TiO_2 -C kompozitok szerkezetének és fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata

VAJDA KRISZTINA

Doktori (Ph. D.) értekezés tézisei

Témavezető:

Dr. Pap Zsolt

Tudományos munkatárs

Környezettudományi Doktori Iskola

Szegedi Tudományegyetem

Környezettudományi és Műszaki Intézet

2016

1. Bevezető

Korunk kutatóinak nagy kihívást jelentő feladata, hogy hatékony és fenntartható módszereket dolgozzanak ki az egyre növekvő mértékű károsanyag kibocsátás csökkentésére, a környezet további szennyezése nélkül. Az egyik gyakran alkalmazott módszer az AOP (advanced oxidation processes – nagyhatékonyságú oxidációs eljárások), amely nagyreaktivitású gyökök segítségével alakítja át a szennyezőanyagokat. Ezeken a módszereken belül sokak által kutatott alternatíva a heterogén fotokatalízis. Ennek során a fénysugárzás hatására, az alkalmazott félvezetőben töltéshordozók keletkeznek (h^+/e^-), amelyek a velük érintkező közegben oxidáló gyökök keletkezését idézik elő, amelyek által történik a különböző anyagok ártalmatlanítása.

Az utóbbi évtizedek egyik széleskörűen vizsgált félvezető anyaga a titán-dioxid [1], amelyet nemcsak víz- és levegőtisztításra, hanem pl. baktériumok ártalmatlanítására is hatékonynak találtak. Egyik hátránya, hogy a napsugárzásnak csak egy része (UV) képes a TiO_2-ot gerjeszteni, másik, hogy a keletkező töltéshordozók rekombinációja beavatkozás nélkül igen gyors. A folyamat során keletkező töltések élettartamát növelhetjük, ha egy másik félvezető vagy vezető anyag segítségével elvezetjük a keletkező elektronokat, így növelve a fotokatalizátor hatékonyságát [2]. Erre jelenthet megoldást korunk szintén nagy jelentőségű anyaga, a szén nanocső (**C**arbon **N**ano**t**ube: CNT), amelyet kompozitokban (TiO_2-CNT) alkalmazva a TiO_2 fotokatalitikus tulajdonságát javíthatja. Más szénfajtákkal, pl. aktív szénnel, grafittal és szén-aerogéllel is kombinálható a TiO_2, ezeket az anyagokat titán-„C” hibrideknek is hívják [3].

A TiO_2 fotokatalizátor hatékonyságának növelése úgy is megvalósítható, ha emeljük az aktívabb kristályoldalak arányát a kristályban [4]. Lehetőség van a kristály alakjának oly módon történő szabályozására, hogy a kristályoldalra specifikusan adszorbeálódó anyagot használunk, amely adott kristályoldalt stabilizál annak növekedése során [5]. Mások [6] kísérleteik során TiO_2 nanolapokat állítottak elő, amely során HF-ot használtak a TiO_2 szerkezetét befolyásoló reagensként.

A különböző oldalak meghatározott aránya pozitív hatású a fotogenerált elektronok és lyukak elkülönülésének tekintetében, azaz lehetővé teszi a töltések térbeli szeparációját az anatáz TiO_2-nál, amelynél bizonyos morfológia esetén {001}-es oldal oxidáló, az {100} és {101}-es pedig redukáló tulajdonságú [7-8].

2. Célkitűzések

Jelen munkám célja többféle kompozit-előállítási paraméter hatásának felmérése a kialakuló TiO_2 fotokatalizátorok tulajdonságaira.

1., Kutatómunkám egyik részében behatóbban tanulmányozom a fizikai keveréssel (ultrahangozással) előállított TiO_2-szén nanocső kompozit jellemzőit. Ezen belül vizsgálom:

a., melyik alapkatalizátor (TiO_2) hatását javítja a szén nanocsővel való kombináció

b., a szén nanocső típusának illetve mennyiségének hatását a TiO_2-dal való kompozitban

c., az ultrahangozás körülményeinek hatását a kialakuló kompozit tulajdonságaira.

