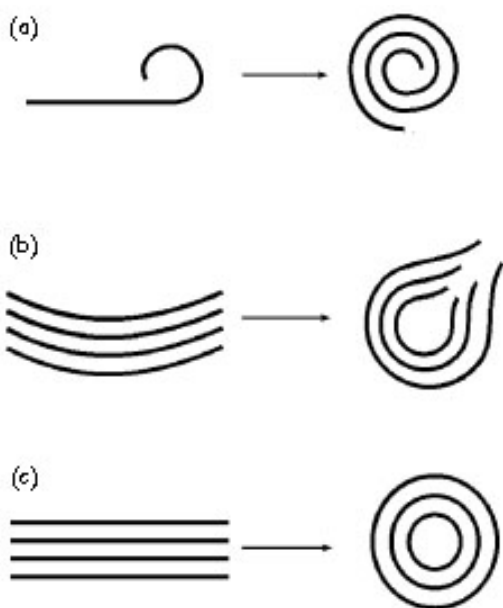
mintegy virág alakzatot képeznek. Tömény NaOH-dal reagálva a rétegek eltávolodnak egymástól és feltekerednek, 10 M-os NaOH alkalmazásakor már több fordulattal rendelkező, csöves szerkezetű nanotekercsek alakulnak ki.

A Peng-csoport a titanát nanocsövek területén, azok jellemzésével, szerkezet vizsgálatával és a kialakulási mechanizmus alapos és kidolgozott leírásával egyaránt kiemelkedőt alkotott^{71,76,87,94}. Kísérleteik kezdetén ugyan még két képződési mechanizmust feltételeztek, jelenleg már konkrét elképzelésük van a trititanát nanocsövek kialakulásáról. A képződés kezdeti szakaszában a TiO_2 és a NaOH oldat reakciójából egy átmeneti fázis képződik, amelyben a Ti, O, és Na is jelen van. A fázisban $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanokristályok képződnek, melyek a szintézis körülményei között nem stabilak, így a feleslegben lévő Na^+ ionok könnyedén a rétegek közé ékelődnek és egymástól elkülönült trititanát rétegeket hámoznak le a kristályról, amelyek tekeredéssel nanocsövé formálódnak. A feltekeredett lapok mellett számos $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lap is létrejön, amelyek csak a széleiken pöndörödnek fel. A $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ réteg oldalai a tömbfázisban szimmetrikusak, azonban az alkáli hidrotermális eljárás kémiai környezete megváltoztatja ezt. A 14. ábrán látható, hogy míg a $\text{Ti}_3\text{O}_7^{2-}$ réteg negatív töltését a rétegek közti térben a H^+ semlegesíti, a felszínen gyakran található az oldatból származó OH^- ionokkal és megfelelő energia esetén H_2O molekulákká egyesülnek. A csoport számítása szerint a felső réteg Ti-O kötése megrövidülnek a távozó H^+ miatt. A felületi hidrogén hiány felületi feszüléshez, majd a felső réteg meghajlásához és végül lehámozódásához vezet. Kizárták annak lehetőségét, hogy több réteg együttesen tekeredne fel. Egyrészt mert a rétegek együtt merevvé válnak, másrészt mert az összes általuk megvizsgált nanocső keresztmetszete egyetlen lap csigavonalú feltekeredéséről tanúskodik.



14. ábra A Peng csoport modellje.
Fehér gömbök: H^+ , fekete gömbök: O ,
szürke gömbök: Na^+ .

Bavykin és munkatársai az előbbi egyrétegű lap feltekeredéssel képződési mechanizmusoktól gyökeresen eltérő elméletet dolgoztak ki⁹⁵. Szerintük a nanocsövek kialakulása inkább több lap együttes feltekeredésével írható le, mint az egymástól elkülönült lapok egyedi tekeredésével. Annak ellenére állítják ezt, hogy réteges szerkezetű anyagokban a rétegek közt kialakuló kölcsönhatás gyengébb, mint az azonos réteg részét képező atomok közötti, tehát nagy valószínűséggel a lapok könnyen el tudnak különülni egymástól. Elképzelésük szerint, spontán kristályosodás és gyors réteg növekedés során az egyes rétegek szélessége különböző lesz, mivel a nanolapok növekedése jellemzően a már létező rétegek szélein következik be, nem pedig egy új réteg kezdeményeként fejlődik ki. Lehetséges, hogy



15. ábra Többfalú nanocsövek kialakulásának lehetséges módjai

- a) egy réteg csigavonalú feltekeredése,
- b) több réteg együttes hagyma-szerű feltekeredése,
- c) több réteg koncentrikus csövekké záródása⁹⁵

az így kialakuló rétegszélesség kiegyensúlyozatlansága készteti a rétegeket az együttes tekeredésre, hogy közösen tudják csökkenteni a felületi energiájukat. A bemutatott mechanizmus magyarázatot ad a többrétegű tekeredésre, azonban a külön álló rétegek csővé tekeredésének magyarázataként nem állja a helyét. Az általuk javasolt mechanizmushoz hasonlóan ugyan közzétettek már többfalú szén nanocsövek kialakulásának magyarázataul⁹⁶ is, ennek ellenére vagy talán éppen ezért, fontos lehet más, többfalú nanocső kialakulásának kutatása szempontjából⁹⁷ ez az elképzelés.

Jelen dolgozatban rámutatunk a lap feltekeredéssel képződési mechanizmus hiányosságaira és ellentmondásaira, emellett egy olyan képződési modellt javasolunk, amely magyarázatot ad a títánát nanocsövek méretére, csigavonalú- valamint hagyma-szerű keresztmetszetére is.

2.5. Titanát nanocsövek alkalmazási lehetőségei

A titanát nanocsövek alapanyagául szolgáló TiO_2 kitűnő nanomatéria, számos potenciális alkalmazási lehetőséggel rendelkezik többek között a napelemek⁹⁸ és a fotokatalízis⁹⁹ területén. Az emberi szervezetre nézve közömbös, semmiféle káros hatása eddig még nem ismert, ezért már régóta használják a festékiparban¹⁰⁰, az élelmiszeriparban és kozmetikumok gyártásához is. Igaz a titanát nanocső összetételét tekintve nem TiO_2 , de az elődje által kitaposott utat követheti, sőt úttörő szerepet is betölthet szerkezetéből adódóan – egyedi alak, behatárolható pórusméret, viszonylag nagy fajlagos felület és az azt borító hidroxil csoportok – páratlan tulajdonságai széles körű felhasználási lehetőségeket ígérnek a katalízis, gyógyászat, szenzor és energiatároló egységek fejlesztése területén, valamint új, ellenálló összetett anyagok komponenseként¹⁰¹.

Környezettudatos szemléletünkben és az ennek megfelelő életmód kialakításában a napsugárzás energiáját átalakító napelemnek jelentősége meghatározó, azonban hatékonyságukat még növelni, előállítási költségüket pedig csökkenteni kell ahhoz, hogy széles körben alkalmazhatók legyenek. A törekvés eredményeként megtörni látszik a szilícium dominanciája, helyette egy újgenerációs napelemet fejlesztettek ki¹⁰², melyben a fotonokat TiO_2 rétegen elhelyezett vékony arany film felületén adszorbeált festék molekulák gyűjtik össze. Ezzel a több rétegű elrendezéssel fizikailag is elválasztható a fény abszorpciójának és a töltés vándorlásának folyamata. A jelenlegi kutatások olyan új festék molekulák ill. nanoméretű TiO_2 részecskék fejlesztésére fókuszálnak, melyekkel a hatékonyság növelhető. A titanát nanocső ígéretesnek mutatkozik, mivel a részecskék közti távolság csökkentésével gyors elektrontranszport valósítható meg közte és az elektród között¹⁰³.

A TiO_2 elektronszerkezete megfelelő energiájú fény hatására megváltozik – a vegyértéksávból egy elektron a vezetési sávba jut, miközben pozitív lyuk keletkezik¹⁰⁴. A pozitív lyukak erős oxidáló képessége fotokatalitikus reakcióban hasznosítható, melynek sebessége többek között nagyobb fajlagos felülettel és/vagy átmenetifém ionokkal¹⁰⁵, félvezető részecskékkel módosítva tovább növelhető¹⁰⁶. Az alkáli hidrotermális módszerrel előállított titanát nanocső fajlagos felülete az általában alkalmazott fotokatalizátorok többszöröse (Degussa P25 $A_s=55 \text{ m}^2/\text{g}$, TiO_2 anatáz módosulata $A_s=3 \text{ m}^2/\text{g}$), azonban nem rendelkezik a TiO_2 anatáz módosulatának fotokatalitikus aktivitásával. Felhasználva a titanát nanotekercs szerkezetét, ami kifejezetten alkalmas más részecskék befogadására, a

fotokatalitikus aktivitás megnő. Eredményeink között szerepel a titanát nanocső módosított szintézise, melynek során többek között CdS nanorészecskékkel dőpoltuk a nanocsöveket és nagyobb fotokatalitikus aktivitást értünk el¹⁰⁷.

Számos olyan analitikai kémiai feladat van, amelyet nem lehet konvencionális laboratóriumi, analitikai kémiai műszerezettséggel megoldani, azonban megfelelő kémiai érzékelőkkel végrehajthatók. A legfontosabb alkalmazási területek közt említhető a környezetvédelem, a minőségellenőrzés, az élelmiszeranalitika, az orvos-biológiai analízis, különös tekintettel az orvosi diagnosztikára, a hadiipar, a folyamatellenőrzés és -szabályozás¹⁰⁸. A szenzor technológia elsődleges céljai között szerepel, az öntisztuló szenzorok fejlesztése, egyben élettartamának növelése és a hamis érzékelés lehetőségének minimálisra csökkentése. A TiO_2 gázérezékelőként kiválóan hasznosítható, emellett képes fotokatalitikus úton olyan a felületére rakódott szennyeződést elbontani, mint például a mezőgazdaságban alkalmazott peszticidek vagy herbicidek. Egy amerikai kutatócsoport^{109,110} 10 nm vastagságban palládiumot párologtatott anódos oxidációval szintetizált TiO_2 nanocsövekre és nagy hatékonyságú, öntisztulásra képes hidrogén szenzort készített belőlük, mely szobahőmérsékleten hidrogén kimutatására alkalmas. A regenerálásához, azaz öntisztuláshoz, a titanát fotokatalitikus tulajdonságát hasznosítva, csupán 10 órás UV fény besugárzásra van szükség. A nanocsövek hidrogén érzékenységet a felületen kemisorbeálódott hidrogénnek tulajdonítják, mely elektron donorként funkcionál. Habár a szenzor képes oxigén kimutatására is, ebben az esetben a válaszidő hosszú és nem tudja visszanyerni eredeti állapotát.

Az orvosi diagnosztikában hasznosítható az a titanát nanocsöveken alapuló bioszenzor, mellyel DA mennyiségét tudták japán kutatók meghatározni fiziológias oldatban, valamint nagymennyiségű aszkorbinsav és húgysav jelenlétében egyaránt¹¹¹. A DA a legfontosabb neurontranszmitter az emberi szervezetben, mely fontos szerepet játszik a központi idegrendszer, a vese, a hormonok, a szív- és érrendszer működésében¹¹², valamint különös jelentőséggel bír mennyiségének meghatározása a Parkinson-kór diagnosztizálásában. A titanát nanocsövek belső és külső felületét eredendően borító hidroxil csoportok alkalmasak hidrogénkötés kialakítására a DA amino csoportjával. A szenzor működése során a titanát nanocsövek elektron-transzfer promotor szerepet töltenek be a DA és az elektród felülete között. A DA molekulák döntő része a nanocsövek közti pórusokba diffundál, kis hányada a hidrogénkötések és az elektrosztatikus kölcsönhatások révén pedig a csövek csatornáiban halmozódik fel, melyek együttes hatására a DA nagyon gyorsan az elektród felületére juthat, ahol további lépésekkel jellé alakul.

A szövetbarát és nem korrodálódó titánt és annak ötvözeit széles körben alkalmazzák a gyógyászatban implantátumként. Az egyébként igen költséges titánötvözetekből készült implantátumok felszínét titán-oxid borítja, a regenerálódás során ezzel kerül közvetlen kapcsolatba a csontszövet. Ha ennek a titán-oxidnak a fajlagos felületét megnöveljük, akkor lényegesen meggyorsítható a szövetképződés folyamata. A kalcium ionokkal módosított titanát nanocsövek fajlagos felülete nagyobb az általában alkalmazott csontszövetépítő anyagoknál, szövetbarát tulajdonsággal rendelkeznek és költségkímélő az előállításuk, ezáltal gyorsabb és nem utolsó sorban olcsóbb regenerálódás biztosítható velük¹¹³. A kutatások kezdeti szakaszában már ígéretes eredmények születtek. Biokompatibilis tulajdonsága révén a titanát nanocsöveknek rendkívüli jelentőségük lehet az orvostudomány más területein is.

Az utántölthető elemek piacán megnőtt az igény a nagy teljesítményű, hosszú élettartamú és olcsó utántölthető elemek iránt. Mivel az elem teljesítőképességét a Li^+ ion diffúziósebessége korlátozza, a Li^+ ion szilárdfázisban megtett útjának lerövidítésével hatékonyabb elem állítható elő, amit 1D nanostruktúrák alkalmazásával igyekeznek a fejlesztők elérni. Ugyanis a Li^+ ion által megtett út így az 1D struktúra átmérőjének hosszára csökken, ami sok esetben nem több 10 nm-nél. A titanát nanocső réteges falszerkezete és nyitott csővége tökéletesen alkalmas a Li^+ ionok szabad mozgására. Az elsődleges vizsgálatok alapján magas reverzibilis kisülés/töltés képességgel, valamint kiváló ciklusos stabilitással rendelkeznek a Li^+ ionnal módosított titanát nanocsövek^{114,115,116}. Kanadai és francia kutatók sikeresen állítottak elő olyan titanát nanocsöveket, melyek csatornáját polietilén-oxiddal (PEO) töltötték meg. A létrehozott kompozit bizonyítja, hogy a polimer oxigénjei és a nanocső hidroxil csoportjai között erős, vonzó kölcsönhatás alakulhat ki a csatornában, amit más kompozitok tervezésénél, előállításánál is lehet hasznosítani. Az alkotók állítása szerint ez a szervetlen-szerves kompozit különös jelentőséggel bírhat a Li-elemek fejlesztésekor, ugyanis az ion transzport ezzel a nanoméretű elektród/polimer elektrolit egységgel tovább gyorsítható¹¹⁷.

3. CÉLKITŰZÉS

Amint a fentiek alapján is látható, a titanát nanocsövek kutatása az utóbbi néhány évben az anyagtudomány egyik legdinamikusabban fejlődő ágává vált. Az SZTE TTK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén korábban titán-oxidokkal mint önálló nanostrukturákkal nem foglalkoztak, így doktori munkám során először nekem volt lehetőségem ezt az izgalmas területet tanulmányozni.

A szintézishez olyan módszert kerestünk, amely nem igényel drága berendezéseket, vegyszereket és amellyel jó minőségű nanocsövek készíthetők akár nagy mennyiségben is — így esett választásunk az alkáli hidrotermális eljárásra. Ezzel a módszerrel sikeresen állítható elő titanát nanocső, azonban számos tényező szintézisre gyakorolt hatását vizsgálni kell ahhoz, hogy a csövek képződése kontrollálható legyen. Mindezen túl a megjelent közleményeket áttekintve világossá vált, hogy sok tekintetben nem értenek egyet a kutatók az összetételét illetően és messze nem egyértelmű a nanocsövek kialakulási mechanizmusa sem, emellett hasznosítási lehetőségeik még távol sem kiaknázottak. Ezek alapján doktori munkám céljául az alkáli hidrotermális titanát nanocső szintézis minél teljesebb megismerését választottam. Ehhez a következő konkrét feladatokat láttuk szükségesnek elvégezni:

A legkedvezőbb szintéziskörülmények meghatározásához:

- a szintézisidő, hőmérséklet, NaOH koncentráció hatásának elemzése;
- a kiindulási anyag (különböző TiO_2 módosulatok, szemcseméret), mint a képződést befolyásoló tényező hatásának vizsgálata;
- a kapott minták jellemzése, különös tekintettel morfológiájukra, fajlagos felületükre, anyagi minőségükre.

A titanát nanocsövek jellemzése:

- az optimalizált körülmények között előállított nanocsövek fizikai-kémiai tulajdonságainak jellemzése, termikus stabilitásuk és ioncsere képességük vizsgálata.

Képződési modell kidolgozásához:

- NaOH szerepének vizsgálata a nanocsövek kialakulásában;
- a nanocsövek kialakulásának követése HRTEM-el a szintézisidő függvényében;
- szakirodalom által elfogadott lap feltekeredéssel mechanizmus kritikus vizsgálata;
- a lap feltekeredéssel mechanizmus átmeneti termékének ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) alkalmazása kiindulási anyagnak, a kapott eredmény értelmezése.

Titanát nanocsövek katalitikus hasznosíthatóságának tanulmányozásához:

- nanorészecskékkel (CdS, ZnS) módosított titanát nanocsövek előállítása különböző módszerekkel;
- a módosított nanocsövek fotokatalitikus tesztelése;
- előre szintetizált Pt nanorészecskék juttatása a titanát nanocsövekre;
- a nanocsövek katalizátor hordozó szerepének elemzése.

4. KÍSÉRLETI RÉSZ

4.1. Felhasznált anyagok

Nanocsövek szintézisének használt anyagok:

Cézium-hidroxid, p.a.[‡] (*Aldrich*)
 absz. Etanol, a.r.[§] (*Molar*)
 Kalcium-oxid, p.a. (*Reanal*)
 Kálium-hidroxid, p.a. (*Reanal*)
 Lítium-hidroxid, 98% (*Aldrich*)
 Nátrium-fluorid, 99% (*Aldrich*)
 Nátrium-hidroxid, p.a. (*Molar*)
 Nátrium-karbonát, p.a. (*Reanal*)
 Nátrium-perklorát, p.a. (*Reanal*)
 Nátrium-szulfid, p.a. (*Aldrich*)
 Tetraetil-ortoszilikát, 98%, (*Aldrich*)
 Titán(IV)-butoxid, 97%, (*Aldrich*)
 Titán(IV)-izopropoxid, 97%, (*Aldrich*)
 Titán(IV)-oxid, anatóz, 99,8% (*Aldrich*)
 Titán(IV)-oxid, P25, (*Degussa*)
 Titán(IV)-oxid, rutil, 99,8%, (*Aldrich*)
 Sósav, 37% (*Molar*)

Katalitikus vizsgálatok során

használt anyagok:

Metil-narancs, spec.^{**} (*Reanal*)
 Ciklohexán, 99,5%, (*Reanal*)
 Ciklohexén, 99%, (*Aldrich*)

Nanorészecskékkel történő módosításnál alkalmazott anyagok:

Cink-nitrát, p.a. (*Reanal*)
 Etilén-diamin-tetraecetsav (EDTE), p.a. (*Molar*)
 Hidrogén, (*Linde*)
 Kadmium-nitrát, p.a. (*Reanal*)
 Kálium-tetrakloroplatina, 98% (*Aldrich*)
 Kén-hidrogén, (*Messer*)
 Nitrogén, (*Linde*)
 Poli(N-izopropil-akrilamid), p.a. (*Aldrich*)

Ioncseréhez felhasznált anyagok:

Bárium-klorid, p.a. (*Reanal*)
 Kalcium-klorid, p.a. (*Reanal*)
 Kálium-klorid, p.a. (*Reanal*)
 Lítium-klorid, p.a. (*Reanal*)
 Magnézium-klorid, p.a. (*Reanal*)
 Nátrium-klorid, p.a. (*Reanal*)
 Rubídium-klorid, p.a. (*Reanal*)

[‡] p.a. – (preparative application) nagy tisztaságú vegyszerek általános analitikai munkához, speciális preparatív és technológiai célokra

[§] a.r. – (analytical reagent) nagy tisztaságú vegyszerek kutatási, ill. nagy pontosságú analitikai vizsgálatokhoz

^{**} spec. – speciális célokat kielégítő készítmények, megadott analitikai eljárásokhoz

4.2. Szintézisek

4.2.1. Titanát nanocső szintézise

Titanát nanocsöveket Kasuga által megadott alkáli hidrotermális módszerrel⁶⁶ a következő módon készítettük. 2 g titán(IV)-oxidhoz (anatáz) 140 ml 10 M-os nátrium-hidroxid oldatot adtunk és addig kevertük, míg tejfehér keveréket kaptunk. A keveréket 180 ml térfogatú teflonbéléses acélautoklávba helyeztük, ahol 24 h-ig 130 °C-on tartottuk. Szobahőmérsékletre hűtés után a terméket leszűrtük, desztillált vízzel pH 8 érték eléréséig mostuk, 30 °C-on levegőn szárítottuk. Az optimális körülmények meghatározása érdekében a szintézisnek mindig egy paraméterét változtattuk; t: 1-72 h; c_{NaOH} : 2,5-15 M; T: 90-170 °C értékek között.

Az eljárást TiO_2 más módosulataiból kiindulva is elvégeztük, így rutillal, $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ -al, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, kis szemcseméretű TiO_2 -al és az iparban is alkalmazott Degussa P25-el.

A szintézis során a NaOH-ot más vegyületekkel is helyettesítettük, melyek a következők voltak: LiOH (c: 5-20 M), KOH (c: 5-20 M), CsOH (c: 10-20 M), NaF (c: 10 M), NaCl (c: 6 M), NaClO_4 (c: 10 M), Na_2S (c: 0,5-10 M), valamint karbonátmentesített NaOH (c: 5-10 M) és KOH (c: 14,2 M).

4.2.2. $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ szintézise

$\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ előállítása során⁶⁷ 23,5 ml titán(IV)-butoxidot, 5 ml TEOS-t és 23 ml absz. etanolt 15 percig kevertünk, majd 40 g 4 M-os sósavoldatot lassan hozzá csepegtettünk erőteljes keverés közben. A kialakult gél 5 napig 40 °C-on 70% relatív páratartalmú szárítószekrényben szárítottuk. A szárított gél porítottuk, majd 600 °C-on 2 h-n keresztül nitrogén áramban kalcináltuk.

4.2.3. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ szintézise

Az irodalomban fellelhető módszer szerint¹¹⁸ állítottunk elő nátrium-trititanátot. 1:3 molarányban nátrium-karbonátot és titán(IV)-oxidot (anatáz) kevertünk össze és 5 °C/perces fűtési sebességgel 1000 °C-ra hevítettük, majd levegőben 36 h-n keresztül ezen a hőmérsékleten tartottuk.

4.2.4. Kis részecske átmérőjű TiO_2 szintézise

Wang és munkatársai által leírt módszer szerint¹¹⁹ 7,32 g titán(IV)-izopropoxidot 50 ml etanolban oldottunk, majd intenzív kevertetés közben 20 ml etanol és 165,6 ml desztillált víz keverékéhez csepegtettük. A képződött fehér színű kolloidot teflonbéléses acélautoklávban 24 h-n át 80 °C-on tartottuk, ezután centrifugáltuk, majd szobahőmérsékleten szárítottuk. Porítás után 450 °C-on O_2 áramban 2 h-n át hőkezeltük.

4.2.5. NaOH karbonátmentesítése

Tömény lúgokban a Na_2CO_3 jól oldódik, ezért ha ki akarjuk zárni annak lehetőségét, hogy a karbonátnak szerepe van a nanocsövek kialakulásában, akkor karbonátmentesíteni kell a szintézishez felhasznált oldatokat. Az adott koncentrációjú lúgot (NaOH) CaO-al (0,04 M) egy éjszakán keresztül kevertettük légmentesen zárható edényben, majd 2-4 napig hagytuk ülepedni, végül szűrtük. A szűrés során a levegő CO_2 tartalmát mésztartalmú csapdarendszerrel kötöttük meg¹²⁰.

4.3. Titanát nanocsövek hőkezelése

A nanocsövek termikus stabilitásának jellemzéséhez a pormintákat 2 °C/perc fűtési sebességgel, 50 ml/perc nitrogén áramlási sebességet alkalmazva az adott hőmérsékletre fűtöttük, és ott 1 h-n át tartottuk, majd az így hőkezelt mintákat TEM, Raman spektroszkópiás és XRD vizsgálatoknak vetettük alá.