2., Másrészt vizsgálni kívántam olyan TiO_2-CNT kompozitokat, amelyeket hidrotermális eljárással állítottam elő, esetükben a nanocső kristályosítási gócként volt jelen. Ezen módszerrel több tényezőt vizsgáltam:

a., a hidrotermális kezelési idő hatását a keletkező kristályok morfológiájára, és fotokatalitikus tulajdonságaira

b., a kristály alakját irányító HF szerepét a kristályosítási folyamatban és

c., az utólagos hőkezelés hatását a TiO_2-CNT kompozitokra.

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

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

3. Kísérleti módszerek, eljárások

A kompozitok kalcinálását *Thermolyne 21100* márkájú csőkemencében végeztem (fűtőtest hossza: 38 cm, külső átmérője: 5,5 cm, benne levő kvarc cső hossza: 64 cm, belső átmérője: 4 cm).

A *röntgendiffraktogramokat* (XRD) egy „*Rigaku Miniflex II”* típusú diffraktométeren rögzítettem $20° \leq 2\theta° \leq 40°$ szögtartomány között ($\lambda_{Cu\ K\alpha}$ = 0,15406 nm, 30 kV, 15 mA).

A porminták UV-Vis spektrumait egy *ILV-724* integrációs egységgel felszerelt *JASCO-V650* spektrofotométerrel határoztam meg. A tiltott-sáv értékeket a Kubelka Munk-féle megközelítéssel számoltam ki [9].

Raman spektroszkópiát használtunk adott esetekben az amorf TiO_2 jelenlétének ellenőrzésére, amelyet egy *FRA 106 Raman* modullal felszerelt *Bruker Equinox 55 spektrométerrel* végeztünk, *Nd-YAG lézert* alkalmazva (λ = 1064 nm).

Termoanalitikai méréseket (TG-DTA) egy *SETARAM LABSYS 1600* típusú készüléken végeztük, felfűtési sebessége 5 °C·perc^{-1}, illetve referenciaként MgO-ot használtunk.

A kompozitok felületét egy *Hitachi S-4700 Type II* típusú *pásztázó elektronmikroszkóp*pal (SEM) tanulmányoztuk. A minták egy részét a SZTE ÁOK Pathológiai Intézetében lévő *Phillips CM 10* típusú *transzmissziós elektronmikroszkóppal* (TEM); másik részét az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken lévő *FEI Technai G2 20 X-TWIN*, készülékkel vizsgáltuk. A HR-TEM mérések egy *JEM ARM 200F TEM* készülékkel történtek elektrondiffrakciós üzemmódban.

A katalizátor felületének vizsgálatához *röntgen fotoelektron spektroszkópiát* (XPS) alkalmaztunk, amelyet egy *Specs Phoibos 150 MCD 9* spektroszkóppal végeztük, amely monokromatikus Al Kα sugárforrást tartalmazott (*hν*=1253,6 eV; 14 kV; 20 mA).

A kompozitok fotokatalitikus hatékonyságának meghatározásakor a modellszennyezőt egy 15 férőhelyes mágneses keverő és a felette levő, UV-fényt biztosító rendszer (3 db. LighTech 40 W fénycső: λ_{max}≈365 nm) segítségével vizsgáltam. További vizsgálatokat egy külön fotoreaktor segítségével végeztem: 100 mL-es, dupla falú üveg reaktort 6 db. „*Vilber-Lourmat T-6L UV-A”* típusú 6 W-os lámpával világítottam meg (λ_{max}=365 nm).

A fenol bomlásának követésére *Agilent 1100* folyadékkromatográfot használtam, *Licrospher RP-18* oszlopon történt az elválasztás.

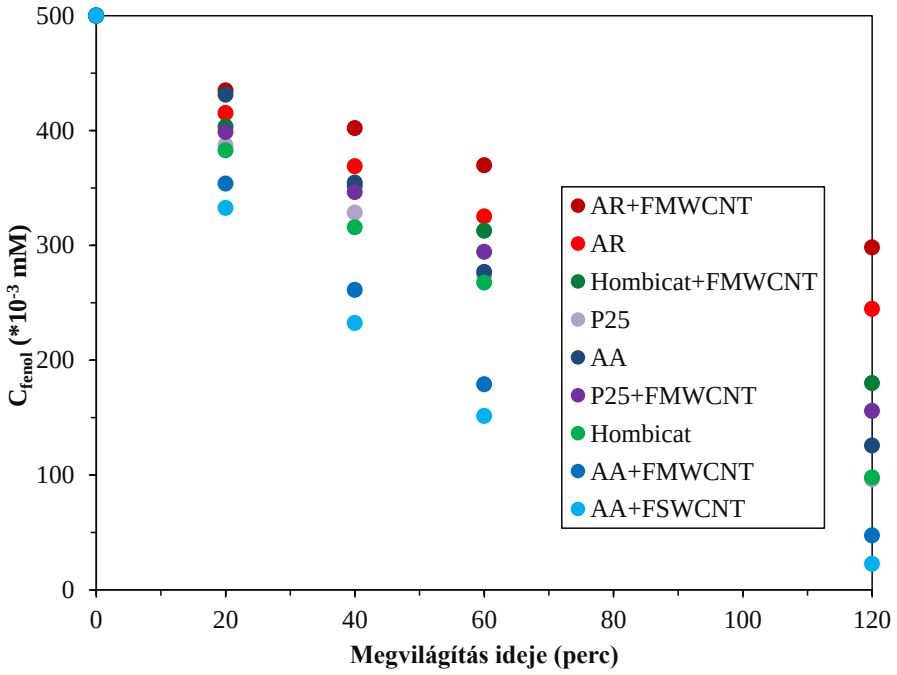
A modellszennyezők bomlásának követésére használt másik eljárás az UV-Vis fényabszorpciós spektrumok felvétele volt *Agilent 8453* diódasoros spektrofotométerrel.

4. Tézisek

T1. Az ultrahangozással (UHI.) előállított TiO_2-CNT kompozitok közül az Aldrich anatázzal előállított bizonyult hatásosabbnak, mint az alapkatalizátor (TiO_2), illetve az egyfalú szén nanocső hatékonyabb kompozitalkotónak bizonyult, mint a többfalú szén nanocső.

Első lépésként a különböző TiO_2-ok, mint kompozitalkotók hatását vizsgáltam. Egy kivétellel az összes TiO_2 esetén a kompozit kevésbé volt hatásos fenol átalakítására, mint az eredeti TiO_2. Ez a kivétel az Aldrich anatáz volt, amely esetében kifejezetten hatékonyabbnak bizonyult a szén nanocsővel alkotott kompozitja. Megállapítást nyert, hogy a viszonylag nagyméretű, kis fajlagos felületű anatáz-CNT kompozit esetén lett hatásosabb a CNT-vel való érintkezés, az összes többi alapkatalizátor aktivitásán rontott a szén nanocső jelenléte, ebben az

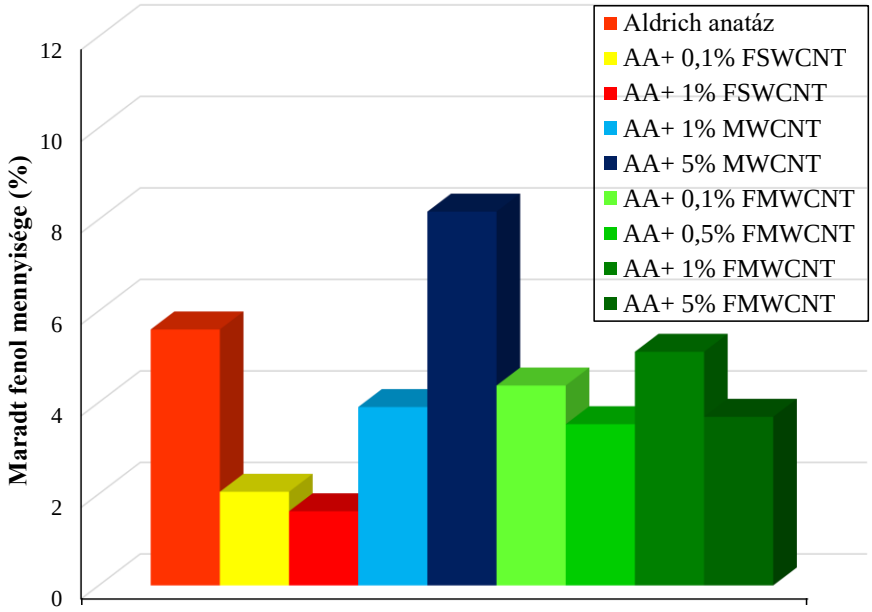
esetben tehát megvalósult a két anyag szinergizmusa. Az eredmények tükrében kijelenthetjük: meghatározó, hogy milyen TiO_2-dal hozzuk érintkezésbe a szén nanocsövet (1. ábra). (*Phys. Status Solidi B 248, No. 11 (2011) 2496-2499*)