4.4. Titanát nanocsövek ioncseréje

Az optimális körülmények (10 M NaOH, 130 °C, 24 h) között készített nanocsöveket 0,1 M-os koncentrációjú alkáli- és alkáliföldfém-klorid (LiCl , KCl , RbCl , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2) oldatban kevertettük szobahőmérsékleten egy éjszakán keresztül, majd szűrtük és desztillált vízzel mostuk. Ugyanezt a műveletet végeztük el a 10 M-os KOH-al (130 °C, 24 h) készített nanocsövekkel is, ebben az esetben 0,1 M-os NaCl oldattal történt az ioncsere.

4.5. Titanát nanocsövek módosítása nanorészecskékkel

4.5.1. Módosítás fém-szulfid nanorészecskékkel

4.5.1.1. Kétlépéses módszer

$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, ill. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 1 M-os oldatához 25%-os ammónia oldatot csepegtettünk addig, míg az oldat fehérből színtelenre váltott. Az így elkészített oldatban 2 g titanát nanocsövet 6 h-n keresztül ultrahangos kádban kezeltük, majd leszűrtük a keveréket, desztillált vízzel mostuk, szobahőmérsékleten szárítottuk.

A pormintából 0,5 g-ot 200 ml desztillált vízbe raktunk és folyamatosan kevertettük, közben 8-10 percig 30 ml/perc áramlási sebességgel H_2S gázt buborékolattunk a vízbe.

A kadmiumos minta sárga lett, míg a cinkes minta esetében nem változott a kiindulási fehér porminta színe. A színváltozást a kialakult CdS részecskék okozzák, a ZnS esetében nem tapasztalhattunk színváltozást, mert az maga is fehér.

4.5.1.2. Egylépéses módszer

Na_2S és NaOH 1:10 molarányú keverékéhez 2 g TiO_2 -ot kevertünk és hozzáadtunk 10 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M-os $\text{Cd}(\text{EDTE})_2$ komplexet. A keveréket autoklávba öntöttük és 1 hétig 130°C -on tartottuk. Szobahőmérsékletre hűtést követően szűrtük, desztillált vízzel mostuk és végül szárítás után halványsárga port kaptunk.

4.5.2. Módosítás platina nanorészecskékkel

A módosítás két lépésben történt, az elsőben a platina nanorészecskék előállítás, a másodikban pedig ezen részecskék nanocsövekre juttatása.

200 ml $1 \cdot 10^{-5}$ M-os poly(N-izopropil-akrilamid) oldatot 200 ml $1 \cdot 10^{-4}$ M-os K_2PtCl_4 oldattal kevertünk össze. Az oldatot zárható edénybe öntöttük, majd 15 percig nitrogént áramoltattunk át rajta, hogy oxigénmentes közeget biztosítsunk. Ezek után 8 percig hidrogént buborékolattunk az oldatba, végül lezártuk az edényt és egy éjszakán át sötétben állni hagytuk. A színtelen oldat másnapra aranyszínűre változott, ami a platina nanorészecskék kialakulását jelezte.

A platina szolban 6 h-n keresztül szonikáltattuk a titanát nanocsöveket, majd vákuumbepárlóval eltávolítottuk a vizet.

4.6. Nanorészecskékkel módosított titanát nanocsövek katalitikus tesztelése

Katalitikus vizsgálatainkat fém-szulfid, illetve Pt nanorészecskékkel módosított titanát nanocsövekkel végeztük. Előbbiekénél a katalizátor fotokatalitikus aktivitását, utóbbiaknál pedig hidrogénező/dehidrogénező viselkedését tanulmányoztuk.

4.6.1. Fotokatalitikus tesztreakciók

Metil-narancs indikátor 0,02 g/l koncentrációjú vizes oldatának 10 ml-éhez 0,02 g nanocsőmintát adtunk, ultrahangos kádban homogenizáltunk, majd a rendszert higanygőz lámpa alá helyeztük. A reakcióidő (t: 0-1 h) lejártá után 1 ml 1 M NaCl-oldatot adtunk a szuszpenzióhoz, hogy meggyorsítsuk a katalizátorként alkalmazott nanocsövek koagulálást. A letisztult indikátor oldat UV-Vis spektrumát PERKIN-ELMER Lambda 15 két sugárutas UV-VIS spektrofotométerrel vettük fel.

4.6.2. Ciklohexén hidrogénezése / dehidrogénezése

A Pt nanorészecskékkel módosított titanát nanocsövek katalitikus aktivitását, illetve katalizátor hordozó szerepét ciklohexén hidrogénezés és dehidrogénezés reakcióival teszteltük. A katalizátorból 10 mg / cm²-es önhordó pasztillát készítettünk, amit a reakciót megelőzően 2 h-n keresztül 500 °C-on oxigénben kezeltünk elő, hogy a platina felületéről eltávolítsuk a védőmolekulát — esetünkben a poly(N-izopropil-akrilamid)-ot —, majd 1 h-n át 300 °C-on hidrogénben redukáltuk. Ezzel az eljárással egy spektroszkópiailag tiszta pasztillafelületet nyertünk. A hidrogénezéses reakciókat 100 °C-on 10 Torr ciklohexén és 100 Torr hidrogén jelenlétében, a dehidrogénezéses reakciókat 200 °C-on 10 Torr ciklohexénnel végeztük. A spektrumokat periodikusan, 30 percenként vettük fel Mattson Genesis 1 FT-IR műszerrel és a minták spektrumát 256 db 4 cm⁻¹ felbontású spektrum átlagaként kaptuk meg.

4.7. Vizsgálati módszerek

A szintetizált anyagokat a szerkezet kialakulásának igazolása céljából, valamint a különböző módosító eljárások végrehajtása után fizikai és kémiai módszerekkel jellemeztük.

4.7.1. Elektronmikroszkópia (TEM, HRTEM, SEM)

Az elektronmikroszkópia a nanomérettartományba eső részecskék jellemzésének első, elengedhetetlen és nagy információtartalmú módszere, mert tanulmányozható vele a nanocsövek képződése, alakja és szerkezete. A titanát nanocsövek vizsgálatának egyik legcélszerűbb és leghatékonyabb módja a *TEM*. A legértékesebb információkat mégis *HRTEM*-al lehet megszerezni, amivel pontosan meghatározható a többfalú nanocsöveket felépítő héjak száma és a nanocsövek átmérője. A felvételek informálnak bennünket arról is, hogy a vizsgált csövek végei zártak vagy nyitottak, a csövek töredezettek-e, illetve tartalmaznak-e a falak hibahelyeket. A transzmissziós elektronmikroszkópia, bár felbontóképességével felülmúlja a *SEM*-t, mégsem tekinthető annak konkurensének. A pásztázó elektronmikroszkóppal a minta felületét tudjuk végigpásztázni, ily módon nyerünk információt a minta felszínéről, esetünkben a titanát nanocsövek másodlagos szerkezetéről.

Az általunk előállított nanocsöveket a következő típusú transzmissziós elektronmikroszkópokkal vizsgáltuk: Philips CM10 100 kV-os üzemmód (Szeged), Philips CM20 200 kV-os üzemmód ill. JEOL 3010 300 kV-os üzemmód (Budapest), valamint JEOL 4000 EX 400 kV-os üzemmód (Stuttgart). Minden esetben egy szén membránnal borított réz rostélyra vittük fel a minta etanolos szuszpenziójának egy cseppjét.

A pásztázó elektronmikroszkópos felvételeket: JEOL 6300F (Stuttgart), Philips XL-20 (Namur) típusú mikroszkópokkal készítettük. A minta etanolos szuszpenzióját alumínium lapra cseppentettük, majd arany réteggel vontuk be.

4.7.2. Röntgendiffraktometria (XRD)

A titanát nanocsövek anyagi minőségéről röntgendiffrakciós vizsgálattal nyertünk információt, ily módon követhettük, hogy a kiindulási anyag kristályformája hogyan alakul át nanocsövévé. A diffraktogramokat egy DRON3 típusú készülékkel vettük fel, Cu-K α ($\lambda=0,15418$ nm) sugárzással. A méréseket a $2\Theta=3-43^\circ$, esetenként $2\Theta=3-65^\circ$ tartományban végeztük el.

4.7.3. Fajlagos felület meghatározás

A nanocsőminták fajlagos felületét Quantachrome NOVA 2200 típusú gáz szorpciós analizátorral határoztuk meg, $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on adszorbeált nitrogén mennyiségének mérésével. A mintákat a mérés előtt $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on vákuumban 1 h-n keresztül kezeltük elő. A fajlagos felület kiszámítása (az adszorpciós izoterma 0,1-0,3 relatív nyomás tartományát figyelembe véve) a BET módszer szerint történt.

4.7.4. Termogravimetria (TG)

A titanát nanocsövek hőmérséklet-emelés hatására végbemenő tömegváltozását termogravimetria segítségével követtük. A méréseket DerivatographQ típusú, MOM gyártmányú berendezéssel végeztük a $25\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ hőmérséklettartományban. A készülék által szolgáltatott adatokat A/D átalakítóval digitalizáltuk és a feldolgozás számítógéppel történt. Mérés közben a nedvesség és az oxigén hatását folyamatosan nagy tisztaságú nitrogén átáramoltatásával zártuk ki.

4.7.5. Raman-spektroszkópia

Stokes FT-Raman spektrumokat Bio-Rad FT-Raman műszerrel vettük fel szobahőmérsékleten, 1064 nm hullámhosszúságú gerjesztő lézerrel. A minták spektrumát $256\text{ db }4\text{ cm}^{-1}$ felbontású spektrum átlagaként kaptuk meg.

4.7.6. IR-spektroszkópia

A mérésekhez Fourier transzformált infravörös spektroszkópiai módszert alkalmaztunk: a $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ tartományt átfogó, ún. közép infravörös spektrumokat (FT-IR). A FT-IR mérésekhez $0,002\text{ g}$ nanocső mintát $0,2\text{ g}$ KBr-al achát mozsárban elkevertünk, ezt továbbporítottuk, majd pasztillát nyomtunk belőle. A mérést ezek elkészülte után azonnal elvégeztük, ugyanis a levegőből megkötött víz a kapott spektrumot nehezen értékelhetővé teszi, annak intenzív sávjai a minta egyes sávjait elfedhetik. A méréseket Mattson Genesis 1 FT-IR műszerrel végeztük el. Egy-egy minta spektrumát $256\text{ db }4\text{ cm}^{-1}$ felbontású spektrum átlagaként kaptuk meg.

5. EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

5.1. A szintéziskörülmények optimalizálása

A korábban említett gazdaságossági szempontokat (költségkímélés, hatékonyság, megbízhatóság, azonos minőségű nanocső szintézise) figyelembe véve a titanát nanocső előállítási technológiák közül az alkáli hidrotermális módszer mutatkozik a legígéretesebbnek. Jelen fejezetben a módszer optimális reakciókörülményeinek meghatározásával foglalkozunk és részletezzük a nanocsövek kialakulását befolyásoló paraméterek változtatásának hatását azok mennyiségére és minőségére. A mintákat TEM, XRD, FT-Raman spektroszkópiás és fajlagos felület meghatározási módszerekkel jellemeztük.

3. Táblázat Tanulmányozott szintéziskörülmények*

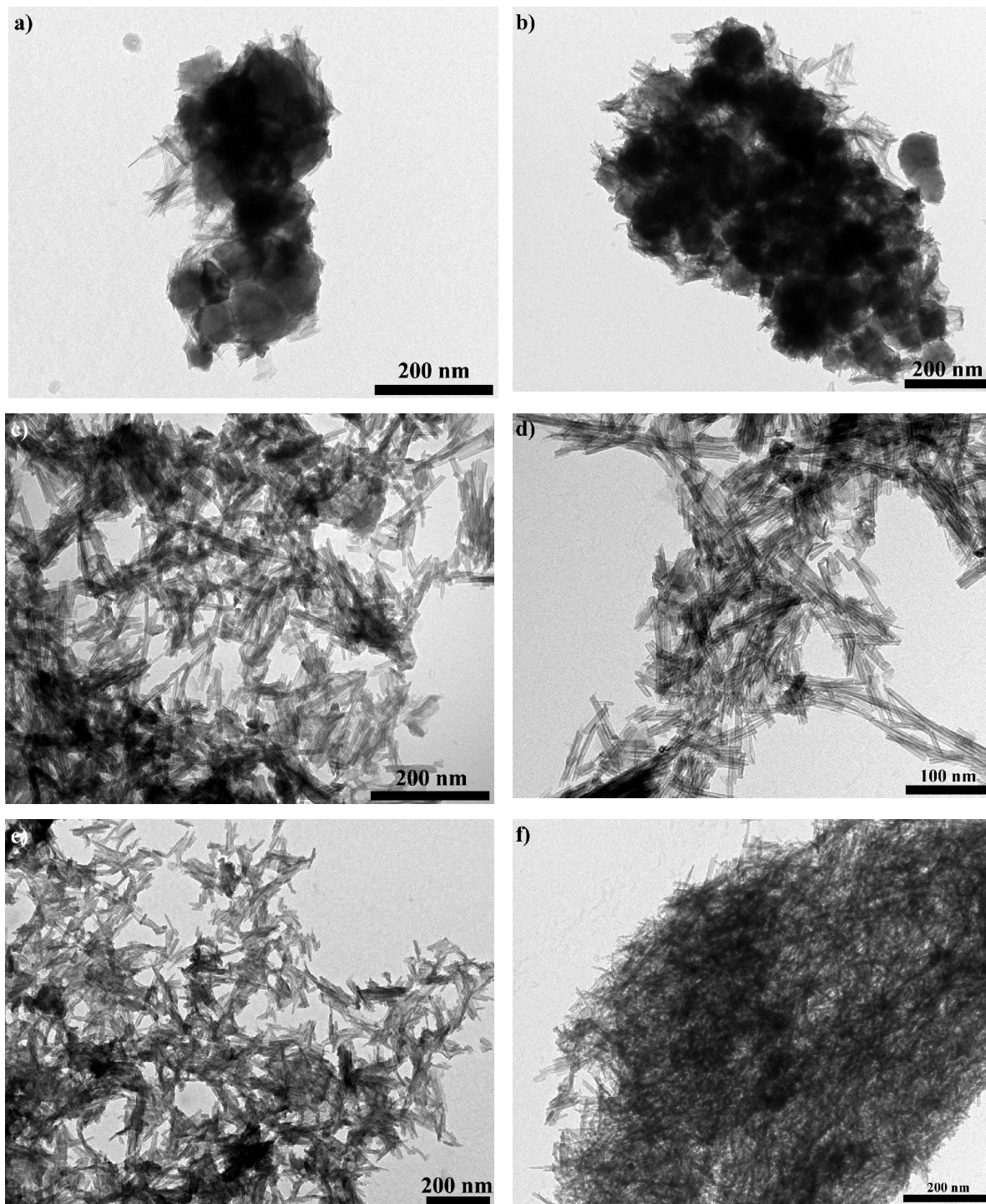
Szintézisidő	NaOH koncentráció	Szintézis-hőmérséklet	TiO ₂ szemcsemérete	Kiindulási anyagok
1-72 h	10 M	130 °C	90 nm	TiO ₂ anatóz
72 h	2,5-15 M	130 °C	90 nm	TiO ₂ anatóz
72 h	10 M	90-170 °C	90 nm	TiO ₂ anatóz
72h	10 M	130 °C	6-90 nm	TiO ₂ anatóz
72 h	10 M	130 °C	90 nm	TiO ₂ anatóz, TiO ₂ rutil, TiO ₂ ·SiO ₂ , Degussa P25

*A változtatott paraméterek szürkével vannak kiemelve.

5.1.1. Szintézisidő

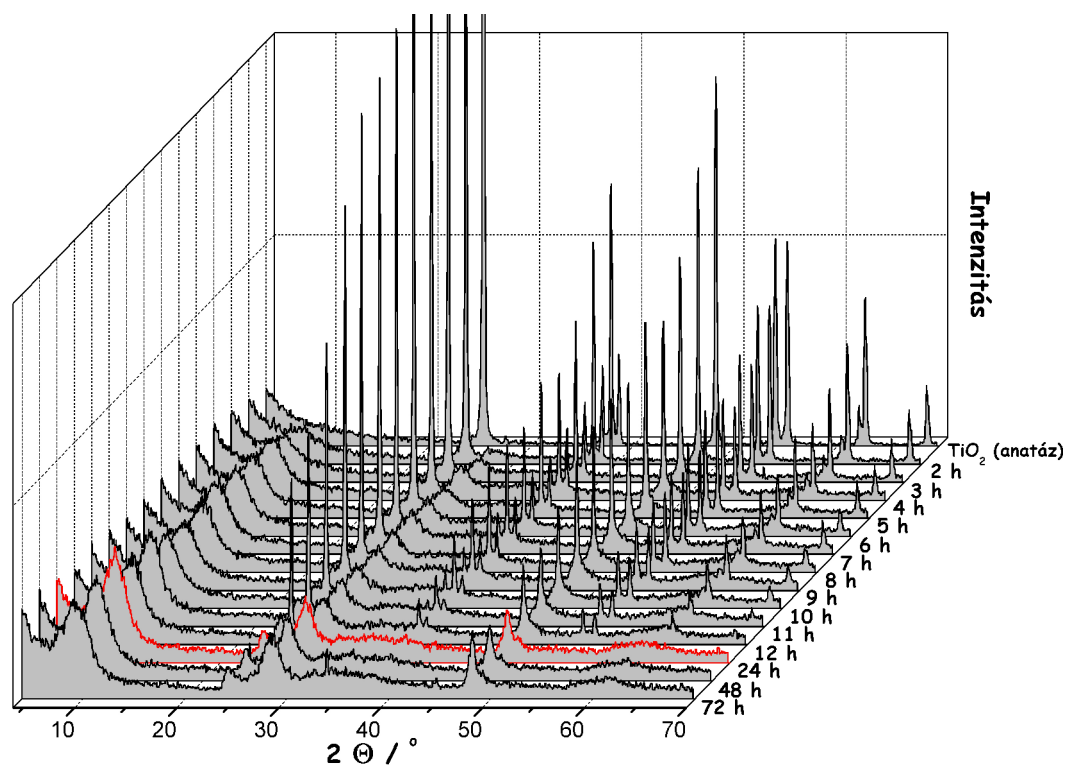
A szintézisidő változtatásával az optimális időtartam meghatározása mellett filmkocka szerűen lépésről-lépésre követhető a nanocső kialakulása — természetesen ehhez elengedhetetlen a többi paraméter közel optimális alkalmazása. Ebben a kísérlet sorozatban a szintézisidőt változtattuk és a többi paramétert rögzítettük, a pontos szintéziskörülményeket a 3. Táblázat első sora írja le, a mintákról készült TEM képeket a 16. ábra mutatja be. A TEM a nanocsövek alakjáról, méretéről és hozzávetőleges mennyiségükről ad információt. Esetünkben képet ad arról, hogy a szintéziskörülmények hogyan befolyásolják a termék morfológiáját. A 3 h szintézisidővel készült minta TEM felvételén jól látható, hogy a kiindulási anatóz kristályok (a kiindulási anyagról a 22.a ábrán található TEM kép) mellett 90-100 nm hosszúságú és 8-10 nm átmérőjű nanocsövek is jelen vannak. Hat óra után a nanocsövek mennyisége tovább növekedett, 12 h elteltével már döntő többségében

nanocsövek jellemzik a mintát, 24 h után pedig teljes a kiindulási anyag átalakulása nanocsövekké. A szintézisidőt 48 h, illetve 72 h-ra növelve további változás nem következett be sem a csövek hosszában, sem átmérőjében.



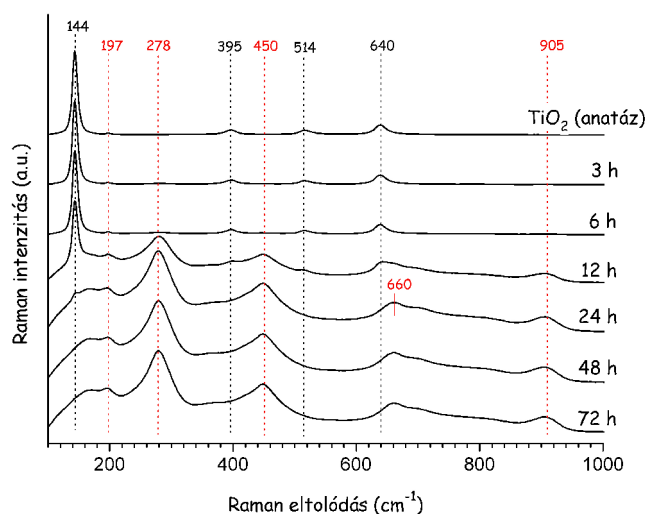
16. ábra TEM képek a) 3 h, b) 6 h, c) 12 h, d) 24 h, e) 48 h és f) 72 h szintézisidővel (10 M NaOH, 130 °C, 90 nm-es anatóz) készült nanocső mintákról

A XRD profil különböző kristályos fázisokra más és más, azaz ujjenyomatszerűen alkalmas kristályos anyagok azonosítására. Esetünkben a szintéziskörülmények változtatásának függvényében vetettük össze a minták röntgendiffraktogramjait és azonosítottuk az anatáz illetve a titanát nanocsőre jellemző reflexiókat. Az anatázra jellemző reflexió értékek és a hozzájuk rendelt Miller-indexek a következők: $2\Theta = 25,4^\circ$ (101), 37° (103), 38° (004), $38,6^\circ$ (112), 48° (200), 54° (105), $55,1^\circ$ (211), $62,8^\circ$ (204), $68,9^\circ$ (116)¹²¹. A nanocsövek röntgendiffraktogramját négy reflexió jellemzi: $2\Theta = 8,8^\circ$ (200), $24,2^\circ$ (110), $28,4^\circ$ (211), 48° (020)⁷¹. Az adatok szerint az anatáz átalakulásának folyamata jól követhető, mert a reflexiók nem esnek egybe, kivéve $2\Theta = 48^\circ$. A XRD vizsgálatok (17. ábra) eredménye azt mutatja, hogy a kiindulási anatázra jellemző $2\Theta = 25,4^\circ$ -os reflexió a 24 h-ás mintánál nem jelenik meg, hasonlóan a 48 h és 72 h-ás mintákhoz, tehát 24 h elteltével teljes az anatáz átalakulása nanocsövekké. A titanát nanocsőre jellemző $2\Theta = 8,8^\circ$ és $24,2^\circ$ -os reflexiók pedig már a 2 h-ás szintézisidővel előállított mintánál jelentkeznek és intenzitásuk az idő előrehaladtával nő, azaz 2 h és 24 h között folyamatosan alakul át az anatáz nanocsővé. Továbbá a $2\Theta = 8,8^\circ$ körüli reflexió a szintézisidő növelésével kisebb szögek felé tolódik el, ami a d_{200} rácssík távolság növekedését jelenti. Vagyis a szintézisidő növelése a szerkezet valamiféle tágulását okozza.



17. ábra Különböző szintézisidővel készült titanát nanocső minták röntgendiffraktogramja, piros jelöli a teljes átalakuláshoz szükséges minimális időt, ami 24 óra

Raman spektroszkópiás méréseink kezdetén megvizsgáltuk, hogy az anatóz és az abból képződött titanát nanocsövek Raman sávjai eltérnek-e oly mértékben egymástól, hogy a módszerrel megkülönböztethetők legyenek. Az anatóznak hat Raman aktív módusa van ($A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$), melyek a 144, 197, 395, 514, 640 és 796 cm^{-1} eltolódásoknál jelennek meg¹²². A titanát nanocsövek Raman spektrumában van egy gyenge sáv 197 cm^{-1} -nél és négy intenzív sáv 278, 450, 660 és 905 cm^{-1} -nél. A 450 cm^{-1} -es sávot a Ti-O-Ti vázrezgés okozza, míg a 278 és 660 cm^{-1} -es sávokat a Ti-O-M rezgés, ahol M esetünkben Na^+ és ioncsere pozíciót tölt be a titanát nanocső falában. A 905 cm^{-1} -es sáv a négyszeresen koordinált Ti-O-hez rendelhető és magába foglalja a nemkötő oxigén atomokat is, amelyeket M ion koordinál⁸⁴. Az anatóz, valamint a titanát nanocsövek Raman spektrumai jól megkülönböztethetők egymástól, tehát a módszer kiválóan alkalmas a szintézis követésére. A 18. ábra Raman spektrumain az anatózra jellemző 144 cm^{-1} -es sáv a 24 h-ás mintában már nem látható, ami összhangban van a TEM és XRD vizsgálatok eredményeivel. Továbbá a 24 h, 48 h és 72 h-ás minták Raman spektrumai azonosak és a titanát nanocsőre jellemző sávokkal rendelkeznek.