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

T2. Az 1 % FMWCNT tartalom a legmegfelelőbb a kiemelkedő fotokatalitikus aktivitás elérése érdekében.

Tanulmányoztam a különböző arányú (0,1-10 tömeg %) nanocső-tartalmú kompozitok fenol-átalakító képességét. A kísérletek szerint fenol esetén leghatékonyabb kompozit Aldrich anatáz és 1 % funkcionalizált egyfalú szén nanocső felhasználásával készült (pirossal jelölt oszlop). Meg kell jegyezzük azonban, hogy gazdaságosabb 0,1 % nanocsövet tartalmazó kompozitot használni, mert ennek hatékonysága nagyon hasonló az 1 %-ot tartalmazó kompozitéhoz (citromsárgával jelölt oszlop) (2. ábra) és a nanocső ára miatt olcsóbb, ha kevesebbet használunk (pl. 1 g nanocső$_{SWCNT}$ ≈ 287700 Ft, 2g nanocső$_{MWCNT}$ ≈ 30600 Ft). (*Phys. Status Solidi B 248, No. 11 (2011) 2496-2499*)

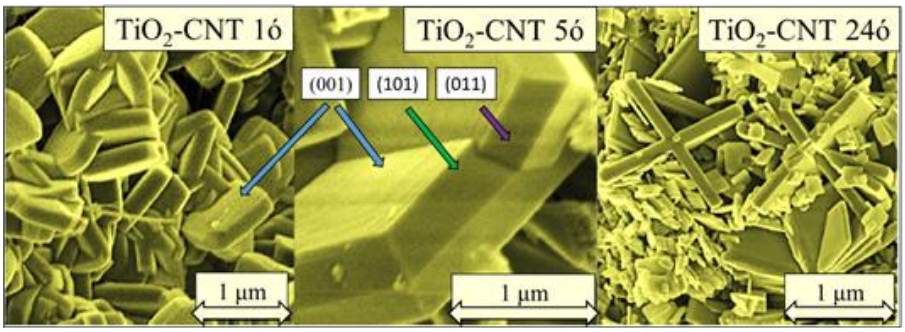


2. ábra, Funkcionalizált illetve nem-funkcionalizált szén nanocső - AA kompozit hatékonysága fenol átalakítása esetén

T3. A hidrotermális kezelési idő változtatása jelentősen befolyásolja a keletkező TiO_2 kristályok morfológiáját szén nanocső jelenlétében, így különböző alakú anatáz részecskéket kapunk.

Különböző hidrotermális kezelési időket választottunk, hogy a kristályok kialakulását így tanulmányozzuk. Az 1 órán át tartó kezelés egységes alakú kristályokat eredményezett, bár kevés keletkezett. Az élek lekerekítettek, csak a {001} kristályoldal volt nagy kiterjedésű, amíg más oldalak kevésbé. Az 5 órán keresztül tartó hidrotermális kristályosítással kapott katalizátor részecskéknél már határozott élek láthatók, {101}-es oldalak is megjelentek. A 24 óráig tartó hidrotermális kezelés esetében a kapott kristályok élei ugyancsak megfigyelhetők, a kristályok mérete viszont igen széles tartományban változik (100 nm - 1,5 μm), illetve számos esetben láthatók ikerkristályok, összenövések. A röntgendiffraktogramok alapján mindegyik katalizátor anatáz kristályfázisú lett (3. ábra).