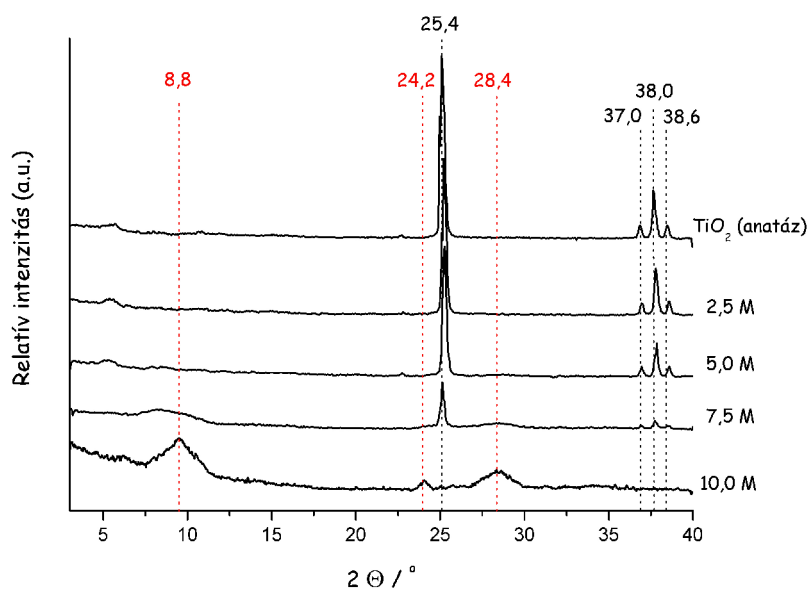
18. ábra Különböző szintézisidővel készült titanát nanocső minták Raman spektrumai
(piros jelöli a titanát nanocsőre jellemző sávokat)

A TEM, XRD és Raman spektroszkópiás eredmények mind azt bizonyítják, hogy 3 h és 6 h után már keletkeznek nanocsövek, azonban mellettük sok még az átalakulatlan kiindulási részecske és a minták tömbi fázisa ekkor még anatóz. 12 h elteltével a mintát anatóz nanorészecskék és titanát nanocsövek közel azonos arányban jellemzik, 24 h után pedig csak nanocsövek. Kijelenthetjük, hogy az adott körülmények között 24 h elegendő az anatóz teljes átalakulásához titanát nanocsövekké.

5.1.2. NaOH oldat koncentrációja

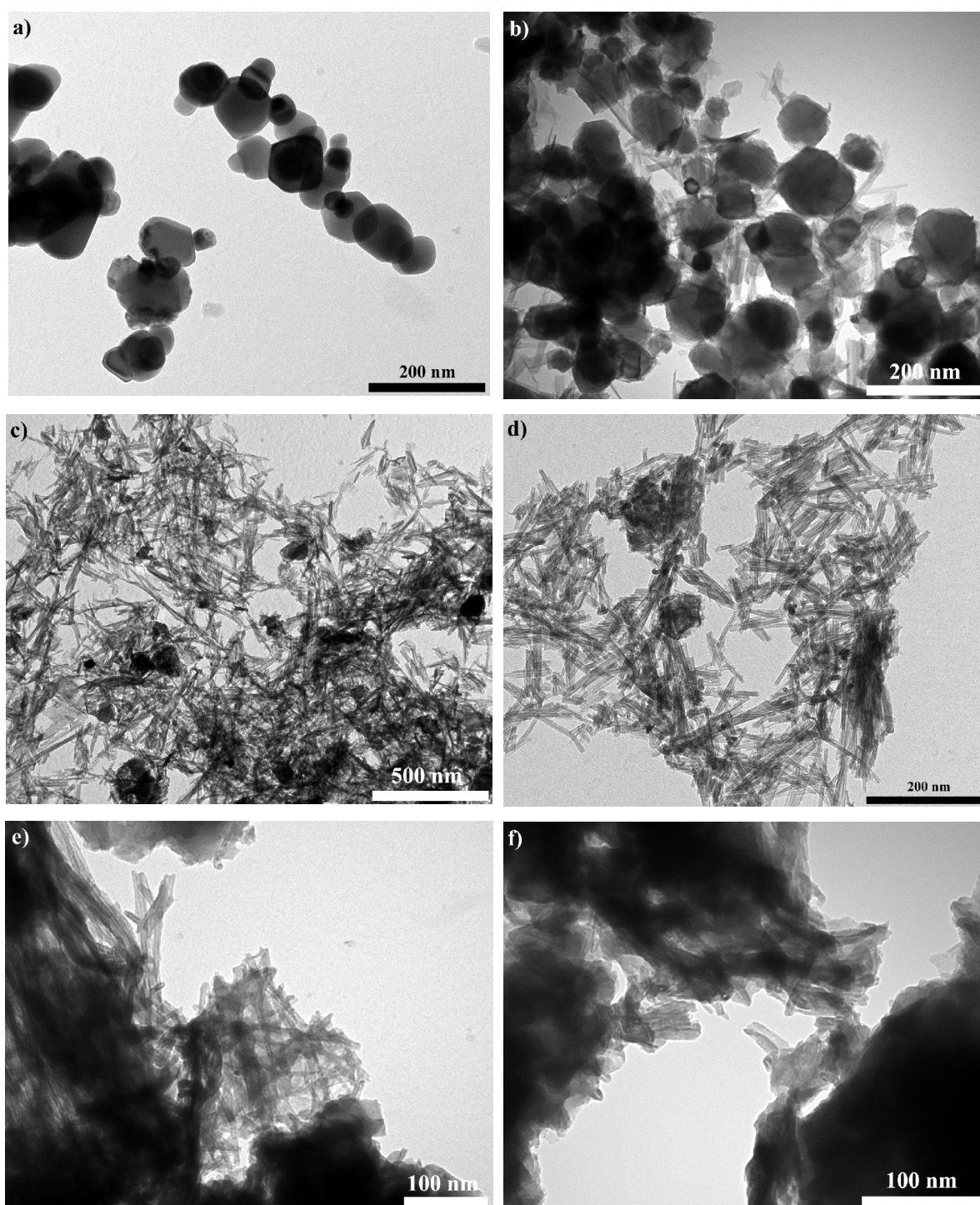
A titanát nanocsövek kialakulásának NaOH oldat koncentrációtól való függését rögzített hőmérsékleten (130 °C) és szintézisidővel (24 h), 90 nm szemcseméretű anatázból kiindulva vizsgáltuk. A TEM képeken (20. ábra) jól látható, hogy 5 M NaOH alkalmazása esetén elszórtan vannak nanocsövek a mintában, de a többséget még az átalakulatlan anatáz szemcsék képezik. 7,5 M NaOH-os szintézissel megszorodnak a nanocsövek, de még mindig vannak a mintában átalakulatlan anatáz nanorészecskék is. 10 M NaOH elegendőnek mutatkozik a nanocsövek teljes kialakulásához. 12,5 M vagy annál koncentráltabb NaOH oldatot alkalmazva a nanocsövek minősége láthatóan romlik.

A XRD eredmények (19. ábra) is alátámasztják, hogy 10 M NaOH oldat szükséges a nanocsövek kialakulásához. Az ennél kisebb koncentrációjú oldattal készült minták röntgendiffraktogramjában az anatázra jellemző reflexiók dominálnak.

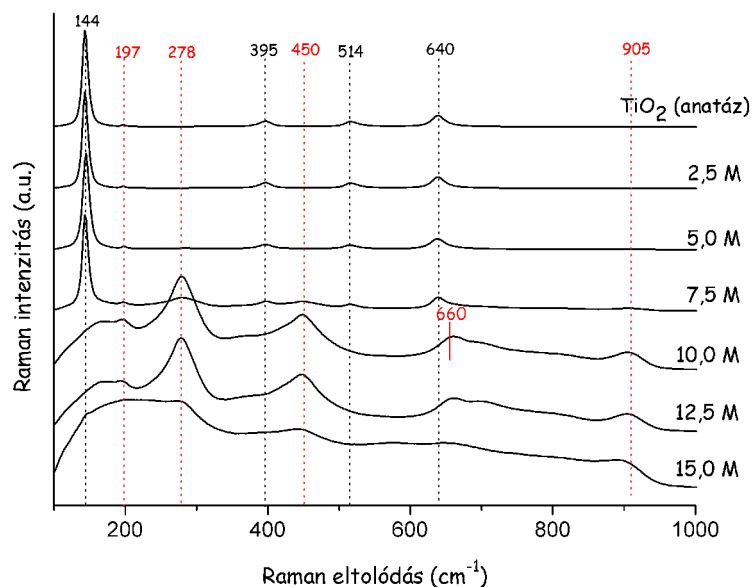


19. ábra Különböző NaOH koncentrációval készült titanát nanocső minták röntgendiffraktogramja (piros jelöli a titanát nanocsőre jellemző reflexiókat)

A Raman spektroszkópiás eredmények (21. ábra) megerősítik az eddigi következtetéseket, azzal a kiegészítéssel, hogy 12,5 M NaOH oldat esetén a nanocsövek nem roncsolódnak. 15 M-os koncentrációjú oldat alkalmazásakor a nanocsövek vázrezgései torzulnak, vagyis sérült nanocsövek alakulnak ki ilyen körülmények között.



20. ábra TEM képek a) 2,5 M, b) 5 M, c) 7,5 M, d) 10 M, e) 12,5 M, f) 15 M koncentrációjú NaOH oldattal (24 h, 130 °C, 90 nm-es anatóz) készült nanocső mintákról



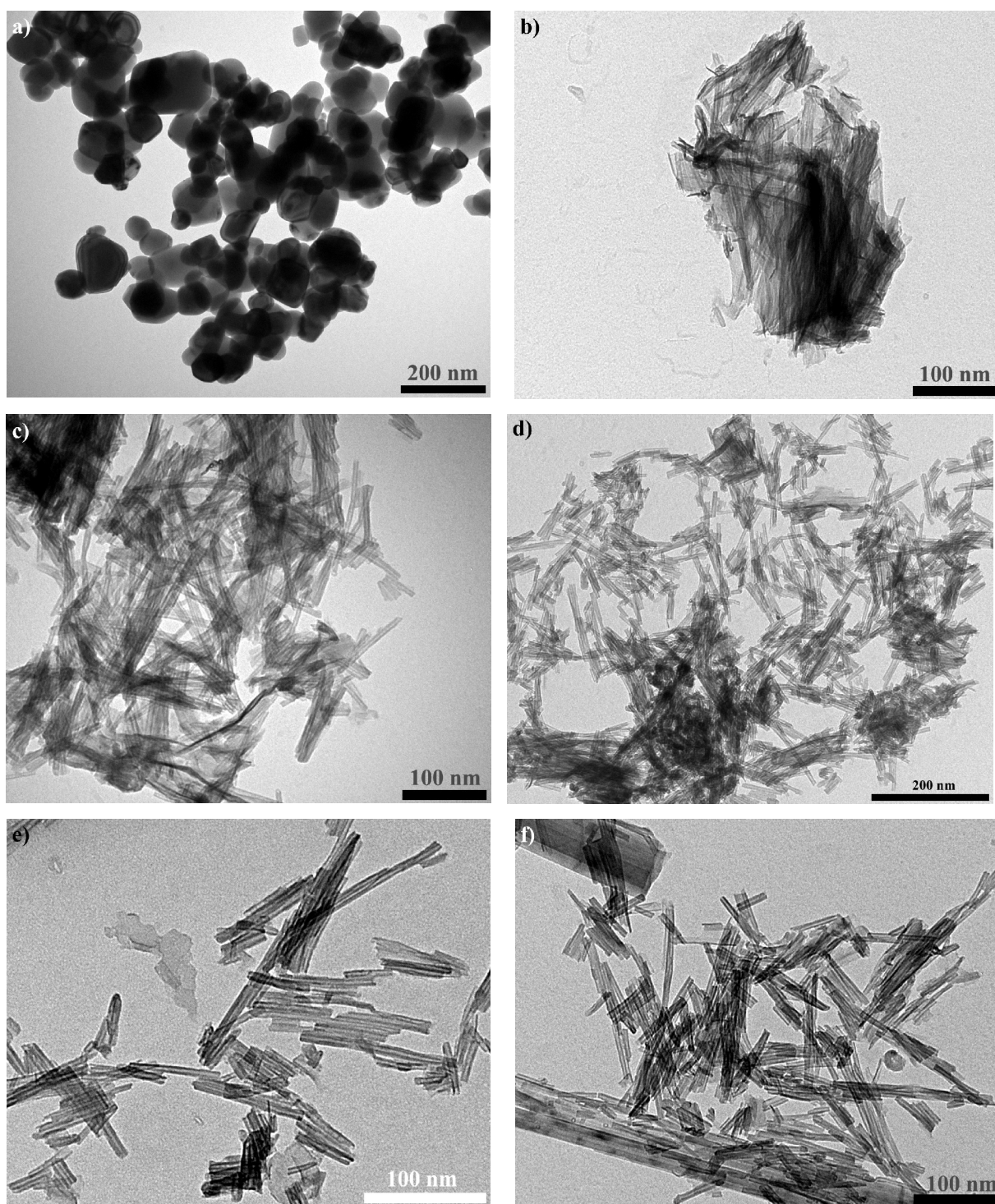
21. ábra Különböző NaOH koncentrációval készült titanát nanocső minták Raman spektrumai (piros jelöli a titanát nanocsőre jellemző sávokat)

A TEM, XRD és Raman spektroszkópiás vizsgálatok együttesen azt mutatják, hogy 10 M NaOH oldat szükséges az alkáli hidrotermális módszerrel szintetizált titanát nanocsővek kialakulásához.

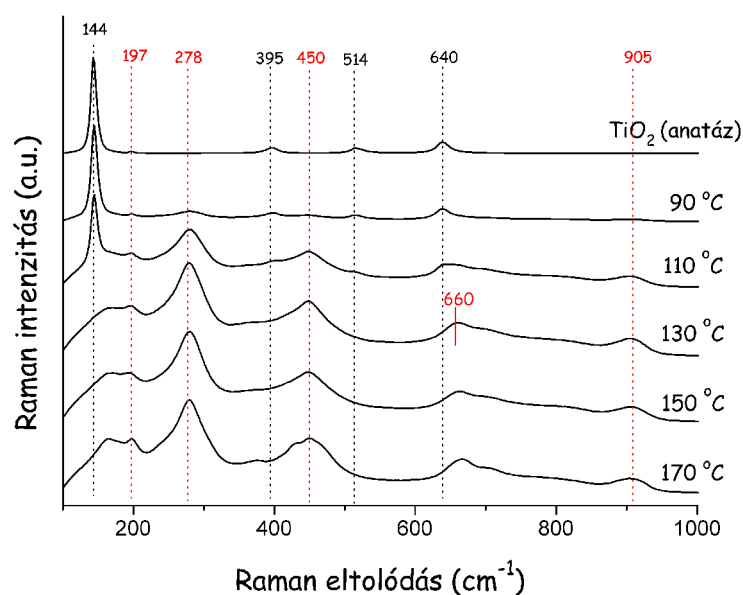
5.1.3. Szintézis hőmérséklete

A szintézishőmérséklet hatását 90-170 °C tartományban vizsgáltuk, 90 nm szemcseméretű anatázból kiindulva, 10 M NaOH oldatot és 24 h szintézisidőt alkalmazva. A minták TEM képei (22. ábra) között lényeges eltérés nem fedezhető fel, 90 és 170 °C-on egyaránt keletkeztek nanocsővek azonos morfológiai jellemzőkkel.

A Raman spektrumok (23. ábra) ismeretében megállapíthatjuk, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken (90 és 110 °C) a nanocsővek kialakulása lassú, ezért láthatók együtt a spektrumokon az anatázra és a nanocsőre jellemző sávok. 130 °C-on és ennél magasabb hőmérsékleten a 144 cm⁻¹ sáv eltűnik és csak a nanocsőre jellemzők maradnak meg, vagyis legalább 130 °C szükséges az anatáz teljes konverziójához.

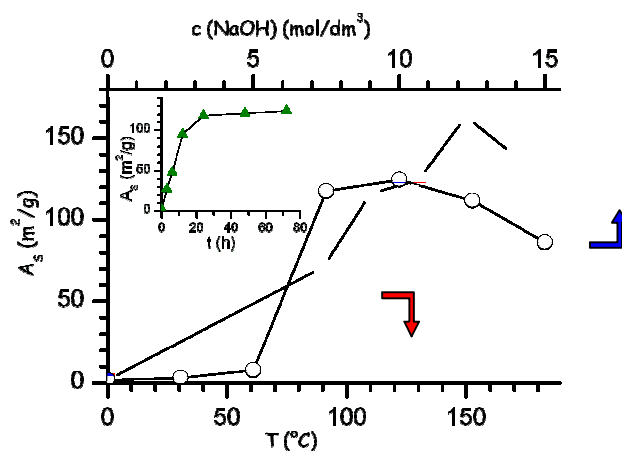


22. ábra TEM képek a) TiO_2 anatáizról, valamint b) 90°C , c) 110°C , d) 130°C , e) 150°C , f) 170°C hőmérsékleten (24 h, 10 M NaOH, 90 nm-es anatáz) készült nanocső mintákról



23. ábra Különböző hőmérsékleten készült titanát nanocső minták Raman spektrumai (piros jelöli a titanát nanocsőre jellemző sávokat)

A minták fajlagos felület értékei (24. ábra) további információval egészítik ki az eddig tapasztaltakat. Az alkalmazott hőmérséklet növelésével a fajlagos felület értékek együtt növekedtek 90-150 °C tartományban (70-163 m²/g), azonban 170 °C-on már újra kisebb (140 m²/g) fajlagos felületű titanát nanocső keletkezett. Ezek alapján nem tudjuk megerősíteni Bavykin és csoportja azon észrevételét, hogy 150 °C feletti hőmérséklet alkalmazásakor a nanocsövek fajlagos felülete a tizedére csökken – ők 150 °C-on 244 m²/g, 170 °C-on 24 m²/g értékeket mértek⁹⁵.



24. ábra Alkáli hidrotermális módszerrel előállított minták fajlagos felületének változása a szintézisidő (▲), NaOH oldat koncentráció (●), valamint szintézishőmérséklet (■) függvényében

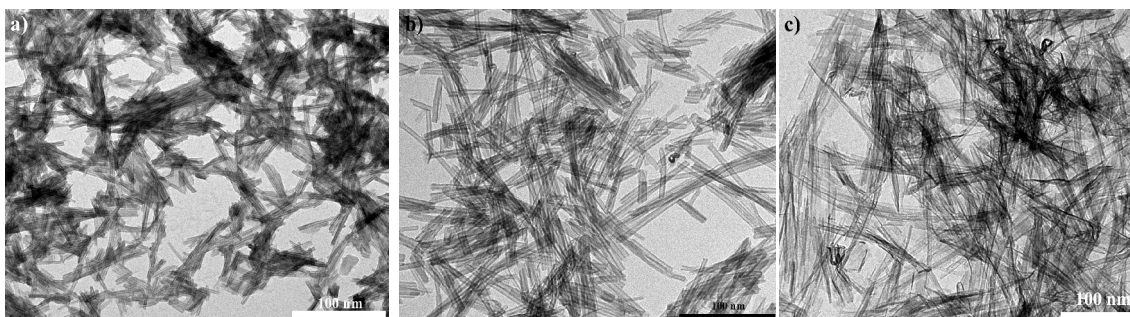
Vizsgálati eredményeink szerint legalább 130 °C szintézishőmérséklet szükséges a titanát nanocsövek képződéséhez, továbbá ha ennél magasabb hőmérsékletet alkalmazunk, akkor a nanocsövek fajlagos felülete nagyobb lesz.

A minták fajlagos felületének változása a szintézisidő függvényében telítési görbét ír le és 24 h után ér el közel állandó értéket, a szintézisidőt tovább növelve lényeges felületnövekedést nem tapasztaltunk. A NaOH oldat koncentráció és szintézishőmérséklet függvényében az értékek maximumot írnak le. Egy esetben sem mértünk 163 m²/g-nál nagyobb fajlagos felületet.

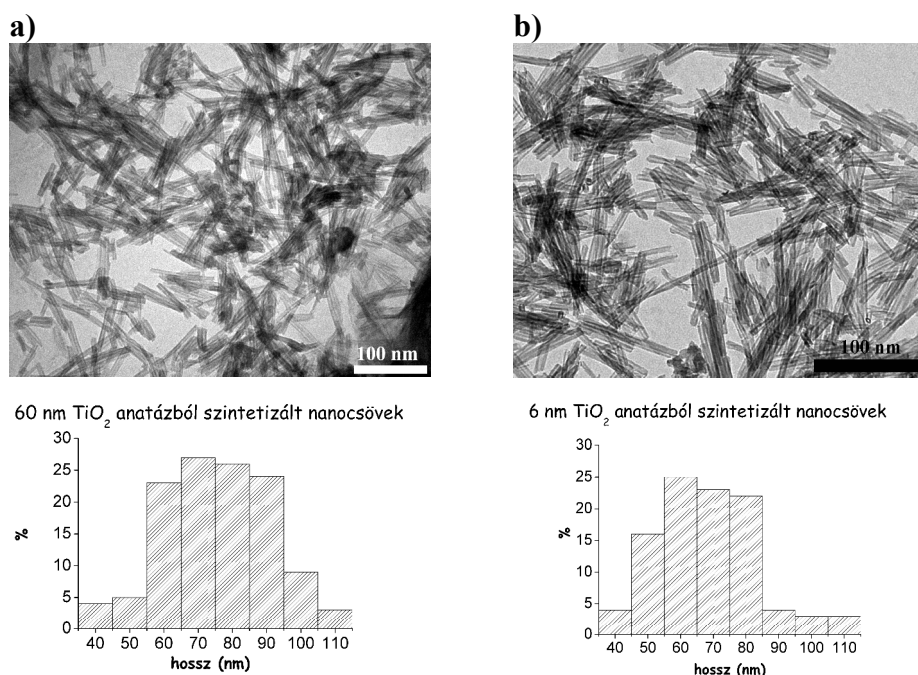
5.1.4. Kiindulási anyag és szemcsemérete

Az eddig ismertetett szintéziseknél minden esetben a TiO₂ anatóz módosulatából indultunk ki. Megvizsgáltuk, hogy a kiindulási TiO₂ forrás hogyan befolyásolja a titanát nanocsövek képződését. Kísérleteinket a TiO₂ anatóz módosulata mellett rutillal, SiO₂-al kevert TiO₂-al (80 TiO₂:20 SiO₂), valamint Degussa P25-el (70% anatózt és 30% rutilt tartalmaz) is elvégeztük. A módszer egyéb paraméterein nem változtattunk; 24 h szintézisidővel, 10 M NaOH oldattal és 130°C szintézishőmérséklettel dolgoztunk.

A termékek TEM képeit (25. ábra) összehasonlítottuk és nem fedeztünk fel eltérést közöttük. A nanocsövek átlagos hossza és belső átmérője közel azonos. A fajlagos felületek között azonban jelentős különbséget észleltünk (4. Táblázat). Legnagyobb értékkel a SiO₂-al kevert TiO₂-ból előállított minta rendelkezik, ami nem meglepő, hiszen a SiO₂-ot pontosan a fajlagos felület növelésére használják⁶⁸. A Degussa P25-ből készült nanocső fajlagos felülete viszont fele akkora, mint az eddig alkalmazott 90 nm szemcseméretű TiO₂ anatózból nyert nanocsöveké.



25. ábra TEM képek a) rutilból, b) 80 TiO₂:20 SiO₂-ból, c) DegussaP25-ből kiinduló szintézisekkel (24 h, 10 M NaOH, 130 °C) előállított titanát nanocsövekről



26. ábra a) 60 nm, b) 6 nm részecske átmérőjű TiO_2 -ből (24 h, 10 M NaOH, 130 °C) szintetizált titanát nanocsövek TEM képe és hosszának eloszlásdiagramja

Számos szintézis esetében nem elhanyagolható tényező a kiindulási anyag szemcsemérete, különösen a kristálynövekedéses mechanizmussal leírható előállítási módszereknél. Megvizsgáltuk, hogy a titanát nanocsövek kialakulását mennyiben befolyásolja a TiO_2 részecskemérete. Az eddig alkalmazott 90 nm-es TiO_2 után, 60 és 6 nm-es átlagos részecske átmérőjű TiO_2 -ből is állítottunk elő nanocsöveket. Eredményeink szerint (4. Táblázat) a fajlagos felület és a nanocsövek átlagos belső átmérő értékei jelentősen nem térnek el egymástól. A nanocsövek hosszának eloszlását a TEM képek statisztikus értékelésével végeztük el. Azt találtuk, hogy a 60 nm-es TiO_2 -ből szintetizált nanocsövek 60-90 nm, míg a 6 nm-es TiO_2 -ből készült csövek 50-80 nm hosszúak (26. ábra). Az eredmény jól tükrözi, hogy a kiindulási részecske átmérője nem befolyásolja a képződő nanocsövek méreteit.

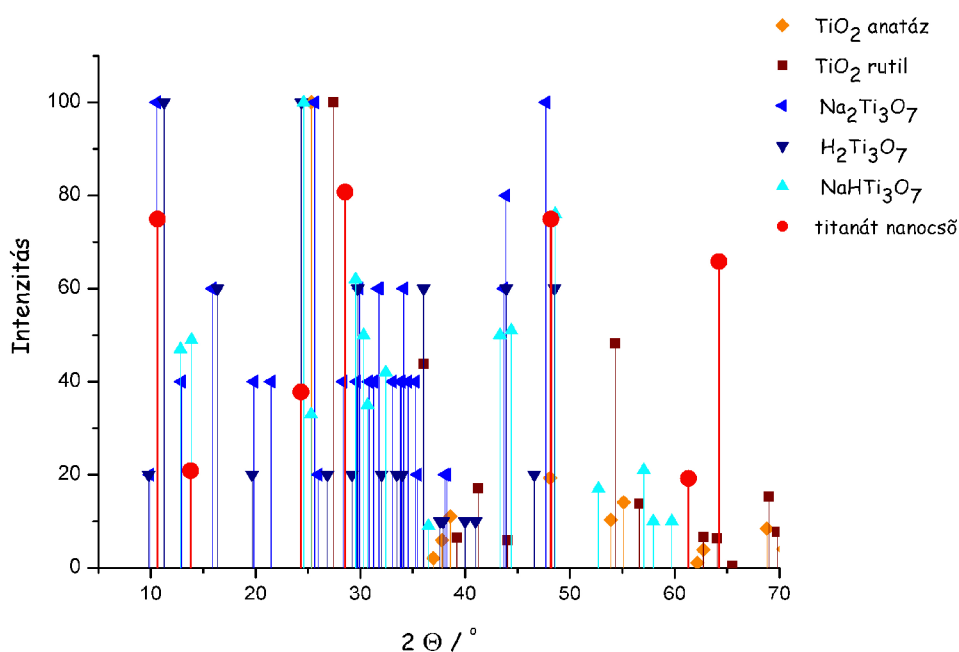
4. Táblázat Különböző TiO_2 forrásból szintetizált titanát nanocsövek fajlagos felület és belső átmérő értékei

Kiindulási anyag	Fajlagos felület [m^2/g]	Nanocső belső átmérője [nm]
TiO_2 rutil	93	3,2
80 TiO_2 :20 SiO_2	176	3,6
Degussa P25	56	3,3
TiO_2 anatáz (90 nm)	124	3,6
TiO_2 anatáz (60 nm)	93	3,6
TiO_2 anatáz (6 nm)	106	3,5

5.2. Titanát nanocsövek jellemző tulajdonságai

5.2.1. Anyagi minőség

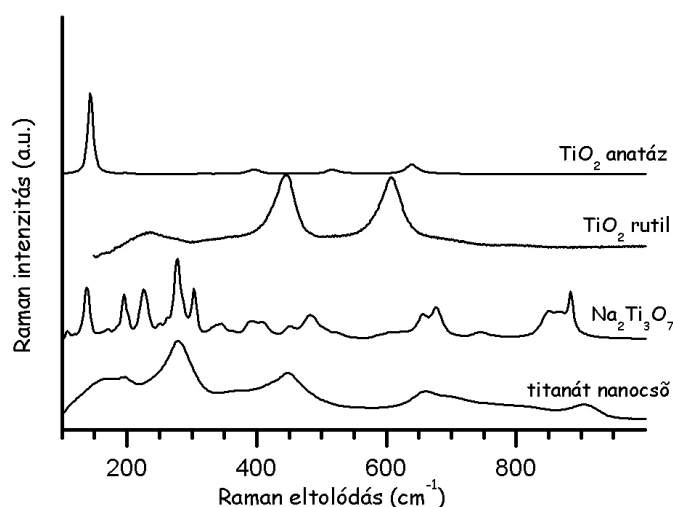
Az irodalmi részben már tárgyaltuk a nanocső anyagi minőségéről szóló publikációk ellentmondásait és próbáltunk magyarázatot találni a jelenségre. Egyik lehetséges ok, hogy bár a trititanát állapot előfeltétele a nanocső kialakulásának, a nanocsövek további fázisátalakuláson mennek keresztül a folyamat során. A számos metastabil titán-oxid forma kialakulását jelentősen befolyásolja például a lokális koncentrációingadozás, a pH és az oldat ionerőssége. Belátható az alkáli hidrotermális eljárás ismeretében, hogy ezeket a tényezőket roppant egyszerű megváltoztatni: elegendő egy némileg eltérő posztszintetikus lépést (pl. mosást) alkalmazni. Kasuga és munkatársai⁶⁶ pontosan az alkáli hidrotermális kezelést követő desztillált vizes és HCl-os mosást tekintették döntő lépésnek a nanocsövek kialakulásában. Mindezek ismeretében nem célunk felülbírálni az eddig megjelent anyagi összetételről szóló állításokat, csupán rámutatni a félreérthetetlen eredményekre, melyek a nanocső anatózsként történő azonosítása^{69,73,74,75} ellen szólnak.



27. ábra Különböző titán-oxid formák (adatbázis alapján) és titanát nanocső XRD reflexiói

A nanocső röntgendiffraktogramját más olyan titán-oxid formákkal vetettük össze, amelyek a témát érintő irodalomban leginkább preferáltak. A nanocső röntgendiffraktogramja azonban nem azonosítható egyetlen eddig ismert titán-oxid formával sem. A vizsgálatból az derül ki, hogy a trititanát nátrium és hidrogén formáin alapszik a nanocső röntgendiffraktogramja, de ezekkel sem egyezik meg (27. ábra).

A nanocső Raman spektruma is szembetűnően eltér az általunk választott titán-oxid formákétól (28. ábra). Azonban a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ spektrumával hasonlóság fedezhető fel, a nanocső spektruma a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ burkológörbéjeként jelenik meg. Széles sávjai arra utalnak, hogy a spektrum többlet csúcsokat tartalmaz, amelyek azonos szimmetriával, de némileg eltérő energiával rendelkező fononok szimultán jelenlétével vagy csúcsok felhasadásával jöhetnek létre. Szimmetria analízis szerint a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -nak nincsenek degenerált módusai, ezért az említett többlet csúcsokat a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ eltolódott illetve kiszélesedett sávjaiként azonosítjuk. A változást a kérdéses rezgés erőállandó eloszlásának kiszélesedése okozza, ami a szerkezet torzulásának következménye.



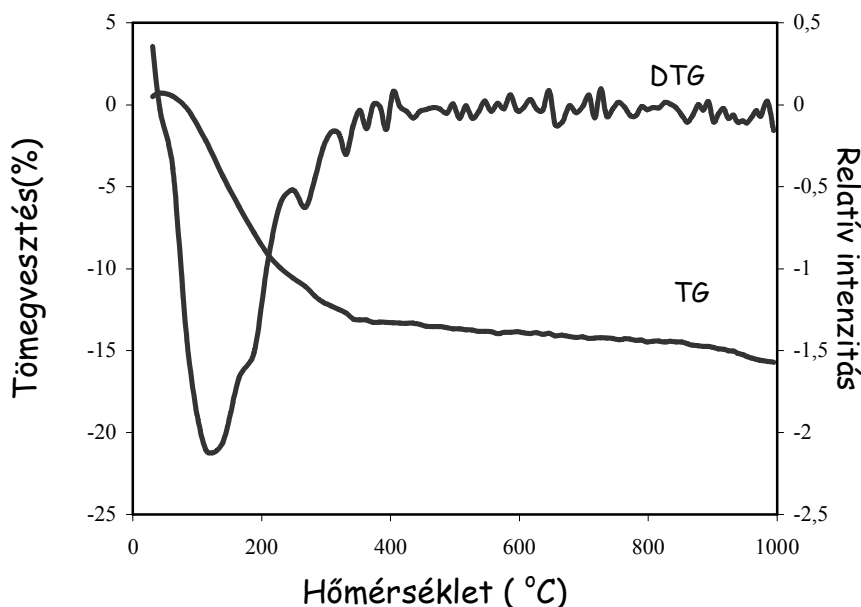
28. ábra Különböző titán-oxid formák Raman spektruma

Jól ismert, hogy az anatáz magas hőmérsékleten rutillá kristályosodik és az átalakulás hőmérséklete a részecske méretétől függ (nanokristályok esetében csupán $550\text{ }^{\circ}\text{C}^{123}$). Az 5.2.2. fejezetben bemutatásra kerülő termikus stabilitási vizsgálat szerint a nanocső $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ felett $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -á kristályosodik és nem rutillá. További bizonyíték az anatáz szerkezet ellen, hogy az nem rendelkezik ioncserélő kapacitással, míg a nanocső igen, tehát anatáz nem lehet.

Mindezek alapján állítjuk, hogy a nanocső nem anatáz, hanem torzult $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ szerkezettel rendelkezik.

5.2.2. Termikus stabilitás

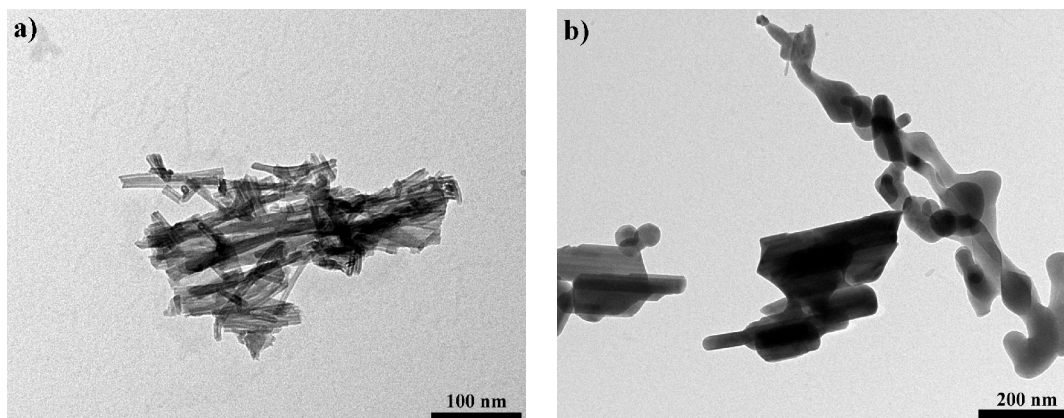
Gyakorlati szempontból kiemelten fontos ismerni a titanát nanocső szerkezetének stabilitását és kristályosságának változását a hőmérséklet függvényében. A nanocsövek hőmérséklet hatására bekövetkező viselkedését termogravimetriás vizsgálattal elemeztük.



29. ábra Titanát nanocső (10 M NaOH, 24 h, 130 °C) derivatogramja

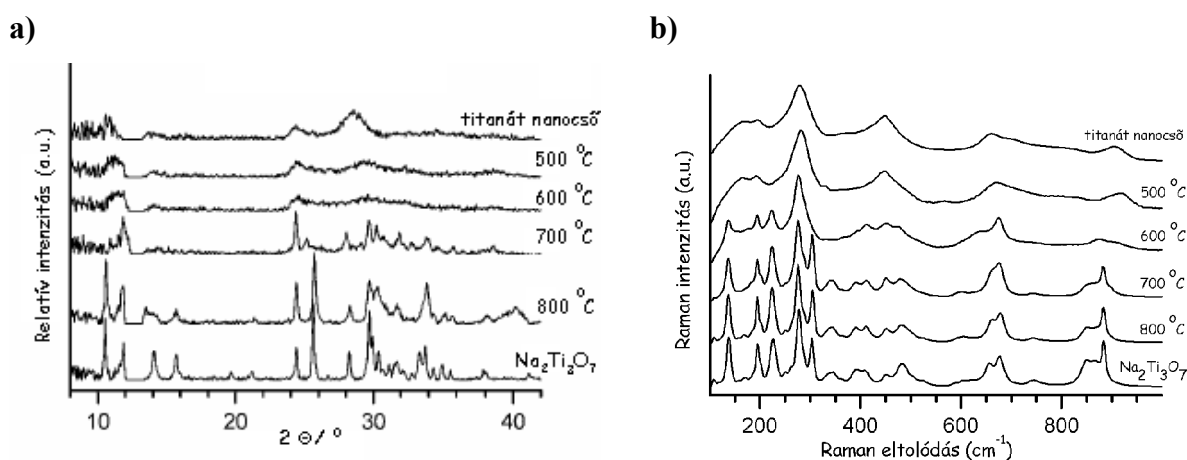
A titanát nanocsövek tömegének több mint 15 %-a eltávozik 1000 °C-ra történő hevítésükkor. A tömegvesztés több lépcsőben játszódik le, az első, 120 °C-ig tartó szakasz a felületen adszorbeált víz deszorpciójához köthető, a második pedig közel 300 °C-ig tart és a rétegek közti víz távozásának tulajdonítható. A következő lankás lépcső hosszan elnyúlik, tehát a tömegvesztés lassan következik be, ami a szerkezeti víz távozására utal.

Megvizsgáltuk a titanát nanocsövek termikus stabilitását úgy, hogy a mintát 50 cm³/perc N₂ áramban 2 °C/perc fűtési sebességgel szobahőmérsékletről a kiválasztott (100, 200, ..., 1000 °C) hőmérsékletre hevítettük, majd 1 órán át ott tartottuk. Ezek után a mintákról TEM felvételeket készítettünk és felvettük a röntgendiffraktogramjukat, valamint a Raman spektrumukat. A TEM képek szerint a nanocső megőrizte alakját egészen 500 °C-ig, ennél magasabb hőmérsékleten elveszítette csöves struktúráját és látszólag megolvadt (30. ábra).



30. ábra TEM kép a) 500 °C-on és b) 700 °C-on hevített titanát nanocsövekről

A TEM képekkel összhangban a Raman spektroszkópiás és a XRD eredmények is azt mutatják, hogy a falszerkezet és a cső 500 °C-ig ép maradt. A struktúra 600 °C-on kezd összeomlani és mind a Raman, mind a XRD szerint 700 °C-on $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -á kristályosodik. A röntgendiffraktogramokat adatbázis segítségével azonosítottuk, ezek alapján állíthatjuk, hogy a nanocső hőkezelés hatására $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -á kristályosodik.

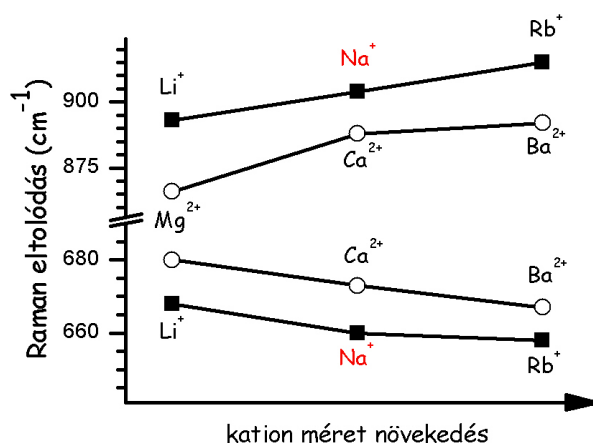


31. ábra Hevített titanát nanocső minták a) röntgendiffraktogramja és b) Raman spektruma

5.2.3. Ioncsere képesség

A titanát nanocsövekhez hasonló, réteges szerkezetű titanátokat¹²⁴ a csúcsaikon összekapcsolódó TiO_6 oktaéderek alkotta rétegek és a közöttük elhelyezkedő alkálifém kationok építik fel. Mivel ezek az anyagok kiváló ioncserélő tulajdonsággal rendelkeznek, ezért kézenfekvő volt, hogy megvizsgáljuk ezt a lehetőséget a titanát nanocsövek esetében is.

A 4.3. fejezetben leírtak szerint készítettük el a mintákat és cseréltük le a Na^+ kationt alkálifém- (Li^+ , Rb^+) és alkáliföldfém- (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) kationokra. Ioncserét követően a nanocső szerkezete ép maradt, amit TEM felvételek és fajlagos felület mérés eredmények is igazolnak. HRTEM vizsgálatok során derült fény az ioncserélt nanocsövek robosztus jellegére. Míg a nem ioncserélt nanocsövek a mikroszkóp elektronsugara alatt nagyon könnyen roncsolódtak, addig az ioncseréltek sokkal ellenállóbban viselkedtek. Az XRD reflexiók változatlanok maradtak, tehát a bázislap távolság nem változott. Ezek szerint a nanocső rétegei közti távolságot korántsem olyan egyszerű megnyújtani, mint a réteges szerkezetű titanátok esetében, ami a nanocső sajátos morfológiájának köszönhető.



32. ábra Titanát nanocső kation vázrezgéseire jellemző sávok eltolódása kationcsere után a Raman spektrumon (piros jelöli az ioncsere előtti állapotot)

A nanocső Raman spektrumán a 660 és 905 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsokat a kationokat tartalmazó vázrezgésekhez rendeljük, ezért ezeknél a sávoknál vártuk az eltolódást kationcsere után. A kation méretétől függően a jellemző sávok (660 és 905 cm^{-1}) kék illetve vörös eltolódását tapasztaltuk.

A vizsgálati eredmények azt bizonyítják, hogy a titanát nanocső ioncsere képességgel rendelkezik, valamint sikeresen cseréltük le a Na^+ kationt alkálifém- és alkáliföldfém kationokra.

5.3. A képződési mechanizmus tanulmányozása

A következőkben a hidrotermális módszerrel szintetizált titanát nanocsövek képződési mechanizmusát tárgyaljuk. Egy átfogó vizsgálat eredményeinek értelmezését követően rámutatunk a jelenleg elfogadott mechanizmus hiányosságaira, majd egy új képződési mechanizmust javasolunk.

5.3.1. A képződést befolyásoló NaOH

A NaOH szerepe a szintézisben meghatározó. Azt azonban nem tudjuk, hogy a lúgos közeg, a Na^+ ion vagy esetleg a NaOH-ot szennyező karbonát iniciálja a nanocsövek képződését. Szerepének megértéséhez a NaOH-ot más lúgokkal, különböző Na-sókkal és karbonátmentesített NaOH oldattal helyettesítettük úgy, hogy a korábban meghatározott optimális szintéziskörülményeken nem változtattunk (130 °C, 24 h, 90 nm-es anatóz).

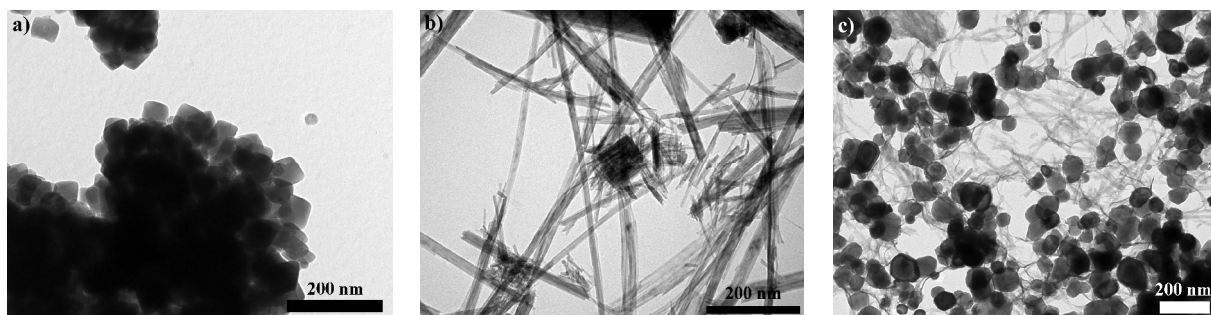
a) lúgos közeg

A lúgos közeg biztosításához alkálifém lúgokkal helyettesítettük a NaOH-ot: 5-20 M LiOH, 5-20 M KOH, 10-20 M CsOH.

LiOH oldatot felhasználva azt tapasztaltuk, hogy nanocsövek egyáltalán nem képződtek, ám az anatóz szemcsék alakja megváltozott. A TEM képeken lekerekített körvonalú kiindulási anatóz részecskék a szintézis végén szabályos köbös részecskékké alakultak (33. ábra). Az általunk vizsgált tartományban az oldat koncentrációja nem befolyásolta a szintézis eredményét.

KOH oldattal módosított szintézisek esetében néhány mikrométer hosszúságú, 10-20 nm átmérőjű szalagokat kaptunk. 5 M-os KOH oldatot felhasználva az anatóz szemcsék mellett elszórtan találtunk szalagokat, 10 M-os oldattal a szintézis termék döntő többségében szalagokból állt (33.b ábra) és 12,5 M-os oldat esetében már teljes volt az anatóz átalakulása. További koncentrációnövelés az eredményen nem változtatott. Tehát a KOH oldat koncentrációjának növelése elősegítette az anatóz szemcsék átalakulását szalagokká.

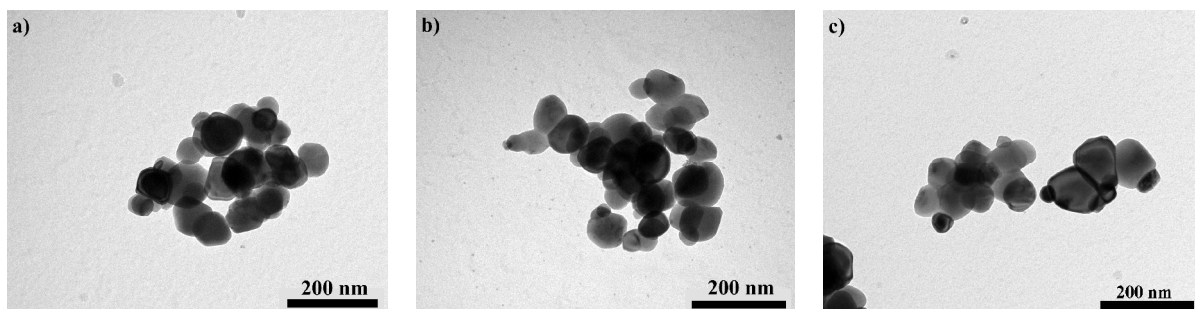
CsOH oldatot alkalmazva az anatóz szemcsék alakja változatlan maradt, de mellettük 10-20 nm átmérőjű fonal-szerű képződmények jelentek meg (33.c ábra).