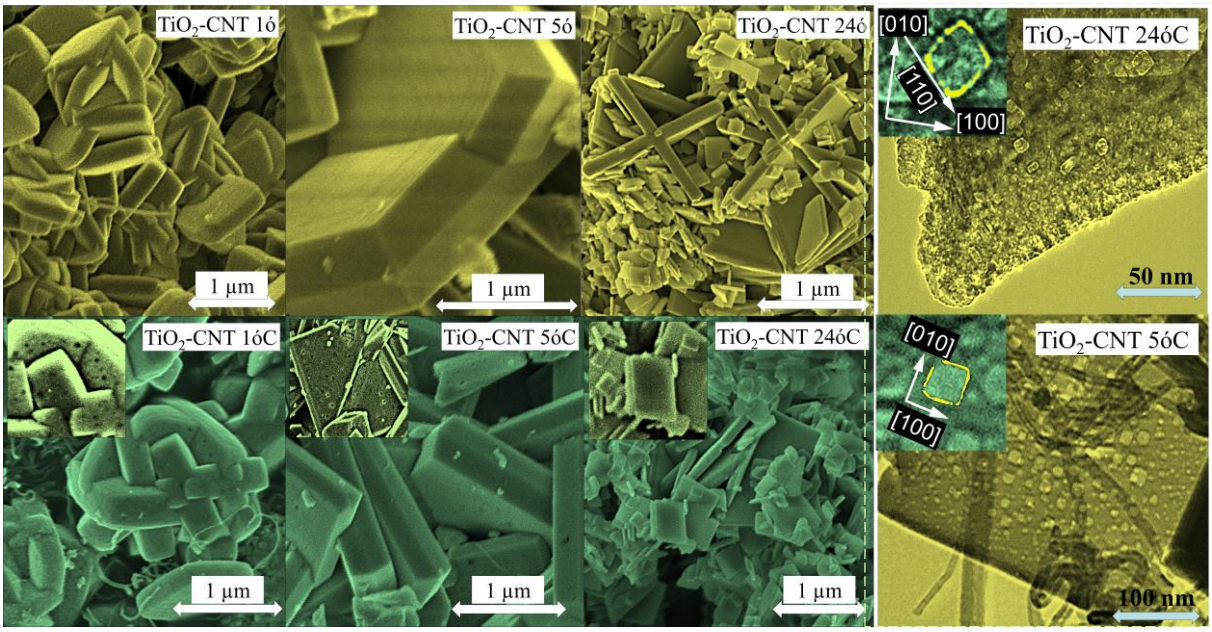
(*Nanoscale 7 (2015) 5776-5786*)



3. ábra, A szén nanocsövön kivált TiO_2 pásztázó elektronmikroszkópos felvétele

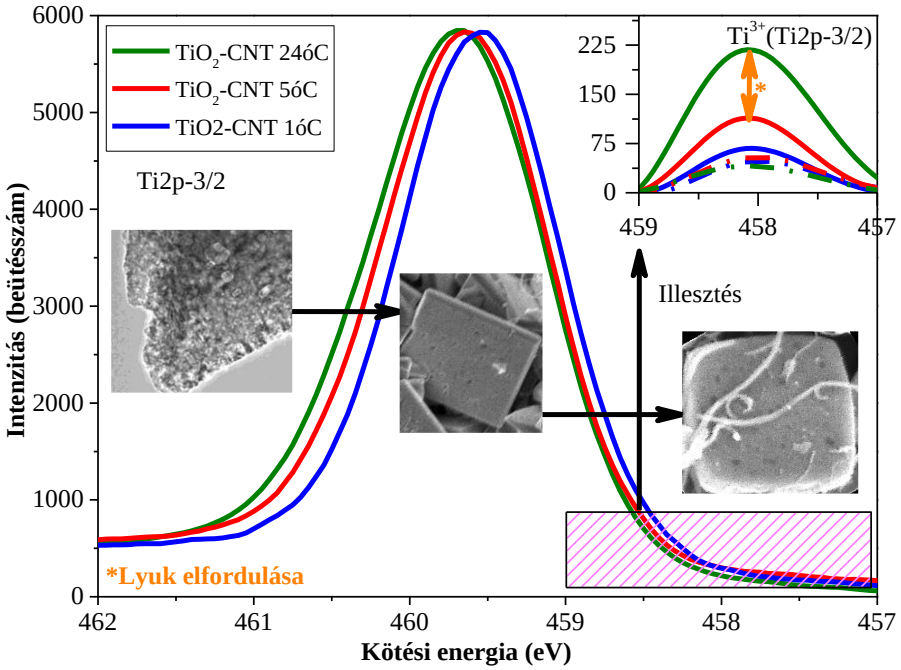
T4. A kalcinálás során, átkristályosodás következtében keletkező úgynevezett lyukak belsejében a Ti^{3+} mennyisége növekszik és evvel együtt a TiO_2-CNT kompozitok fenol-átalakító hatásfoka is emelkedik.