33. ábra Titanát nanocsövek különböző alkáli lúgokkal módosított szintézisének eredménye
a) 10 M LiOH, b) 10 M KOH, c) 10 M CsOH (130 °C, 24 h, 90 nm anatáz)

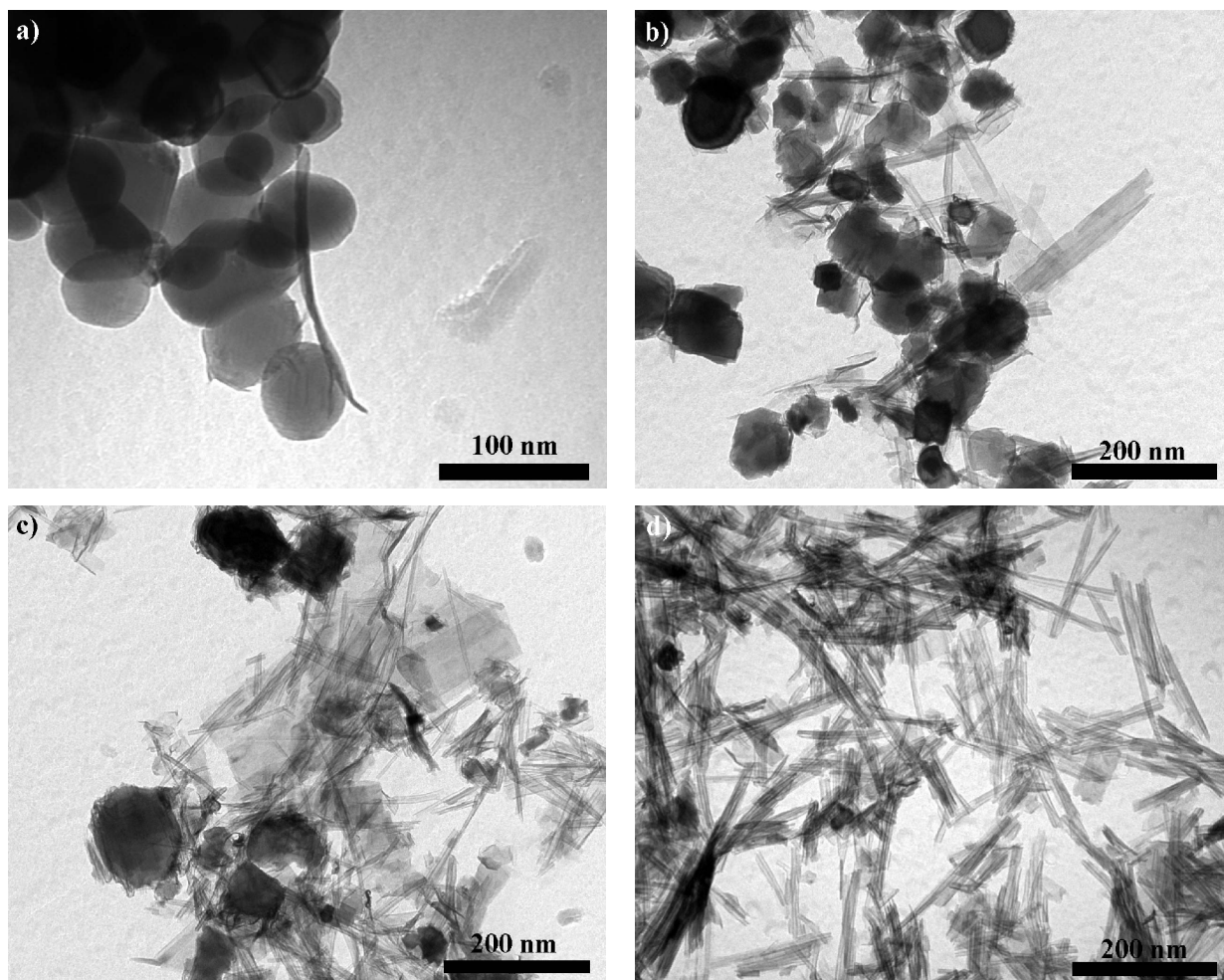
b) Na^+ ion

A következő nátriumsók oldatával módosítottuk a titanát nanocsövek szintézisét: 10 M NaF, 10 M NaClO₄, cc. NaCl, 0,5-10 M Na₂S. NaOH helyett NaF, NaClO₄ és NaCl oldatokat alkalmazva nem történt változás a kiindulási anyag morfológiájában (34. ábra). Na₂S oldattal azonban sikerült olyan nanocsöveket előállítani, amelyek mérete az eredeti eljárással készült csövekéthöz nem különbözött.



34. ábra Titanát nanocsövek különböző nátriumsókkal módosított szintézisének eredménye
a) 10 M NaF, b) 10 M NaClO₄, c) cc. NaCl

2 M Na₂S oldatot használva a TEM felvételek (35. ábra) szerint már keletkeztek nanocsövek és tovább növelve a nátriumsó koncentrációját a csövek mennyisége is nőtt, vagyis megállapíthatjuk, hogy a vizsgált tartományban a koncentráció hatással van a szintézisre. Azonban teljes konverziót nem tudtunk elérni, mindig maradtak átalakulatlan anatáz szemcsék a termékben, amit a Raman spektrumok jól tükröznek (36. ábra). A spektrumok az anatázra és titanát nanocsőre jellemző sávokat egyaránt tartalmazzák. 5 M Na₂S-ot alkalmazva a reakció nem indult el, 10 M Na₂S-al elkezdődött az anatáz átalakulása, de nagyon lassan és még két hét sem bizonyult elegendőnek az anatáz teljes átalakulásához.

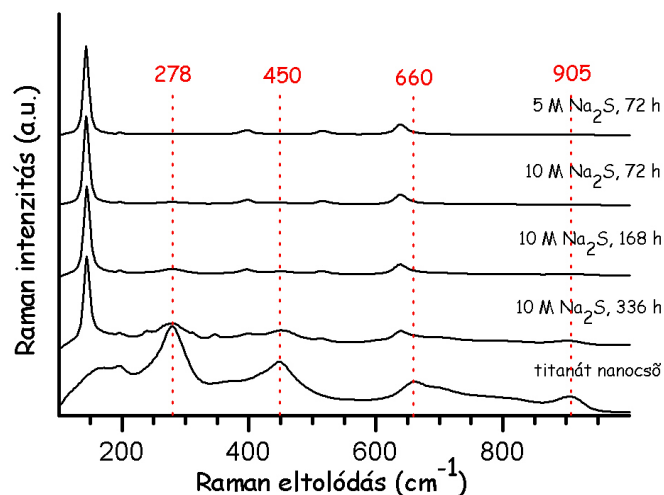


35. ábra TEM felvételek a) 2 M Na₂S, 72 h, 130 °C, b) 5 M Na₂S, 72 h, 130 °C, c) 10 M Na₂S, 72 h, 130 °C, d) 10 M Na₂S, 336 h, 130 °C szintéziskörülmények között szintetizált mintákról

A minták fajlagos felülete a Na₂S koncentráció és a szintézisidő növelésével együtt nőtt, értékük NaOH-os szintézisekével összemérhető. Mivel a S²⁻ anion erős Brønsted bázis, ezért 10 M Na₂S oldat erős lúgos közeget eredményez, azaz a Na₂S-alapú szintézisek hasonló mechanizmussal mehetnek végbe, mint a NaOH-alapúak.

5. Táblázat Eltérő szintéziskörülmények alkalmazásával készült minták fajlagos felület értéke

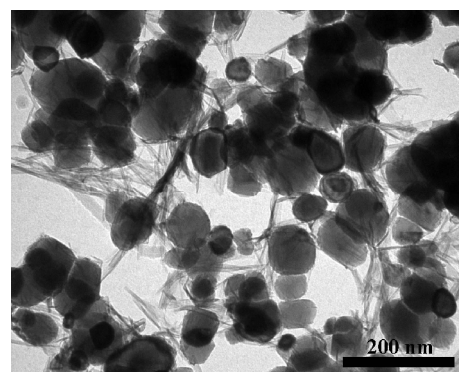
szintéziskörülmények	Fajlagos felület [m ² /g]
2 M Na ₂ S, 72 h, 130 °C	7
5 M Na ₂ S, 72 h, 130 °C	9
10 M Na ₂ S, 72 h, 130 °C	42
10 M Na ₂ S, 168 h, 130 °C	107
10 M Na ₂ S, 336 h, 130 °C	116
10 M NaOH, 24 h, 130 °C	124



36. ábra Na_2S -dal készült minták Raman spektruma, referencia a NaOH -dal készült titanát nanocső spektruma és sávjait pirossal jelöltük

A nanocsövek keletkezésének magyarázata az lehet, hogy az alkalmazott nátriumsók közül csak a Na_2S hidrolizál lúgosan, tehát ebben az esetben a szintézis során lúgos közeg és Na^+ ion forrás is biztosítva volt, akárcsak az eredeti szintéziskeverékben. A teljes konverzió pedig azért nem következhetett be, mert a lúgos közeg koncentrációja nem érte el a szükséges értéket.

Megvizsgáltuk, hogy nanocsövek keletkezéséhez nem vezető 2,5 M NaOH oldat Na^+ ion tartalmát megőrzve kialakulnak-e csövek (Na^+ ion forrásként NaCl oldatot alkalmaztunk). A szintézis sikeresnek bizonyult 25%-os Na^+ ion mennyiség növelésénél, de az anatóz átalakulása nem volt teljes (37. ábra), amin a Na^+ ion mennyiségének további növelése sem változtatott. Az eredmények arra utalnak, hogy a szükséges Na^+ ion forrás jelenléte nem elegendő az anatóz teljes átalakulásához, ha a kívánt lúgos közeg nincs biztosítva.



37. ábra 2,5 M NaOH és NaCl együttes alkalmazásának eredménye

c) NaOH karbonát tartalma

A levegő CO_2 és H_2O tartalma miatt a szintézishez felhasznált NaOH minden esetben szennyezett, a karbonát mennyisége akár 2-3 tömeg% is lehet. A karbonát (CO_3^{2-}) vizes közegben protonálódik ($\log K_{a1}=9,57$ és $\log K_{a2}=6,02$ 25 °C-on ha $I=1$ M), komplexet képez számos fém ionnal¹²⁵ és gátolja egyes sav-bázis indikátorok működését¹²⁶. A felsorolt

jelenségeknek különösen az analitikai méréseknél van jelentősége. Ahhoz, hogy a karbonát esetlegesen betöltött szerepét feltárjuk a titanát nanocsövek képződésében, elvégeztük a szintéziseket karbonátmentesített NaOH-dal is. Különbséget nem tapasztaltunk a karbonátos és a karbonáttól mentesített NaOH-dal szintetizált titanát nanocsövek között. Azaz a NaOH karbonát szennyezése nem játszik szerepet a nanocsövek kialakulásában.

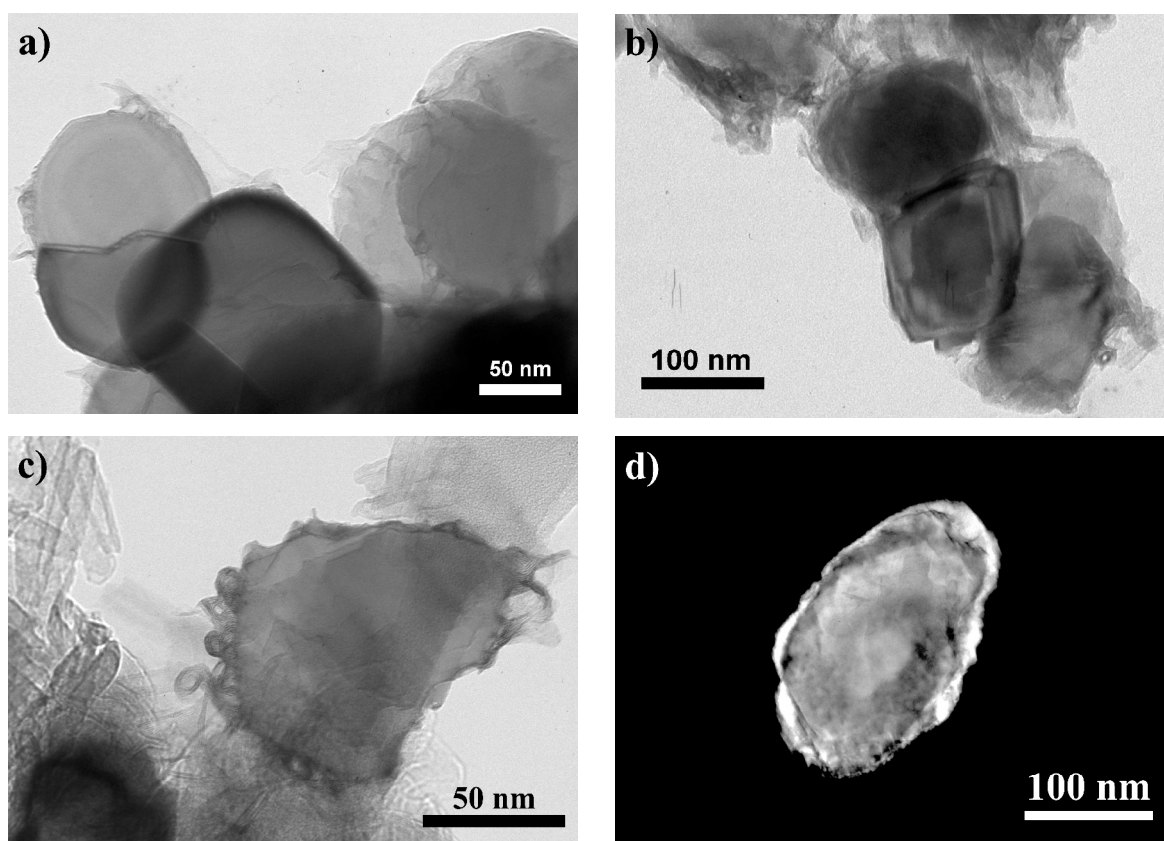
Összegezve tehát, megerősíthetjük Chen és munkatársai⁸⁷ azon állítását, hogy a titanát nanocsövek kialakulásához elengedhetetlen a koncentrált lúgos közeg és nagy mennyiségű Na^+ ion együttes jelenléte. Továbbá elsőként szintetizáltunk koncentrált Na_2S oldattal titanát nanocsöveket.

5.3.2. Képződés követése mikroszkópos vizsgálattal

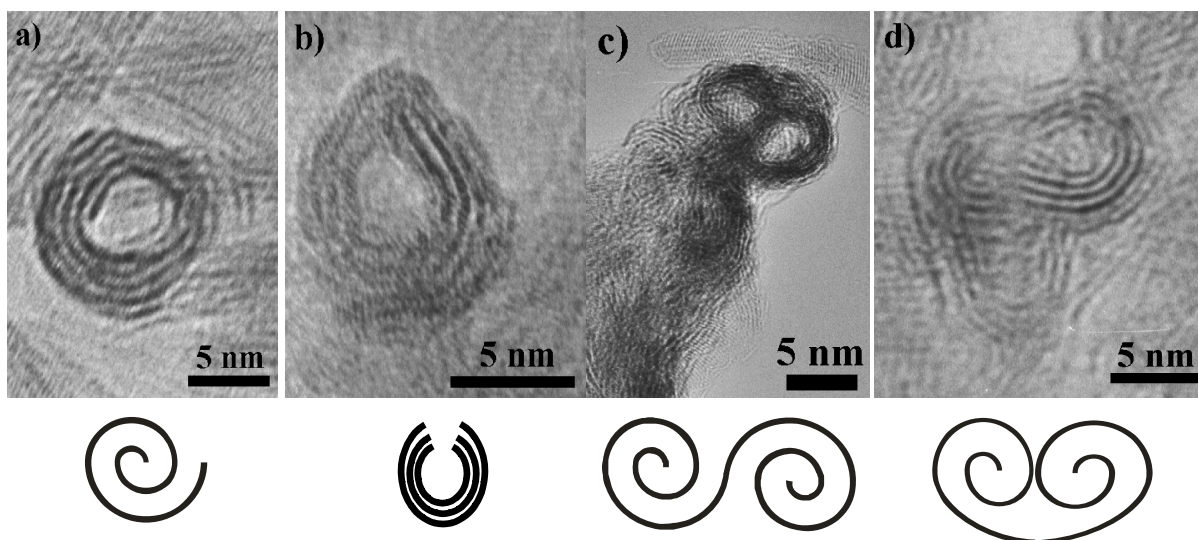
Az 5.1.1 fejezetben részleteztük az ott megnevezett minták TEM-es vizsgálatának eredményeit, ami egyértelműen megmutatta, hogy már 3 h szintézisidő alkalmazása esetén nanocsövek vannak jelen a mintában az átalakulatlan anatáz kristályok mellett. Ezt a kísérletsorozatot újabb szintézisidőkkel készített minták vizsgálatával bővítettük ki. A minták kiválasztása során a célunk az volt, hogy a nanocsövek kialakulásának kezdeti lépéseiről nyerjünk további információt, ezért a szintézisidők közti különbséget 1 h-ra csökkentettük és a TEM vizsgálatokat HRTEM-el is kiegészítettük. Az eddigi TEM vizsgálatokkal meg tudtuk állapítani, hogy az anatáz mekkora hányada alakult át nanocsövekké. HRTEM-el az anatáz szemcsék és a nanocsövek alakjáról, struktúrájáról is több információhoz jutunk, ami pontosíthatja a titanát nanocsövek kialakulásáról eddig alkotott képet.

A HRTEM felvételeken jól látható, hogy már 1 h szintézisidő alkalmazásakor (38.a ábra) megváltozott a kiindulási anatáz szemcsék morfológiája, széleiken fonal-szerű nyúlványok és hártványok jelentek meg, valamint elvétele néhány nanocső. Még egy órával növelve a szintézisidőt azt tapasztaltuk, hogy a kezdetben jól körülhatárolható szemcsék további változáson mentek keresztül, felszínükön teraszok és széleiken szabályos bevágások alakultak ki (38.b ábra). Az egy óra után megjelenő fonal-szerű képződmények a szintézis harmadik órájára tovább formálódtak és a kristályok széle mentén nanohurkokat alkottak (38.c ábra). A nanohurkok méretének meghatározásához a mikroszkóp mintatartóját 0° és 45° között megdöntöttük. A vizsgálatból kiderült, hogy a 8-10 nm külső átmérőjű hurkok hossza egy esetben sem több 10 nm-nél. Azaz, nem frissen kialakult titanát nanocsövek keresztmetszeti képe látható, hanem azok kezdeménye, melyek még nem érték el az átlagosan 100 nm hosszúságot. Ha a HRTEM képalkotásából kirekesztjük a direkt sugarat, akkor sötét

látóterű (dark field) képet kapunk. Ezzel a módszerrel leginkább a kontúrok válnak láthatóvá, mert onnan szóródnak legjobban a sugarak. A kristály felszínén kialakult apró teraszok kontúrjait így tettük láthatóvá (38.d ábra), amiből kiderült, hogy a szemcsék teraszosodása továbbra is jellemző a mintára. A nanohurkokkal és teraszokkal csipkézett szemcsék mellett a minta 100 nm hosszúságú, 8-10 nm külső átmérőjű nanocsöveket is tartalmaz. A kialakult csövek keresztmetszetét is megvizsgáltuk és a jellemző csigavonal mellett még háromféle – hagyma-szerű és két egymástól eltérő többszörös csigavonalú – keresztmetszeti vetületű nanocsövet találtunk (39. ábra). A HRTEM arra is lehetőséget nyújt, hogy a nanocsövek esetleges záródásait felfedezzük. Az általunk megvizsgált nanocsövek mindkét vége minden esetben nyitott volt. A szintézisidőt tovább növelve a szemcsék mérete csökkent, felszínükön a teraszok és szabályos bevágások láthatók voltak mindaddig, míg 24 óra alatt teljes mértékben nanocsővé nem alakultak.



38. ábra HRTEM felvételek a) 1 h, b) 2 h, c) és d) 3 h szintézisidővel készült mintákról
d) sötét látóterű kép (10 M NaOH, 130 °C, 90 nm-es anatóz)



39. ábra Különböző keresztmetszeti vetületű titanát nanocsövek a) csigavonalú, b) hagyma-szerű, c) és d) többszörös csigavonalúak

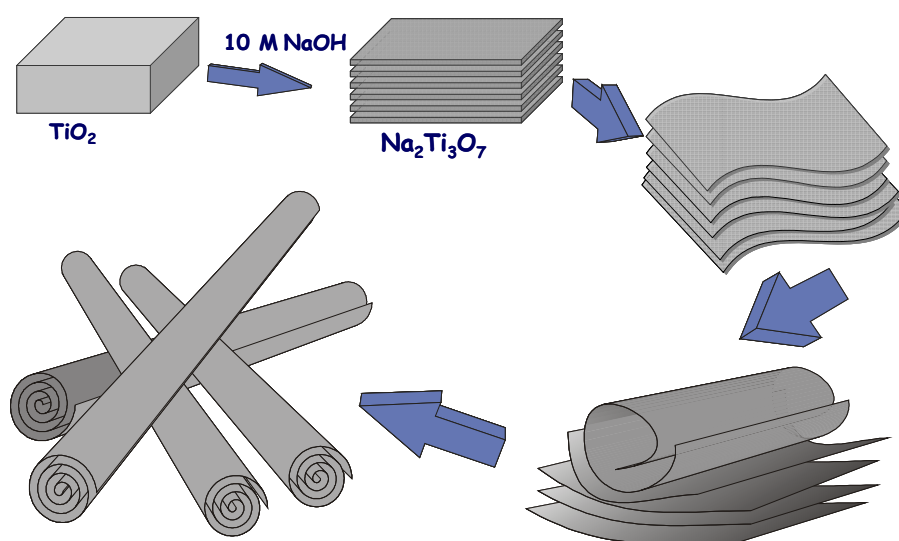
Mikroszkópos vizsgálataink eredményét összefoglalva elmondhatjuk, hogy a titanát nanocsövek kialakulása az anatóz szemcsék morfológiájának megváltozásával kezdődik. A szemcséken teraszok és szabályos bevágások jönnek létre. Ezek után csigavonalú nanohurkok képződnek a részecskéken, amik a szintézis előrehaladtával már nem jelennek meg, helyettük 90-100 nm hosszúságú nanocsövek jellemzik a mintát. A teraszok kialakulásának magyarázata az lehet, hogy a szintézis legelején, a lokálisan kialakuló NaOH koncentráció ingadozás hatására nanolapok hámozódnak le az anatózról, amelyek nanocsövekké tekeredhetnek — ezért található már egy óra után nanocső a mintában. Az eltérő keresztmetszeti vetületű csövek kialakulását a különböző irányba tekeredő nanohurkok létezése indokolja, amelyek kristálynövekedési gócként viselkedhetnek és a szintéziskeverékből táplálkozva nőnek, alakulnak át nanocsövekké.

5.3.3. A lap feltekeredékes mechanizmus hiányosságai

A szakirodalomban eddig elfogadott képződési mechanizmus nanolapok feltekeredéséből eredezteti a titanát nanocsövek sajátos keresztmetszeti vetületét. A 2.4. fejezetben áttekintettük az alapján megegyező elképzeléseket a nanotekercsek kialakulásáról és részleteztük, hogy a jelenséggel foglalkozó kutatócsoportok milyen kölcsönhatásoknak, erőknek tulajdonítják a nanolapok feltekeredését. A lap feltekeredékes mechanizmus szerint az anatóz a NaOH hatására réteges szerkezetű trititanáttá kristályosodik,

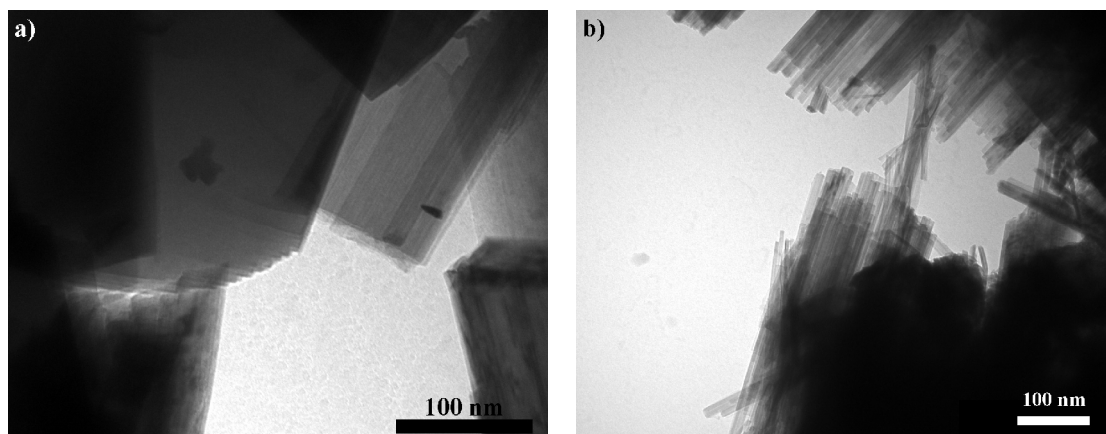
a rétegek elkülönülnek egymástól, majd felpöndörödnek és végül csigavonalú nanocsővé tekerednek (40. ábra). A következőkben kísérleti eredményekkel alátámasztva mutatunk rá a mechanizmus hiányosságaira és ellentmondásaira.

Az elmélet szerint a nanolapok a trititanát részecskékről rétegről-rétegre haladva válnak le, tehát a felszínük ép marad. Azonban HRTEM-es vizsgálataink azt mutatták, hogy a szintéziskeverékben a részecske felszínén apró teraszok és szabályos bevágások alakultak ki (5.3.2. fejezet).



40. ábra Lap feltekeredékes mechanizmus sematikus ábrája

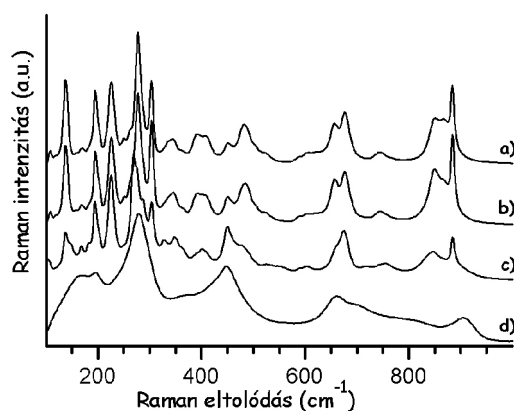
A mechanizmusban szereplő trititanát lapok feltekeredésének igazolásaként megpróbáltunk közvetlenül feltekerni $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanolapokat. Előállítottuk a réteges szerkezettel rendelkező $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -ot (41. ábra), majd olyan alkáli hidrotermális kezelésnek vetettük alá, mint az anatózt a titanát nanocsővek előállítása során. Úgy választottuk ki a szintézisparamétereket, hogy eddigi tapasztalataink szerint 100%-os nanocső hozam volt várható (130 °C, 10 M NaOH, 72 h). A termékről készült TEM képen (41. ábra) világosan látszik, hogy nem nanocsővé formálódott a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, hanem 20 nm széles és 300 nm-nél is hosszabb szalagokra töredezett, amin a szintézisidő növelésével (168 h) sem tudtunk változtatni. A $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ rétegeinek szoros érintkezése miatt a kiindulási anyag kis fajlagos felülettel rendelkezik (5 m²/g). Az eljárás után ez az érték lényegében nem változott, 72 h szintézisidő alkalmazásakor 6 m²/g-nak, 168 h esetében 7 m²/g-nak adódott.



41. ábra TEM képek a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ kristályról b) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ alkáli hidrotermális kezelés után (130°C , 10 M NaOH , 72 h)

A $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Raman spektrumára öt intenzív sáv ($138, 196, 227, 277, 303\text{ cm}^{-1}$) és kevésbé intenzív sávok öt csoportja ($344, 400, 474, 670, 868\text{ cm}^{-1}$) jellemző. A Raman vizsgálat megerősítette a TEM-el látottakat, ugyanis a spektrumon nem történt sávkiszélesedés és nem jelentek meg a kristályszerkezet torzulására jellemző sávok (42. ábra). Tehát annak ellenére, hogy minden körülmény adott volt a rétegek tekercsekké formálódásához az átalakulás megtorpant a rétegek aprózódásánál. Drasztikusabb szintéziskörülményeket alkalmazva (190°C , 10 M NaOH , 240 h) sem sikerült az eredményen változtatni csak némileg nagyobb ($12\text{ m}^2/\text{g}$) fajlagos felületet elérni, ami még így is egy nagyságrenddel kisebb, mint a titanát nanocső fajlagos felülete.

Ezek az eredmények összességében arra utalnak, hogy nem következett be a rétegek leválása és feltekeredése, ami ellentmond a lap feltekeredékes mechanizmusnak. Miért nem képes a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ hámozódni a nanocsővek szintéziskörülményei között?

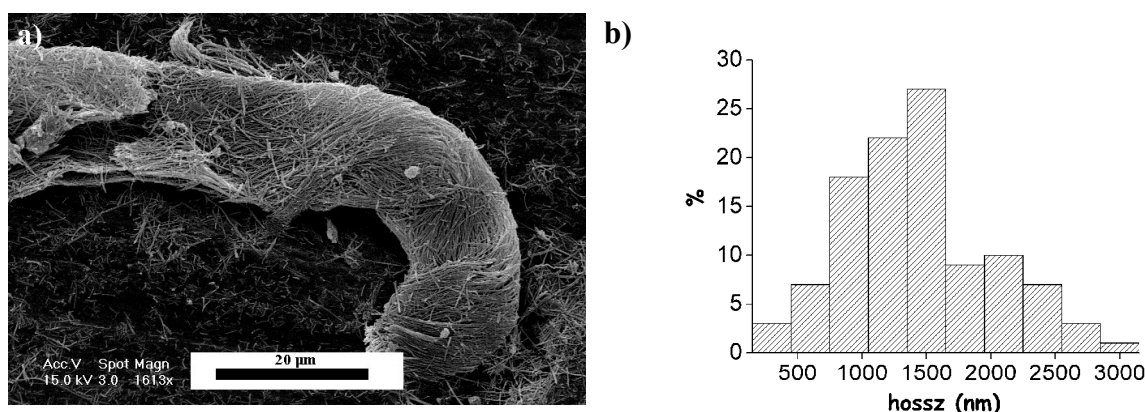


42. ábra Raman spektrum a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ kristály; $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ alkáli hidrotermális kezelés után b) 130°C , 10 M NaOH , 72 h , c) 190°C , 10 M NaOH , 240 h , d) titanát nanocső

A lap feltekeredéses elképzelés feltételezése szerint az anatóz először réteges szerkezetű trititanáttá kristályosodik, melyek a következő lépésben már nanocsövekké alakulnak. Ebben az esetben nem lehetséges az anatóz nanorészecskének és nanocsöveknek azonos időben jelen lenniük ugyanabban a mintában. Azonban már az elsődleges TEM vizsgálataink eredményei (5.1.1. fejezet) is megcáfolják ezt a feltételezést.

A titanát nanocsövek kialakulásának kezdeti szakaszában mikroszkópos vizsgálattal 10 nm hosszú nanohurkokat találtunk a még átalakulatlan szemcséken. Az 5.4.2. fejezetben bemutatott eredmények között az is szerepel, hogy ezek a nanocső kezdemények a szintézis későbbi szakaszában már nem fedezhetők fel. Mivel magyarázható a 10 nm hosszúságú nanohurkok létezése és miért nem találhatók meg a mintában miután a nanocső kialakulása befejeződött?

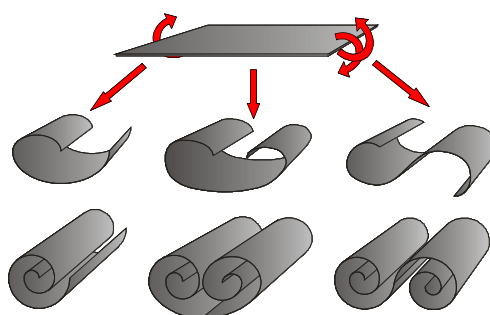
A lap feltekeredéses elmélet egyik hiányossága, hogy nem tárgyalja a nanocsövek hosszának eloszlását. Az 5.1.4. fejezetben megállapítottuk, hogy a kiindulási anatóz szemcsemérete nem befolyásolja a keletkező nanocsövek hosszát. A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy milyen hatással van a szintézis komponensek intenzív érintkezése a titanát nanocső hosszára és kialakulására. A kísérlet során a korábban meghatározott optimális szintéziskörülményeket alkalmaztuk (10 M NaOH, 130 °C, 24 h, 90 nm-es anatóz) és az autoklávot 24 h-n keresztül függőleges tengelye körül forgattuk. Azt tapasztaltuk, hogy a keletkező csövek kötegekbe rendeződtek és a hosszuk is jelentősen megnőtt, 2000 nm-t is elérték (43. ábra). Miért nő meg a nanocsövek hossza a szintézis komponensek intenzív érintkezésével?



43. ábra Autokláv forgatásával (10 M NaOH, 130 °C, 24 h) készült titanát nanocsövek

a) SEM képe, b) hosszúság eloszlás diagramja

A mechanizmus nem tér ki a különböző keresztmetszeti vetületű nanocsövek kialakulására sem. Csupán egyféle képen tekerednének a szintézis során a lapok? Valójában egy lap egyszerű feltekerésének három lehetséges módja van: (i) a lap egyik végéről indulva, csigavonalú keresztmetszetet nyerünk, (ii) a lap mindkét végéről indítva a tekeréssel a csigavonal tükörképével megtoldott keresztmetszethez jutunk, (iii) ugyancsak a lap mindkét végéről indítva a tekeréssel a csigavonal tükörképének 180°-os elforgatásával megtoldott keresztmetszetet kapjuk (44. ábra). Negyedik lehetőség a hagyma-szerű keresztmetszet, de ez több lap együttes meghajlásával jöhet létre (39.b ábra). Mind a négy keresztmetszeti vetületre találtunk példát HRTEM-es vizsgálataink során.



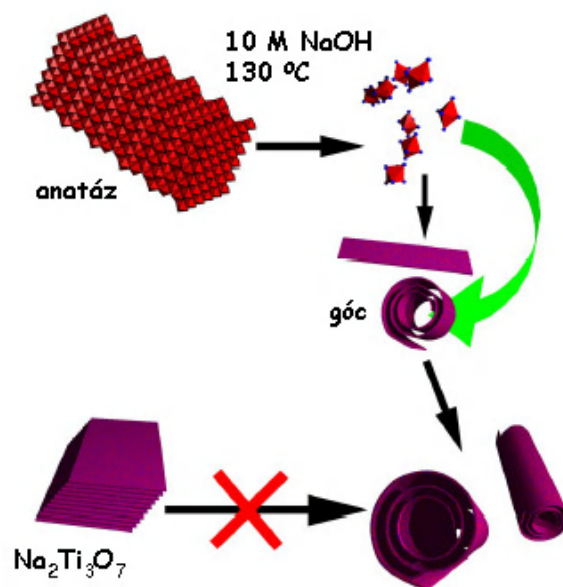
44. ábra Egy lap feltekerésének lehetséges irányai és az abból adódó különböző keresztmetszeti vetületű tekercsek

5.3.4. Javasolt képződési mechanizmus

Kísérleti tapasztalataink azt bizonyítják, hogy a titanát nanocsövek kialakulása több, mint egyszerűen lapok feltekeredése nanotekercsekké. Az előző fejezetben megfogalmazott kérdésekre és hiányosságokra a választ egy kristálynövekedési mechanizmus adhat.

Elképzelésünk szerint az anatáz kristály felszínéről lehámozódik egy aprócska darab maga után hagyva egy teraszt a szemcsén. A levált darabka trititanát lappá kristályosodik, majd nanohurokká tekeredik. A tekeredés többféle képen is történhet, ahogyan azt az 5.3.3. fejezetben már bemutattuk — egyszeri csigavonalban, többszöri csigavonalban vagy több lap hagyma-szerűen képezhet hurkot. Az anatáz tömbi fázisa pedig kristálynövekedési folyamat során alakul át nanocsövé. Az anatáz az alkáli hidrotermális körülmények között TiO_6 egységekre esik szét, amelyek a továbbiakban a kristálynövekedés folyamatának építőköveiként hasznosulnak. Amikor $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -ot alkalmaztunk kiindulási anyagként a szintézishez, valószínűleg ugyancsak kialakultak a nanohurok-gócok. Azonban a NaOH nem tudta megtámadni a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ szerkezetet, mert az a legstabilabb titán-oxid fázis az adott szintéziskörülmények között (10 M NaOH, 130 °C), ezért nem következett be a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

átkristályosodása nanocsővé. Ami a nanocsövek hosszát illeti; annak széles eloszlása arra utal, hogy a csövek egymástól függetlenül képződnek, más forrásból táplálkoznak és nem egyszerre nőnek. Az autokláv forgatása során kevesebb, de hosszabb csövek keletkeztek, ami megint csak a kristálynövekedési elméletet igazolja. Egyrészt azért, mert egy jól homogenizált keverékben kevésbé valószínű a lokális koncentráció extrémumok kialakulása, ezért kevesebb kristálynövekedési góc képződik. Másrészt pedig a keveréssel a diffúziógátlás is megszűnik, így a nanocső növekedéséhez szükséges építőelemek, az oktaéderek folyamatosan jutnak el a gócokhoz és ezzel hosszabb csövek nőnek. A kristálynövekedéses mechanizmus mellett szól az is, hogy az anatáz részecskék és a nanocsövek szimultán jelenléte a mintában magától értetődő. Aktuális arányukat a kristálynövekedés és az anatáz oldódási sebességének viszonya határozza meg.



45. ábra A javasolt kristálynövekedéses mechanizmus sematikus ábrája

45. ábrán vázoltuk fel az általunk javasolt mechanizmust. A kristályok felszínén kialakuló koncentráció ingadozás iniciálja a nanohurkok kialakulását a kiindulási anatázból, amik a továbbiakban kristálynövekedési gócként funkcionálnak. A nanocső keresztmetszeti vetületét a kristálynövekedési gócként működő nanohurok alakja határozza meg. Mivel a hurkok hossza és átmérője pár nanométer, ezért hajlékonyak és felvehetik a spirális, hagyma vagy akár a többszörös spirális alakzatot. Habár a kiindulási anyag réteges szerkezetű trititanáttá tud kristályosodni, az nem fog nanocsővé alakulni az adott szintéziskörülmények között.

5.4. Módosított titanát nanocsövek vizsgálata

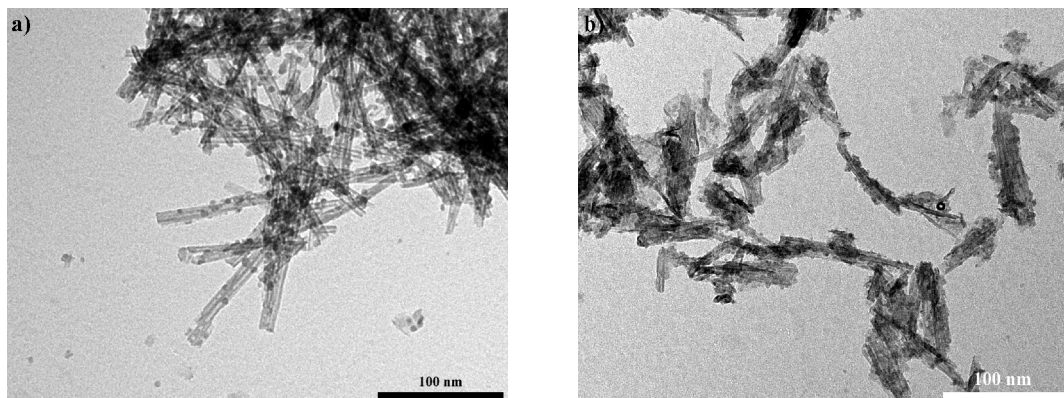
A titanát nanocsövek fajlagos felülete, sajátos csatornaszerkezete és pórustérfogata mind kínálja a lehetőséget újabb anyagok tervezésére utólagos kezelési módszerekkel, ioncserével vagy dópolással. Itt bemutatjuk az általunk előállított módosított titanát nanocsöveket és azok alkalmazási lehetőségeit.

5.4.1. Fém-szulfid részecskékkel módosított titanát nanocsövek

A titanát nanocső vizsgálata során megállapítottuk, hogy az torzult trititanát szerkezetű. Mivel emiatt nem rendelkezik az anatóz fotokatalitikus aktivitásával, ezért félvezető részecskékkel módosítottuk, hogy fotokatalizátorként alkalmazhassuk. A módosított titanát nanocsöveket TEM, HRTEM és Raman spektroszkópiával jellemeztük.

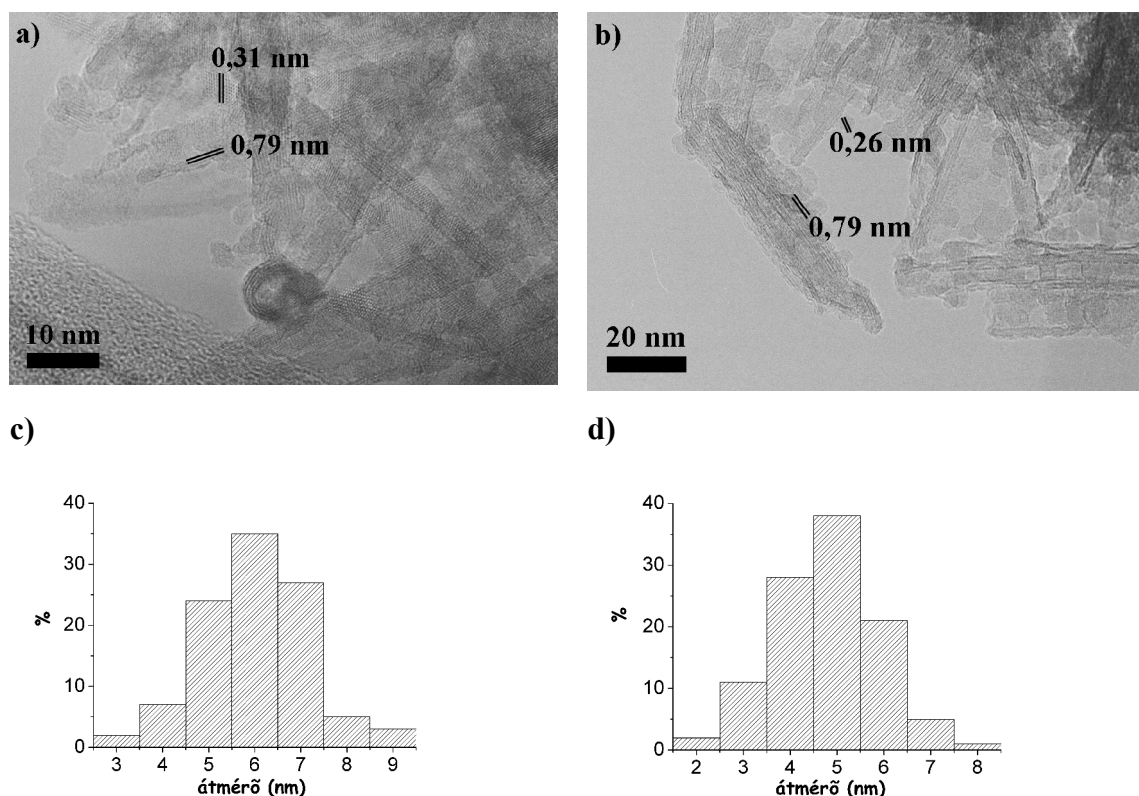
a) kétlépéses módszer

Első lépésben a titanát nanocsövet a kívánt fém-szulfid kationjával ioncseréltük, a másodikban H_2S -nel szulfidizáltuk. TEM felvételeken jól látható, hogy a nanocsöveket egyenletesen borítják a gömbölyű nanorészecskék (46. ábra).



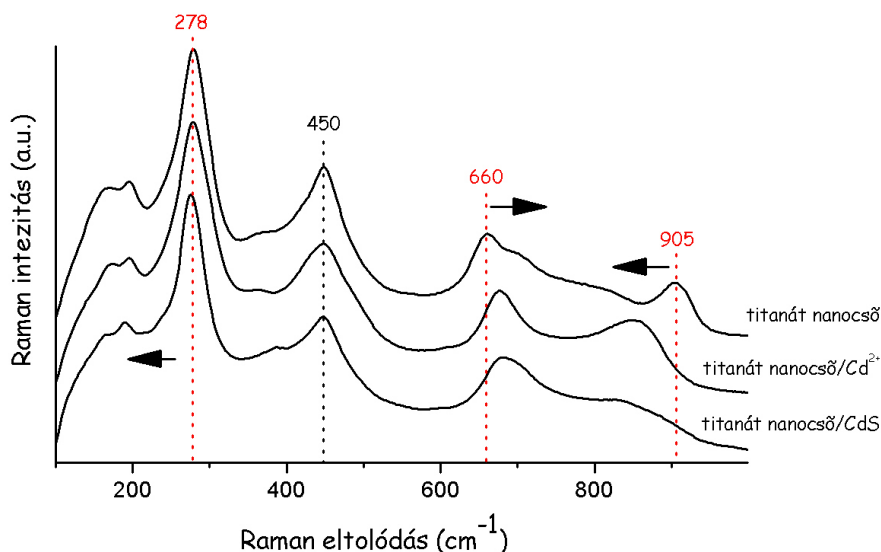
46. ábra TEM képek a) CdS-al és b) ZnS-al módosított titanát nanocsövekről

HRTEM képeken nem fedezhető fel semmilyen szerkezeti roncsolódás, a titanát nanocső és a részecskék atomi struktúrája is jól kivehető és a rétegtávolságok jó egyezést mutatnak az irodalomban fellelhető adatokkal (0,79 nm titanát nanocső falai közti távolság, 0,31 nm CdS és 0,26 nm ZnS rétegtávolság). A részecske átmérők eloszlását a hisztogramok (47. ábra) írják le, a CdS részecskék átmérője 6,0 nm, a ZnS esetében ez 4,8 nm.



47. ábra HTREM képek a) CdS-dal, b) ZnS-dal módosított titanát nanocsövekről és c) CdS, d) ZnS részecskeméret eloszlást leíró hisztogramok

A titanát nanocső Raman spektrumán megjelenő négy sáv közül három érintett a módosításban (48. ábra). 278 cm^{-1} és 660 cm^{-1} -es sávok a Ti-O-M rezgésekhez rendelhetők, ahol M ioncsere pozíciót jelöl a titanát falában. 905 cm^{-1} -nél megjelenő csúcsot a négyszeresen koordinált Ti-O-hez rendeljük, amit M a nemkötő oxigéneken keresztül koordinál. A 278 és 905 cm^{-1} -es sávok vörös eltolódást mutatnak, 6 illetve 50 cm^{-1} -re. A 660 cm^{-1} -es csúcs 20 cm^{-1} kék eltolódást szenved a CdS-dal történő módosítás során. A sávok eltolódása arra utal, hogy erős kötés alakult ki a nanorészecske és a titanát nanocső fala között, ami közvetlen bizonyítja a nanocső ioncsere képességét. A nanocső ioncsere pozícióiba Cd^{2+} ionok jutnak a szintézis alkalmával, melyekből CdS részecskék nőnek ki a szulfidizálás következtében. Hasonló eredményeket kaptunk ZnS-os módosítás esetében is. Megállapíthatjuk, hogy sikeresen rögzítettünk két lépésben CdS illetve ZnS nanorészecskéket titanát nanocsővön.

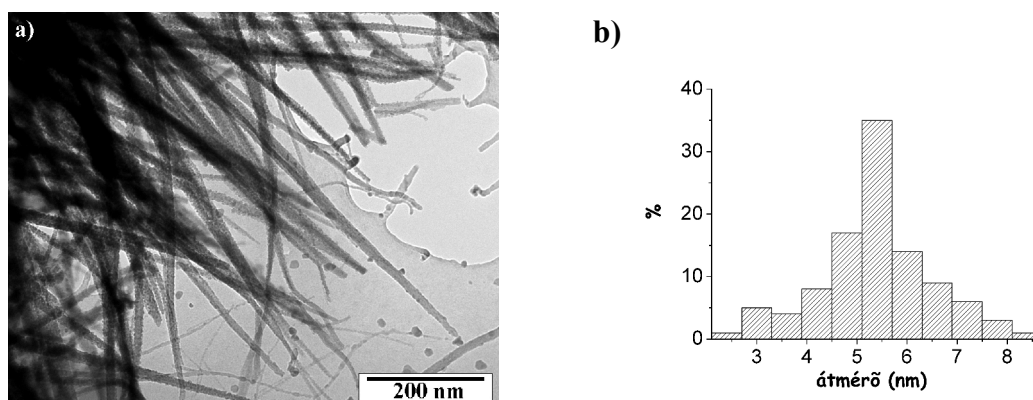


48. ábra A titanát nanocső, a nanocső Cd^{2+} kationnal ioncserélt és CdS-dal módosított formájának Raman spektruma, a módosításban érintett sávokat piros szín jelöli

b) egylépéses

Az egylépéses szintézisnél minden komponenst egy edénybe helyeztünk, így a titanát nanocső kiindulási anyagát az anatózt, a cső kialakulásához szükséges NaOH-ot, a CdS előállításához Cd-EDTA komplex oldatát és Na_2S -ot. Korábban, a nanocső képződésének vizsgálata során megfigyeltük, hogy a NaOH oldatot részben Na_2S -dal helyettesítve is keletkeznek nanocsövek, tehát a Na_2S nem korlátozza a csövek kialakulását és bőségesen szolgáltat S^{2-} és HS^- anionokat a szintézishez. A fém-szulfidok általában — a CdS pedig különösen — rosszul oldódó sók (CdS oldhatósági szorzata 25 °C-on $8 \cdot 10^{-27} \text{ mol}^2/\text{dm}^6$), ezért gyakorlatilag lehetetlen Cd^{2+} és S^{2-} ionok együttes jelenléte az oldatban standard körülmények között. Ez egyben azt is jelenti, hogy ha a CdS részecske méretét vagy alakját szeretnénk irányítani, akkor valamilyen módon korlátozni kell a csapadék képződését a rendszerben. Cd-EDTA komplexet korábban már sikeresen alkalmaztak monodiszperz mikrorészecskék előállításához¹²⁷. Magas hőmérsékleten a Cd-EDTA komplex destabilizálódik, ezzel együtt a CdS oldhatósági szorzata megnő, ami gátolja a csapadékképződést, azaz a részecskék kialakulását. Noha irodalmi adatot arra vonatkozóan nem találtunk, hogy autoklávban (130 °C-on, 240 kPa nyomás alatt) és 10 mol/dm³-nél nagyobb ionerősség esetében hogyan alakul a komplex stabilitási állandó és az oldhatósági szorzat, valószínűsíthető hogy mindkettő értéke csökken. A két mennyiség viszonya határozza meg a CdS nanorészecskék képződését.