A kalcinálás hatását vizsgálva az 1 és 5 órás hidrotermális kezelés után kalcinált minták (TiO_2-CNT 1óC illetve 5óC) esetén érdekes másodlagos szerkezeti elemeket: üregeket figyeltünk meg. A 24 órán át kristályosított esetben (TiO_2-CNT 24óC) viszont ezeket nem tapasztaltuk. Transzmissziós elektronmikroszkóppal tanulmányozva az üregek már láthatóak voltak a kristálylapok belsejében.



4. ábra, A lyukak SEM és TEM felvételei és orientációjuk meghatározása

Megfigyeléseink szerint az 1ó és 5ó jelű kalcinált minta esetében a lyukak alakja a kristálylap alakját követi, a 24ó kalcinált mintánál a lyukat más kristályoldalak határolják (4. ábra). A TiO_2-CNT 1óC és 5óC jelű minta esetében a lyukak párhuzamosak voltak a {010} és a {100} Miller indexű kristályoldallal. Az TiO_2-CNT 24óC minta esetén „elfordulás" tapasztalható, így az abban található lyukak orientációja az {110} Miller indexű kristályoldallal megegyező. Ez annak a jele, hogy a keletkező TiO_2 részecskékben a kristályosítási idő előrehaladtával vélhetően egy stabilizációs folyamat, átkristályosodás megy végbe.



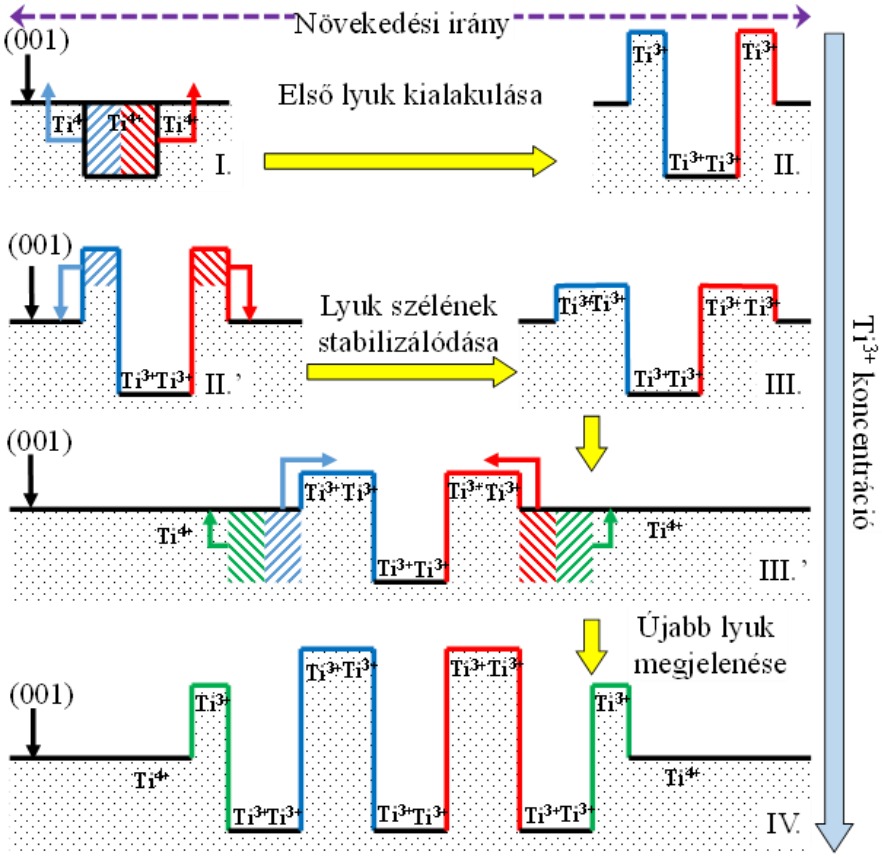
5. ábra, A TiO_2-CNT 1óC, 5óC, 24óC minták XPS-spektruma