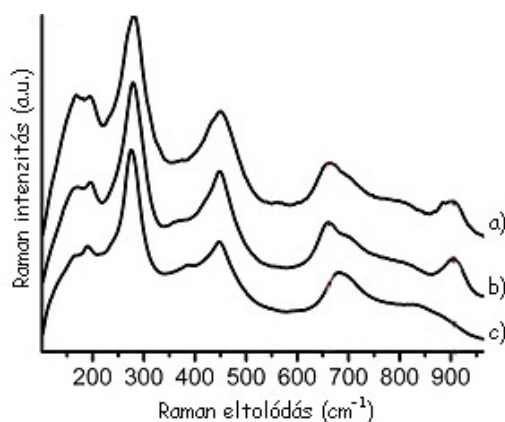
A szintézis termékről készült TEM képen jól látható (49. ábra), hogy bőségesen keletkeztek CdS nanorészecskék a titanát nanocsövön. Mindemellett a nanocsövek hosszabbak és a felvételek szerint nagyobb készséget mutatnak a kötegbe rendeződésre, mint a hozzájuk hasonló NaOH-alapú szintézissel készültek. A jelenség feltételezhetőleg a hosszabb szintézisidőnek tulajdonítható és lehet, hogy az EDTA²⁻ ionok jelenléte is hozzájárul a csövek aggregálódásához. A CdS részecskék átmérőjének eloszlását a TEM képek alapján határoztuk meg. A 49. ábra jól tükrözi, hogy a részecskék méretének eloszlása szűk tartományra korlátozódik, 35% 5,2-5,6 nm közé esik.



49. ábra Egylépéses módszerrel CdS nanorészecskékkel módosított titanát nanocsövek

a) TEM képe és b) CdS részecskék átmérőjének eloszlása

Két jellemző különbséget kell megemlítenünk az egy- és kétlépéses módszerrel módosított titanát nanocsövek között: (i) az egylépéses módszer kisebb CdS részecskéket eredményez (számszerűleg 5,3 nm, míg a kétlépéses 6,0 nm átmérőjű részecskéket); (ii) az egylépéses módszert alkalmazva a nanocsövek felületét teljesen beborítják a CdS nanorészecskék. A két jelenségre a Raman spektrumok elemzése után adhatunk magyarázatot.



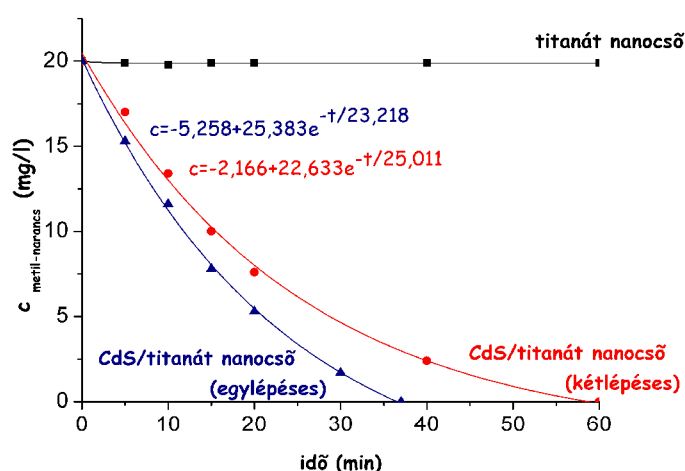
50. ábra Raman spektrumok a) titanát nanocső, b) egylépéses-,

c) kétlépéses módszerrel módosított CdS-dal dekorált titanát nanocsövek

Korábbiakban már meghatároztuk a titanát nanocsőre jellemző sávokat (278, 450, 660, 905 cm^{-1}) és a hozzájuk rendelhető rezgéseket. A kétlépéses módszer esetében a Cd^{2+} ionok először elfoglalták az ioncserepozíciókat, amit a Raman spektrum 660 és 905 cm^{-1} sávjainak eltolódása bizonyított. Ezek után a H_2S buborékoltatásával CdS részecskék képződtek úgy, hogy az ioncserepozícióból az ionok lokális diffúzióval a nanocső felszínére jutottak, ahol a reakció lezajlott. A részecskék méretbeli és térbeli eloszlását az ioncsere hatékonysága szabta meg. Az egylépéses módszer esetében nincs ioncsere, amit a Raman spektrum is egyértelműen bizonyít, ugyanis a sávok nem tolódtak el. A nanorészecskék homogén oldatban képződnek, amit a Cd-EDTA komplex stabilitása határoz meg. Az eredmény egységes részecskeméret és egyenletesen borított titanát nanocső.

5.4.2. Fotokatalitikus tesztreakciók

A módosított titanát nanocső minták fotokatalitikus aktivitását vizes közegben metil-narancs bontásával teszteltük. A kísérleti berendezés tervezésekor az volt a célunk, hogy minél egyszerűbb megoldást találjunk. A fotokatalízissel foglalkozó szakirodalomban leggyakrabban film reaktorok alkalmazását említik. Ennek ellenére szakaszos reaktorra esett a választásunk, mert ebben az esetben a számítások során nem kell becsléseket tennünk a film vastagságára, a fény behatolásának mélységére, a keverés hatékonyságára vonatkozóan és az eredmény kiértékelése egyszerű.



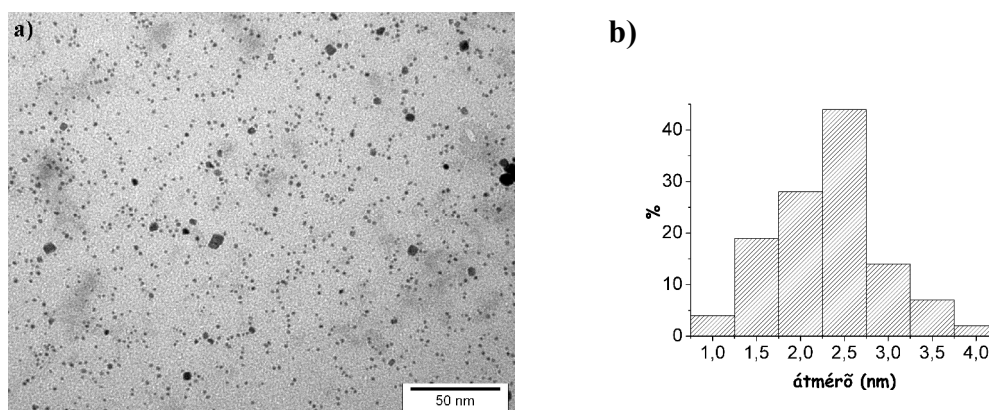
51. ábra Titanát nanocső és két eltérő módszerrel módosított titanát nanocső fotokatalitikus aktivitása

Az 51. ábra foglalja össze a katalízis eredményét. A módosítatlan titanát nanocső nem mutat aktivitást, a két CdS-dal módosított titanát nanocső minta azonban igen. A metil-narancs koncentráció csökkenésére elsőfokú exponenciális görbe illeszthető, ami jól jelzi, hogy a fotooxidációs folyamat elsőrendű kinetikával írható le. A fentiekben már utaltunk az egy lépéses módszerrel szintetizált módosított titanát nanocső kedvező tulajdonságaira, melyek a fotokatalízisben előnyt jelentenek a kétlépéses módszerrel módosított titanát nanocsővel szemben. A kedvező tulajdonságok – egységes részecskeátmérő, egyenletes részecskeeloszlás a nanocső felszínén – hatására az egy lépéses módszerrel szintetizált nanocsővek gyorsabban tudták a metil-narancsot lebontani.

Eredményeink összefoglalásaképpen megállapíthatjuk, hogy sikeresen állítottunk elő CdS-dal módosított titanát nanocsőveket két módszerrel és ezzel fotokatalitikusan aktívvá tettük a titanát nanocsövet. A titanát nanocső fényérzékenységet a CdS nanorészecske és a nanocső közötti kölcsönhatásnak tulajdoníthatjuk.

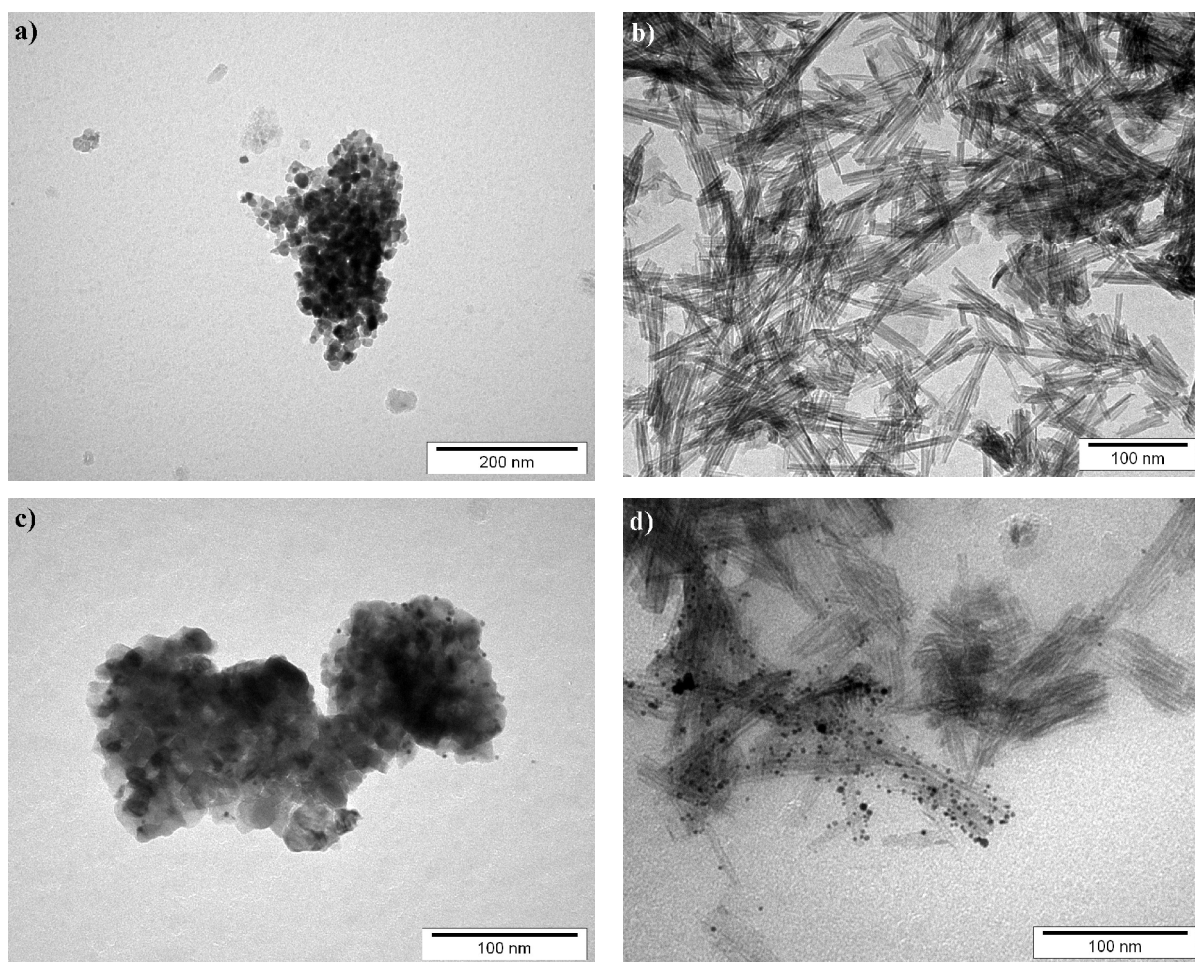
5.4.3. Pt nanorészecskékkel impregnált titanát nanocső

A titanát nanocsövet Pt nanorészecskék hordozójaként alkalmaztuk katalitikus hidrogénezés és dehidrogénezés reakciókban. Szol-gél eljárással amorf TiO_2 -ot is állítottunk elő, aminek fajlagos felülete tizede volt a nanocsővének. Mindkét mintára Pt nanorészecskéket impregnáltunk, melyeknek méretét és alakját védőmolekulával kontrolláltuk a szintézis során. A Pt részecskék méretét TEM felvételek statisztikus kiértékelésével határoztuk meg, a lemerő nanorészecskék 44 %-a 2,5 nm átmérőjű (52. ábra).



52. ábra Pt nanorészecskék a) TEM képe, b) méreteloszlása

A $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ -ről készített TEM kép szerint szabálytalan alakú 20-25 nm átmérőjű részecskék alkotják az amorf hordozót, melyek a Pt kolloid oldat impregnálása után aggregálódtak. Eközben a minta fajlagos felülete nem változott, a titanát nanocsövek megőrizték csöves struktúrájukat a Pt részecskék felhordása után és a $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ -hoz hasonlóan a csövek is aggregálódtak. Emellett a csövek fajlagos felülete közel a negyedére csökkent ($124 \text{ m}^2/\text{g}$ -ról $36 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra), amit az aggregálásnak tulajdonítunk. Mindkét hordozó felületén jól láthatók a Pt nanorészecskék.

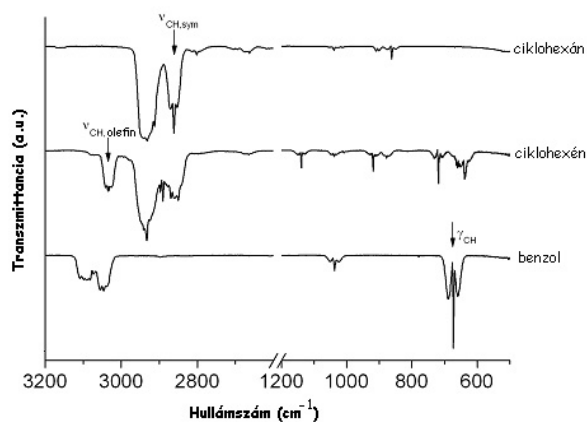


53. ábra TEM képek a) $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$, b) titanát nanocső, c) Pt-val impregnált $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$, d) Pt-val impregnált titanát nanocső

5.4.4. Ciklohexén hidrogénezése/dehidrogénezése

A Pt nanorészecskékkel impregnált titanát nanocsövek heterogén katalitikus aktivitását vizsgálva először ellenőriztük, hogy történik-e a ciklohexén reaktánszt érintő reakció a Pt nélküli tiszta nanocső hordozón. A gázfázis és az adszorbált fázis IR spektrumában nem következett be változás sem hidrogén (100 °C) jelenlétében, sem anélkül (200 °C). Ezzel bizonyítottuk, hogy a titanát nanocső a ciklohexén hidrogénezési reakciójában inert hordozóként viselkedik. Ezután megkezdtük a Pt-val impregnált nanocsövek és a sokkal kisebb fajlagos felületű $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ katalitikus vizsgálatát.

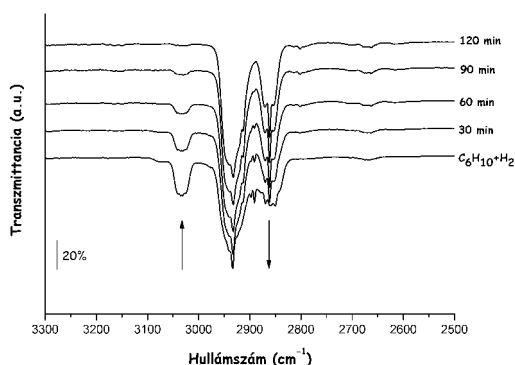
Az 54. ábrán a vizsgált komponensek IR spektruma látható. A ciklohexén esetében 3035 cm^{-1} -nél CH ; $2933, 2890\text{ cm}^{-1}$ -nél CH_2 ; 1665 cm^{-1} -nél $\text{C}=\text{C}$; 918 cm^{-1} -nél $\text{C}-\text{C}$ vegyértékrezgésekre jellemző sávok jelennek meg¹²⁸. Ciklohexánnál $2931, 2913\text{ cm}^{-1}$ -nél CH aszimmetrikus; 2862 cm^{-1} -nél CH szimmetrikus; 862 cm^{-1} -nél $\text{C}-\text{C}$ vegyértékrezgések sávjai vannak¹²⁹. Benzolra a $3091, 3082, 3056$ és 3046 cm^{-1} sávok jellemzőek, amiket a CH vegyértékrezgéshez rendeltünk¹³⁰.



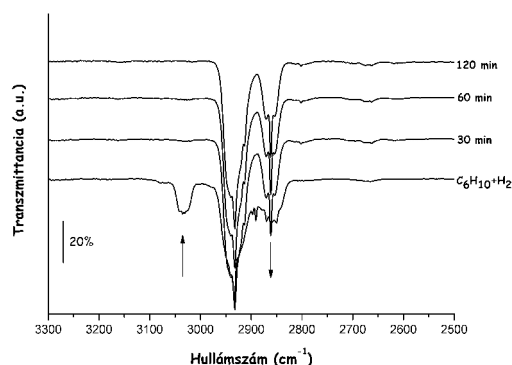
54. ábra A vizsgált komponensek gázfázisú IR spektruma

Az 55. ábrán jól látható, hogy a ciklohexén hidrogénezése sokkal gyorsabban ment végbe a Pt nanorészecskékkel impregnált $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ -on, mint a titanát nanocsövön. A spektrum szerint 30 perc után már nem tartalmazott ciklohexént a gázelegy az előbbi katalizátor alkalmazásakor, míg a reaktáns még 90 perc után is kimutatható volt Pt-val impregnált titanát nanocső esetében. Nyilak jelölik a ciklohexén CH vegyértékrezgésére jellemző sáv (3035 cm^{-1}) eltűnését és a ciklohexánra jellemző CH vegyértékrezgés sávjának (2862 cm^{-1}) megjelenését. Az adszorbeált fázis spektrumai is hasonlóan változtak.

a)



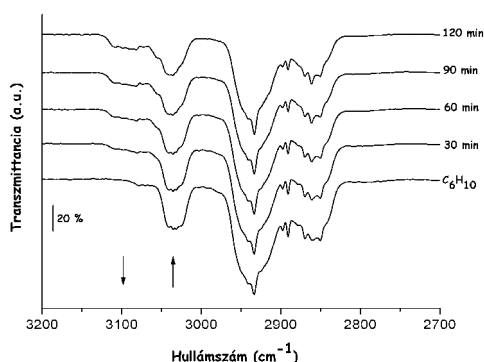
b)



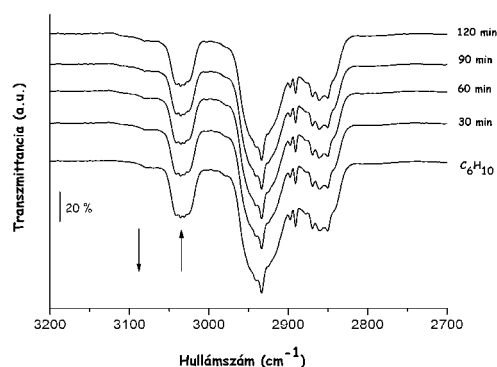
55. ábra Ciklohexén hidrogénezésének gázfázisú IR spektrumai
a) Pt/titanát nanocső, b) Pt/TiO₂/SiO₂ katalizátorokon

56. ábra foglalja össze a ciklohexén dehidrogénezésének eredményeit. A nyilak ebben az esetben 3035 cm⁻¹-nél a ciklohexén CH vegyértékrezgésére jellemző sáv eltűnését és 3091 cm⁻¹-nél a benzol CH vegyértékrezgésének megjelenését jelöli. A gázfázisú IR spektrumok alapján elmondhatjuk, hogy az átalakulás rendkívül lassú mindkét katalizátor mintán, de a titanát nanocsöves valamelyest nagyobb aktivitást mutat, mint a TiO₂/SiO₂. Hasonló eredményt kaptunk az adszorbeált fázis spektrumainak értékelésekor.

a)



b)



56. ábra Ciklohexén dehidrogénezésének gázfázisú IR spektrumai
a) Pt/titanát nanocső, b) Pt/TiO₂/SiO₂ katalizátorokon

Ezen katalitikus tesztreakciók célja az volt, hogy megvizsgáljuk milyen átalakulások következnek be a Pt nanorészecskékkel impregnált titanát nanocsövön, valamint hogy képet tudjunk alkotni a titanát nanocső heterogén katalízis területén betöltött jövőbeni szerepéről. Ezek alapján elmondhatjuk, hogy a különböző nanostrukturált anyagok potenciális hordozók lehetnek, köztük a titanát nanocső is. A fent bemutatott kísérleti eredmények miéértjei megválaszolásához további kísérletek elvégzésére van szükség.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Titán-oxid nanostruktúrák előállítása és azok vizsgálata iránt az utóbbi időben rendkívül nagy az érdeklődés, ami számos ígéretes alkalmazási lehetőségüknek tulajdonítható. Az elmúlt évtizedben különféle szintézismódokat fejlesztettek ki titán-oxid nanocsövek előállítására. Kiemelkedik közülük az általunk választott alkáli hidrotermális eljárás, melynek alapja egy egy lépéses reakció, ami olcsó, nem igényel drága berendezéseket és speciális vegyszereket, ezért akár ipari méretekben is alkalmazható.

A dolgozatban bemutattam a titanát nanocsövek kialakulását befolyásoló szintéziskörülmények részletes vizsgálatát. Tanulmányoztuk a szintézisidőnek, szintézishőmérsékletnek, az alkalmazott NaOH oldat koncentrációjának és a prekursor anyagi minőségének nanocső kialakulására gyakorolt hatását. Az optimális szintézis során az anatózt 10 M NaOH vizes oldatával kevertük össze, 130 °C-on 24 órán keresztül autoklávban hidrotermálisan kezeltük, majd mostuk és szűrtük. A titanát nanocsövek 8-10 nm külső átmérővel és 4-6 fallal rendelkeznek, átlagosan 90-100 nm hosszúak. A nanocső sajátos, csigavonalú keresztmetszeti vetületű, de kivételesen előfordulnak hagymaszerű vagy többszörös csigavonalú keresztmetszetűek is. Vizsgálataink során fény derült arra is, hogy a csövek átlagos hossza a szintéziskeveréket tartalmazó autokláv forgatásával, azaz a szintézis komponensek intenzív érintkeztetésével megnő. A mintákat TEM, HRTEM, SEM és XRD módszerekkel jellemeztük, valamint a fajlagos felületüket N₂ adszorpcióval határoztuk meg. Továbbá bevezettük a titanát nanocsövek vizsgálati módszerei közé az eddig még erre a célra nem alkalmazott Raman spektroszkópiát is.

Az átfogó XRD és spektroszkópiai vizsgálatok elvégzése után kritikusan ítéltük meg a nanocső anyagi minőségéről megjelent publikációkat. Vizsgálati eredményeink egyértelműen bizonyítják, hogy a nanocsövek fala nem anatóz, hiszen (i) a hidrotermális módszerrel előállított nanocsövek röntgendiffraktogramja és Raman spektruma karakterisztikusan eltér az anatózétól, és (ii) a nanocső jellemző reflexiói és Raman eltolódásai a nátrium-trititanáttal mutatnak részben egyezést, valamint a nanocső Raman spektruma a Na₂Ti₃O₇ burkoló-görbéjeként jelenik meg. Megállapítottuk tehát, hogy a nanocső torzult trititanát szerkezettel rendelkezik.

A titanát nanocső termikus stabilitását nitrogénben hevített minták vizsgálatával tanulmányoztuk, a morfológiai változásokat TEM-el követtük. A titanát nanocsövek alakjukat egészen 500 °C-ig megőrzik és falszerkezetük is ép marad. Eredményeink szerint 600 °C-on a struktúra összeomlik, majd a csövek 700 °C-on $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -á kristályosodnak és egészen 800 °C-ig megtartják ezt a formát.

A NaOH oldattal szintetizált titanát nanocsövek kationcserére képesek. A nanocső Na^+ ionját alkáli- (Li^+ és Rb^+) és alkáliföldfém (Mg^{2+} , Ca^{2+} és Ba^{2+}) kationokra sikerült cserélnünk. Az eljárás során a szintetizált titanát nanocsövet a kiválasztott fém halogenidjének vizes oldatában kevertettük 24 órán keresztül szobahőmérsékleten, majd desztillált vízzel mostuk a csöveket.

Elsőként állítottunk elő titanát nanocsöveket koncentrált Na_2S oldattal. Ez a felismerés adta az alapot a CdS-dal módosított nanocsövek egy lépéses szintézisének kidolgozásához.

Kísérleti eredményeink alapján rámutattunk a lapfeltekeréses elmélet hiányosságaira és ellentmondásaira. Az elmélet igazolásaként megkíséreltük a köztitermékéből, azaz a $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -ből kiindulva direkt módon feltekerni a trititanát nanolapokat, de azok feltekeredés helyett csak szalagokká töredezték. Kérdés, hogy ugyanazt a szintéziskörülményt alkalmazva miért tudna egyik esetben feltekeredni a lap a másikban viszont nem? A titanát nanocső kialakulásának kezdeti lépéseit szándékoztuk megismerni a reakció első óráiban végzett HRTEM vizsgálat sorozattal. A felvételekből megtudtuk, hogy (i) a reakció kezdetén, 1 óra után apró tekervények, nanohurkok láthatók az anatóz kristályokon, és (ii) 3 óra elteltével a kristály felszínén teraszok alakulnak ki. Ezek alapján további kérdések merültek fel: Az anatóz részecskék felszíne miért töredezik és alakulnak ki rajta apró teraszok, ha a mechanizmus szerint rétegről rétegre hámozódnak le a csövek kialakulásához szükséges lapok? Mivel magyarázható a 10 nm-es nanohurkok megjelenése és miért nem láthatók a csövek kialakulásának befejeztével? Mindezek megválaszolására egy új lehetséges képződési mechanizmust javasoltunk, mely választ ad a felmerült kérdésekre és a kísérleti eredményekkel összeegyeztethető, alapja a nanohurok-gócokon bekövetkező irányított kristálynövekedés.

Két egyszerű kémiai módszert dolgoztunk ki az egyébként inaktív titanát nanocsövek fotokatalitikus aktivitásának növelésére. A fotoérzékenységet a titanát nanocső falára tapadó félvezető nanorészecskék segítségével értük el. A nanocső torzult trititanát falszerkezetének ioncsere pozícióiban lévő Cd^{2+} ionokból CdS nanorészecskék voltak növeszthetők. Ennek egyik módszere az ún. kétlépéses eljárás, melynek során a Cd^{2+} ioncserélt titanát nanocső vizes szuszpenziójába H_2S -t buborékkoltattunk szobahőmérsékleten. A másik eljárás

egylépéses, ekkor a CdS kialakulásához szükséges Cd^{2+} iont Cd-EDTA komplex segítségével juttattuk a szintéziskeverékbe. A minták fotokatalitikus aktivitását metilnarancs vizes oldatának bontásán keresztül teszteltük. A festékanyag koncentrációja elsőrendű exponenciális bomlásgörbe szerint csökkent az idő függvényében, azaz a fotooxidáció elsőrendű kinetika szerint ment végbe.

Platina nanorészecskékkel impregnált titanát nanocsöveket ciklohexén hidrogénezésének és dehidrogénezésének reakcióiban teszteltük. Az eredmények szerint érdekes tulajdonságokkal rendelkezik ez a típusú katalizátor.

A dolgozat betekintést nyújt a hidrotermális módszerrel szintetizált titanát nanocsövek előállításának és módosításának lehetőségeibe, valamint hozzájárul az anyagi minőségét és kialakulási mechanizmusát övező vita tisztázásához. A bemutatott módosítási eljárások alkalmasak más fotoaktív titanát nanocső rendszerek előállítására és jelentős előrelépést nyújthatnak új katalizátorok fejlesztésében is. Ioncserével és más fém ionok vagy szerves molekulák interkalálásával a kívánt alkalmazásnak megfelelően funkcionizált titanát nanostruktúrák állíthatók elő, ezért a bemutatott eredményekre alapozva érdemes lenne folytatni az alkalmazásfejlesztését.

7. SUMMARY

The synthesis and characterization of titanium oxide nanostructures have commanded considerable attention lately because of their numerous potential applications. Several synthetic paths leading to titanium oxide nanotubes have been discovered in the last decade. The alkali hydrothermal process stands out because it has the highest potential for industrial scale-up, since it is a cheap one-step reaction which requires neither expensive machinery nor special chemicals.

We presented a comprehensive experimental study on the effect of various synthesis parameters on alkali hydrothermal titanate nanotube formation. Factors varied were synthesis duration and temperature, concentration of NaOH solution and the type of the precursor titanium oxide material. In an optimal synthesis anatase TiO_2 mixed with 10 M NaOH can be converted into nanotubes with yields close to 100% in an autoclave kept at 130 °C for 24 hours. Titanate nanotubes were 8-10 nm wide and on average 90-100 nm long with 4-6 walls and exhibited a spiral cross-section with some exceptions, which had an onion-like structure or even an entangled multiple-spiral cross-section instead. We found that the average length of the nanotubes could be increased by mixing the synthesis autoclave intensively. The prepared samples were studied by TEM, HRTEM, SEM, powder X-ray diffraction as well as N_2 adsorption. Raman spectroscopy was developed into a monitoring tool not utilized in titanate nanotube chemistry before.

The exhaustive XRD and Raman spectroscopic characterization allowed made it possible to critically evaluate previous literature reports on nanotube composition. Our results supplied strong evidence against the hypothesis that the walls are made of anatase TiO_2 . The XRD profile and the Raman spectrum of the hydrothermally synthesized nanotubes differ characteristically from those of the anatase reference. Rather, they exhibit features resembling closely those of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. In fact, the nanotube spectrum can be considered as the envelope curve of the trititanate signal. Thus, we were able to verify that the tube walls have a distorted trititanate structure.

The thermal stability of the synthesized nanotubes was studied by heating them in flowing N_2 and changes in their morphology were monitored by TEM. The nanotube morphology is retained up to 500 °C and the wall structure of the tubes also remains intact.

The structure starts collapsing at 600 °C, the crystal structure turns into $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ at 700 °C and stays in this form even at 800 °C.

The nanotubes synthesized in NaOH readily take part in cation exchange reactions. We were able to exchange the Na^+ ions both by alkali (Li^+ and Rb^+) and by alkali earth (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}) cations by stirring the as-synthesized nanotubes in aqueous solution of the corresponding metal halide for 24 hours at room temperature and washing the product with deionised water afterwards.

We discovered that titanate nanotubes can be synthesized in concentrated Na_2S solutions. This finding led to the complex-assisted one-step synthesis of nanotubes decorated with CdS semiconductor quantum dots.

On the basis of an extensive analysis of our experimental data, we pointed out some major shortcomings of the currently accepted trititanate sheet roll-up nanotube formation mechanism. In an attempt to confirm this mechanism, we tried rolling trititanate nanosheets up directly from the $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ intermediate. The trititanate sheet blocks were cut into stripes but did not roll up into nanotubes. How could the same synthesis conditions applied to trititanate induce exfoliation in one case and not in another? A series of HRTEM images were taken after 1, 2 and 3 hours of reaction time in order to study the first steps of titanate nanotube formation in the original hydrothermal reaction. The two most peculiar features of these images are as follows: (i) Small curved objects (“nanoloops”) attached to the anatase crystallites appear as early as 1 h after the reaction is initiated, and (ii) after 3 h of reaction time, the crystal surfaces have broken up into small terraces. On the grounds of our results some further questions arose: Why are the particle surfaces cut up into small terraces instead of being peeled off layer by layer? How can we interpret the presence of the 10-nm-long nanoloops and why are they not observable after the conversion into nanotubes is complete? We suggested that a novel formation mechanism, namely oriented nanotube crystal growth from nanoloop seeds, can explain the experimental findings better than the ones proposed so far.

We devised two different simple wet chemical methods which can be used to bestow photocatalytic activity to otherwise inactive titanate nanotubes. The photosensitization appears to be originating from the strong coupling between the semiconductor nanoparticles and the titania support, which in turn is the consequence of the ion-exchangeable nature of the distorted trititanate wall structure. CdS particles grow from Cd^{2+} ions located within the nanotube walls in the ion-exchange positions. Our first method is a two-step process which involves bubbling H_2S through an aqueous suspension of Cd^{2+} -exchanged titanate nanotubes

at room temperature. The other method is the novel complex-assisted one-step synthesis of CdS-decorated titanate nanotubes. The key feature of the process is controlling the rate of CdS formation by introducing Cd^{2+} ions as a Cd-EDTA complex into the synthesis mixture. The photocatalytic activity of the samples was tested as their ability to decompose methyl orange in aqueous suspension in a slurry reactor under irradiation by mercury vapour lamp. Dye concentration decrease as a function of time could be fitted well with a first-order exponential decay curve indicating that the photooxidation follows first-order kinetics.

A catalyst prepared by the impregnation of titanate nanotubes with pre-prepared platinum nanoparticles was synthesized and tested in hydrogenation-dehydrogenation reactions of cyclohexene. The results showed that this type of catalyst exhibits interesting properties as compared to conventional catalysts.

This work offers a viewpoint for controllable synthesis of titanate nanotubes. It also contributes to clarify the current controversy on the structures and formation mechanism of hydrothermally synthesized titanate nanotubes. The suggested novel methods of nanoparticles deposition can readily be adapted for the synthesis of other photoactivated titanate nanotube systems as well. These synthesized nanostructured materials may be significant on developing new catalyst materials. Ion-exchange and intercalation of other metal ions and organic molecules may lead to functionalization of titanate nanostructures. Hence base on our results it will be well worth carry on investigation of future application of titanate nanotubes.

8. IRODALOMJEGYZÉK

- ¹ S. Iijima, *Nature* 354 **1991** 56
- ² R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, G. Hodes, *Nature* 360 **1992** 444
- ³ L. Xu, Y. Peng, Z. Meng, W. Yu, S. Zhang, X. Liu, Y. Qian, *Chem. Mater.* 15 **2003** 2675
- ⁴ C. N. R. Rao, M. Nath, *Dalton. Trans.* **2003** 1
- ⁵ S. Iijima, *Physica B* 323 **2002** 1
- ⁶ X. Y. Liu, M. S. Mo, X. Y. Chen, Y. T. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* 7 **2004** 257
- ⁷ Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Pálkó, D. Mönter, W. Reschetilowski, I. Kiricsi, *Chem. Mater.* 13 **2001** 345
- ⁸ G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 **2002** 2446
- ⁹ M. Nath, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.* **2001** 2236
- ¹⁰ Q. Lu, F. Gao, D. Zhao, *Nano. Lett.* 2 **2002** 725
- ¹¹ C. N. R. Rao, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Commun.* **1997** 1581
- ¹² B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, M. Nath, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* 10 **2000** 2115
- ¹³ H. J. Muhr, F. Krumeich, U. P. Schönholzer, F. Bieri, M. Niederberger, L. J. Gauckler, R. Nesper, *Adv. Mater.* 12 **2000** 231
- ¹⁴ M. Cao, C. Hu, Y. Wang, Y. Guo, C. Guo, E. Wang, *Chem. Commun.* **2003** 1884
- ¹⁵ J. Zhang, L. Sun, C. Liao, C. Yan, *Chem. Commun.* **2002** 262
- ¹⁶ H. Nakamura, Y. Matsui, *J. Am. Chem. Soc.* 117 **1995** 2651
- ¹⁷ F. S. Cai, G. Y. Zhang, J. Chen, X. L. Gou, H. K. Liu, S. X. Dou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 **2004** 4212
- ¹⁸ H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Gou, C. Tan, *Nanotechnology* 16 **2005** 741
- ¹⁹ C. Tang, Y. Bando, Z. Liu, D. Golberg, *Chem. Phys. Lett.* 376 **2003** 676
- ²⁰ Y. R. Hachohen, R. Popovitz-Biro, E. Grunbaum, Y. Prior, R. Tenne, *Adv. Mater.* 14 **2002** 1075
- ²¹ M. Wu, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* 5 **2002** 971
- ²² M. Remskar, *Adv. Mater.* 16 **2004** 1497
- ²³ P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* 375 **1995** 564
- ²⁴ M. Remskar, A. Mrzel, *Vacuum* 71 **2003** 177
- ²⁵ L. M. Viculis; J. J. Mack; R. B. Kaner, *Science* 299 **2003** 136
- ²⁶ T. T. Xu, J. G. Zheng, N. Wu, A. W. Nicholls, J. R. Roth, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, *Nano. Lett.* 4 **2004** 963
- ²⁷ X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He, Y. Qian, *Adv. Mater.* 13 **2001** 1278
- ²⁸ X. Liu, G. Qiu, Z. Wang, X. Li, *Nanotechnology* 16 **2005** 1400
- ²⁹ X. Wang, Y. Li, *Chem. Eur. J.* 9 **2003** 5627
- ³⁰ R. E. Schaak, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 12 **2000** 3427
- ³¹ G. B. Saupe, C. C. Waraksa, H. N. Kim, Y. J. Han, D. M. Kaschak, D. M. Skinner, T. E. Mallouk, *Chem. Mater.* 12 **2000** 1556
- ³² X. Chen, X. Sun, Y. Li, *Inorg. Chem.* 41 **2002** 4524
- ³³ X. Wang, Y. Li, *Chem. Lett.* 33 **2004** 48
- ³⁴ R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *J. Phys. Chem. B* 108 **2004** 2115
- ³⁵ S. Avivi, Y. Mastai, G. Hodes, A. Gedanken, *J. Am. Chem. Soc.* 121 **1999** 4196
- ³⁶ W. Zhang, X. Wen, S. Yang, Y. Berta, Z. L. Wang, *Adv. Mater.* 15 **2003** 822

- ³⁷ D. Kuang, Y. Fang, H. Liu, C. Frommen, D. Fenske, *J. Mater. Chem.* 13 **2003** 660
- ³⁸ Y. Li, X. Li, Z. X. Deng, B. Zhou, S. Fan, J. Wang, X. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.* 41 **2002** 333
- ³⁹ K. S. Pillai, F. Krumeich, H. J. Muhl, M. Niederberger, R. Nesper, *Solid. State. Ionics.* 141-142 **2001** 185
- ⁴⁰ M. Bognitzki, H. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* 12 **2000** 637
- ⁴¹ A. Formhals, *US Patent* 1 975 504, **1934**
- ⁴² J. Doshi, D. H. Reneker, *J. Electrostat.* 35 **1995** 151
- ⁴³ D. Li, Y. Xia, *Nano. Lett.* 4 **2004** 933
- ⁴⁴ M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schapter, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Adv. Mater.* 13 **2001** 70
- ⁴⁵ R. A. Caruso, J. H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* 13 **2001** 1577
- ⁴⁶ R. Dersch, M. Steinhart, U. Boudriot, A. Greiner, J. H. Wendorff, *Polym. Adv. Technol.* 16 **2005** 276
- ⁴⁷ P. Hoyer, *Langmuir* 12 **1996** 1411
- ⁴⁸ M. Zhang, Y. Bando, K. Wada, *J. Mater. Sci. Lett.* 20 **2001** 167
- ⁴⁹ B. B. Lakshmi, C. J. Patrissi, C. R. Martin, *Chem. Mater.* 9 **1997** 2544
- ⁵⁰ S. M. Liu, L. M. Gan, L. H. Liu, W. D. Zhang, H. C. Zeng, *Chem. Mater.* 14 **2002** 1391
- ⁵¹ H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima, *J. Mater. Chem.* 9 **1999** 2971
- ⁵² A. Michailowski, D. AlMawlawi, G. Cheng, M. Moskovits, *Chem. Phys. Lett.* 349 **2001** 1
- ⁵³ B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogl, L. Basumallick, C. N. R. Rao, *J. Mater. Res.* 12 **1997** 604
- ⁵⁴ J. Sun, L. Gao, Q. Zhang, *J. Mater. Sci. Lett.* 22 **2003** 339
- ⁵⁵ D. Yang, L. Qi, J. Ma, *Adv. Mater.* 14 **2002** 1543
- ⁵⁶ S. Kobayashi, K. Hanabusa, N. Hamasaki, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.* 12 **2000** 1523
- ⁵⁷ Y. Ono, K. Nakashima, M. Sano, Y. Kanekiyo, K. Inoue, J. Hojo, S. Shinkai, *Chem. Commun.* **1998** 1477
- ⁵⁸ J. H. Jung, H. Kobayashi, K. J. C. van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu, *Chem. Mater.* 14 **2002** 1445
- ⁵⁹ J. H. Jung, Y. Ono, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 2* **1999** 1289
- ⁶⁰ G. Gundiah, S. Mukhopadhyay, U. G. Tumkurkar, A. Govindaraj, U. Maitra, C. N. R. Rao, *J. Mater. Chem.* 13 **2003** 2118
- ⁶¹ T. Peng, A. Hasegawa, J. Qiu, K. Hirao, *Chem. Mater.* 15 **2003** 2011
- ⁶² D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* 16 **2001** 3331
- ⁶³ O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, C. A. Grimes, *Adv. Mater.* 15 **2003** 624
- ⁶⁴ G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* 18 **2003** 2588
- ⁶⁵ O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, C. A. Grimes, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* 18 **2003** 156
- ⁶⁶ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir* 14 **1998** 3160
- ⁶⁷ T. Kasuga, M. Hiramatsu, M. Hirano, A. Hoson, K. Oyamada, *J. Mater. Res.* 12 **1997** 607
- ⁶⁸ M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, T. Sano, K. Maeda, A. Annala, V. Kamppa, *J. Mol. Catal.* 277 **1994** 91
- ⁶⁹ T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Adv. Mater.* 11 **1999** 1307
- ⁷⁰ G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan, L.-M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 79 **2001** 3702
- ⁷¹ Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L. M. Peng, *Acta. Cryst. B* 58 **2002** 587
- ⁷² L. V. Azaroff, *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York **1968** 552

- ⁷³ B. D. Yao, Y. F. Chan, X. Y. Zhang, W. F. Zhang, Z. Y. Yang, N. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 82 **2003** 281
- ⁷⁴ W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, E. C. Dickey, *J. Mater. Res.* 19 **2004** 417
- ⁷⁵ Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun, Q. K. Xue, *Chem. Phys. Lett.* 365 **2002** 427
- ⁷⁶ S. Zhang, Q. Chen, L. M. Peng, *Phys. Rev. B* 71 **2005** 014104
- ⁷⁷ R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, *Chem. Phys. Lett.* 380 **2003** 577
- ⁷⁸ R. Ma, K. Fukuda, T. Sasaki, M. Osada, Y. Bando, *J. Phys. Chem. B* 109 **2005** 6210
- ⁷⁹ A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki, K. Nishio, H. Aritani, *J. Mater. Sci.* 39 **2004** 4239
- ⁸⁰ J. Hong, J. Cao, J. Sun, H. Li, H. Chen, M. Wang, *Chem. Phys. Lett.* 380 **2003** 366
- ⁸¹ J. Yang, Z. Jin, X. Wang, W. Li, J. Zhang, S. Zhang, X. Guo, Z. Zhang, *Dalton Trans* **2003** 3898
- ⁸² O. P. Ferreira, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, O. L. Alves, *J. Braz. Chem. Soc.* 17 **2006** 393
- ⁸³ Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Mater. Res.* 19 **2004** 982
- ⁸⁴ X. Sun, Y. Li, *Chem. Eur. J.* 9 **2003** 2229
- ⁸⁵ C. C. Tsai, H. Teng, *Chem. Mater.* 16 **2004** 4352
- ⁸⁶ D. S. Seo, J. K. Lee, H. Kim, *J. Cryst. Growth* 229 **2001** 428
- ⁸⁷ Q. Chen, W. Zhou, G. Du, L. M. Peng, *Adv. Mater.* 14 **2002** 1208
- ⁸⁸ M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang, Z. Zhang, *J. Mol. Catal. A* 217 **2004** 203
- ⁸⁹ D. V. Bavykin, J. M. Friedrich, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, *Chem. Mater.* 18 **2006** 1124
- ⁹⁰ Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, *Science* 291 **2001** 854
- ⁹¹ T. F. Xie, D. J. Wang, L. J. Zhu, C. Wang, T. J. Li, X. Q. Zhou, M. Wang, *J. Phys. Chem. B* 104 **2000** 8177
- ⁹² Y. Zhu, H. Li, Y. Kolytyn, Y. R. Hachon, A. Gedanken, *Chem. Commun.* **2001** 2616
- ⁹³ Y. F. Chen, C. Y. Lee, M. Y. Yeng, H. T. Chiu, *Mater. Chem. Phys.* 81 **2003** 39
- ⁹⁴ S. Zhang, L. M. Peng, Q. Chen, G. H. Du, G. Dawson, W. Z. Zhou, *Phys. Rev. Lett.* 91 **2003** 256103-1
- ⁹⁵ D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, F. C. Walsh, *J. Mater. Chem.* 14 **2004** 3370
- ⁹⁶ L. M. Viculis, J. J. Mack, R. B. Kaner, *Science* 299 **2003** 136
- ⁹⁷ D. Vollath, D. V. Szabó, *Acta Mater.* 48 **2000** 953
- ⁹⁸ A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* 95 **1995** 49
- ⁹⁹ A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* 1 **2000** 1
- ¹⁰⁰ D. A. Tryk, A. Fujishima, K. Honda, *Electrochim. Acta* 45 **2000** 2363
- ¹⁰¹ T. Kasuga, *Thin Solid Films* 496 **2006** 141
- ¹⁰² M. Grätzel, *Nature* 421 **2003** 586
- ¹⁰³ S. Ngamsinlapasathian, S. Sakulkaemaruehthai, S. Pavasupree, A. Kitiyanan, T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa, *J. Photochem. Photobiol. A* 164 **2004** 145
- ¹⁰⁴ D. S. Bhattachande, V. G. Pangarkar, A. A. C. M. Beenackers, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 **2001** 102
- ¹⁰⁵ J. C. Xu, M. Lu, X. Y. Guo, H. L. Li, *J. Mol. Catal. A* 226 **2005** 123
- ¹⁰⁶ H. Kisch, W. Macyk, *Chem. Phys. Chem.* 3 **2002** 399
- ¹⁰⁷ M. Hodos, E. Horváth, H. Haspel, Á. Kukovecz, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Chem. Phys. Lett.* 399 **2004** 512
- ¹⁰⁸ K. Tóth, E. R. Gyurcsányi, *Magyar Tudomány* 12 **2002** 1614
- ¹⁰⁹ O. K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, C. A. Grimes, *Sens. Actuators B* 93 **2003** 338

-
- ¹¹⁰ G. K. Mor, M. A. Carvalho, O. K. Varghese, M. V. Pishko, C. A. Grimes, *J. Mater. Res.* 19 **2004** 628
- ¹¹¹ A. Liu, M. Wei, I. Honma, H. Zhou, *Adv. Funct. Mater.* 16 **2006** 371
- ¹¹² R. M. Wightman, L. I. May, A. C. Michael, *Anal. Chem.* 60 **1988** 769A
- ¹¹³ S. Kubota, K. Johkura, K. Asanuma, Y. Okouchi, N. Ogiwara, K. Sasaki, T. Kasuga, *J. Mater. Sci.-Mater. in Med.* 15 **2004** 1031
- ¹¹⁴ J. Li, Z. Tang, Z. Zhang, *Electrochem. Commun.* 7 **2005** 62
- ¹¹⁵ J. Li, Z. Tang, Z. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* 418 **2006** 506
- ¹¹⁶ L. Kavan, M. Kalbac, M. Zúkalová, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, M. Graetzel, *Chem. Mater.* 16 **2004** 477
- ¹¹⁷ M. Völz, M. Armand, W. Gorecki, M. L. Saboungi, *Chem. Mater.* 17 **2005** 2028
- ¹¹⁸ S. Andersson, A. D. Wadsley, *Acta Cryst.* 14 **1961** 1245
- ¹¹⁹ C. C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* 11 **1999** 3113
- ¹²⁰ P. Sipos, P. M. May, G. T. Hefter, *Analyst* 125 **2000** 955
- ¹²¹ J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 **1987** 3639
- ¹²² U. Balachandran, N. G. Eror, *J. Solid State Chem.* 42 **1982** 276
- ¹²³ W. Li, C. Ni, H. Lin, C. P. Huang, S. Ismat Shah, *J. Appl. Phys.* 96 **2004** 6663
- ¹²⁴ T. Sasaki, M. Watanabe, Y. Michiue, Y. Komatsu, F. Izumi, S. Takenouchi, *Chem. Mater.* 7 **1995** 1001
- ¹²⁵ A. E. Martell, R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Plenum Press, New York, **1976**
- ¹²⁶ A. I. Vogel, *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, New York, 7th edn., **1996**, 365
- ¹²⁷ T. Sugimoto, G. E. Dirige, A. Muramatsu, *J. Colloid. Interf. Sci.* 182 **1996** 444
- ¹²⁸ C. Ehrendorfer, A. Karpfen, P. Bauerle, H. Neugebauer, A. Neckel, *J. Mol. Struct.* 298 **1993** 65
- ¹²⁹ A. P. J. Stampfl, R. Martin, P. Gartner, A. M. Bradshaw, *Phys. Rev. B* 51 **1995** 10197
- ¹³⁰ G. Varsányi, *Vibrational spectra of benzene derivatives*, Academic Press, New York **1969**