A nem kalcinált minták Ti $2p^{3/2}$ spektrumát vizsgálva (5. ábra) megállapítottuk, hogy a Ti^{3+} tartalmuk kicsi (0,35 %) és nem változott jelentősen a hidrotermális kezelési idő növekedésével. A kalcinált minták vizsgálatakor azonban a +3-as oxidációs állapotú Ti atomok számának növekedését mértük. A TiO_2-CNT 24óC jelű mintánál, amelynél a „lyukak elfordulását" tapasztaltuk, a Ti^{3+} mennyiségére az előbbi értékek közel kétszeresét, azaz 1,1 %-ot mértünk. Mivel csak a kalcinált minták esetén tapasztaltunk növekedést a Ti^{3+} mennyiségében, ez arra utal, hogy a Ti^{3+} koncentráció a lyukak jelenlétével van összefüggésben, valamint a koncentrációjuk drasztikus növekedése a 24 óráig hidrotermálisan kezelt mintánál a „lyukak" elfordulásával van kapcsolatban. Az átalakulás mechanizmusa feltételezésünk szerint három lépésből áll (I. -III.), amelyeket sematikusan ábrázoltam a 6. ábrán.

a.) Első lyukak megjelenése (I.→II.)

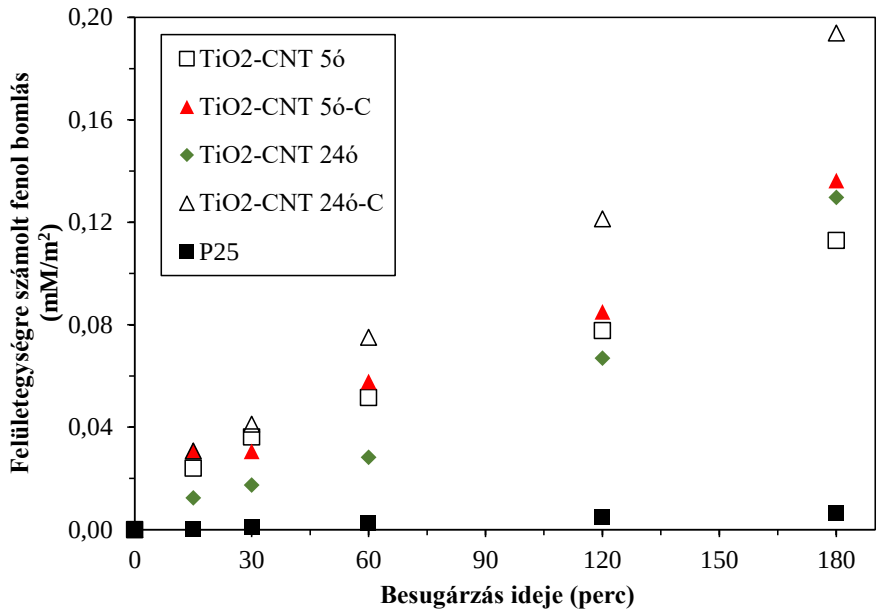
b.) Lyukszélek stabilizációja (II'.→III.)

c.) Lyukak sokszorozódása (III'.→IV.)



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

Ezek a lépések egy átkristályosodási folyamatként foghatók fel, amely során az új élek/sarkok kialakulásakor a rácsban hibák jelenhetnek meg, amely egyezik az XPS által kimutatott Ti^{3+} koncentrációval. Az egyetlen szerkezeti különbség a két minta között tehát a lyukak irányában van, ami azt mutatja, hogy a lyukak új helyzete okozta az aktivitásbeli különbséget. A lyukak megjelenésével együtt a Ti^{3+} mennyiségének növekedését is tapasztaltuk, míg a lyukak „elfordulása" utáni mintánál ez az érték megkétszereződött. Ez igen „hasznos", mert a Ti^{3+} centrum reagálni tud az oldatban levő oldott O_2-nel (amely a kísérleteink során szintén jelen volt) és reaktív gyökök kialakulásához vezet [10], így növelve a fotokatalitikus hatékonyságot. A hidrotermális kezelési idő és a kalcinálás hatását tanulmányoztuk a különböző (5, 24 óra) kristályosítási idő alatt keletkezett TiO_2 részecskéknél fenol átalakítása során, UV-megvilágítás hatására (7. ábra).



7. ábra, Fenol átalakítása TiO_2-CNT 5, 24ó mintákkal és kalcinált változataikkal

1. táblázat, Az 1, 5, 24 órás TiO_2-CNT minták és kalcinált változatuk összehasonlítása

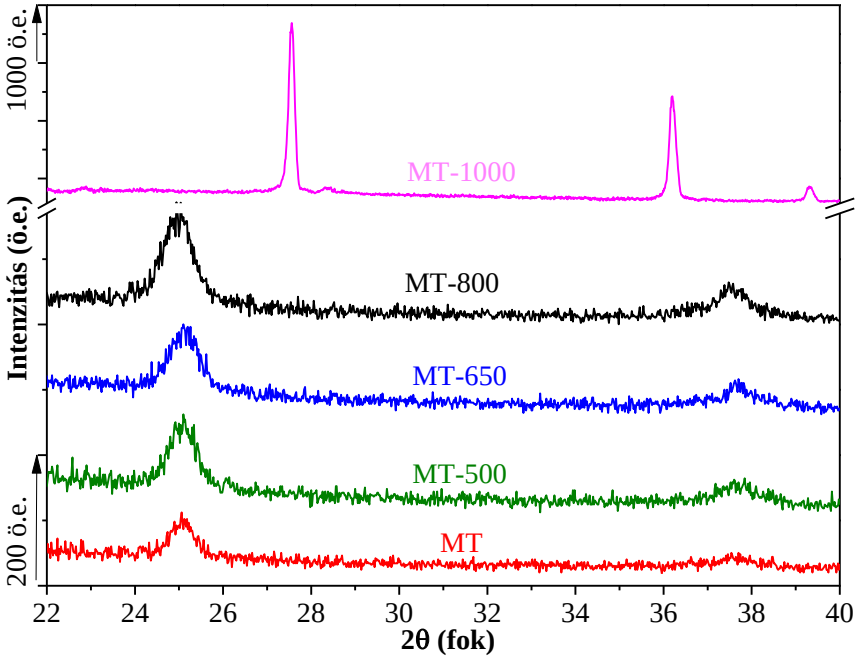
Minta neve	Lyuk	C (tömeg %)	Fajlagos felületre normalizált fotokatalitikus aktivitás ($mM \cdot min^{-1} \cdot m^{-2}) \cdot 10^{-4}$	Fajlagos felület ($m^2 g^{-1}$) becsült érték*
P25	-	0	0,41	49,10
TiO_2-CNT 1ó	-	>50	-	-
TiO_2-CNT 5ó	-	2	5,81	0,57*
TiO_2-CNT 24ó	-	2	6,16	0,49*
TiO_2-CNT 1óC	van	>50	-	-
TiO_2-CNT 5óC	van	2	9,27	0,52*
TiO_2-CNT 24óC	van	2	13,66	0,45*

A kísérleti eredmények szerint a kalcinálás utáni minták esetében, a lyukak megjelenésével a részecskék aktivitása jelentősen megnőtt ($5,81 \cdot 10^{-4}$ -ről $9,27 \cdot 10^{-4}$ $mM \cdot perc^{-1} \cdot m^{-2}$ értékre, illetve $6,16 \cdot 10^{-4}$-ről $13,66 \cdot 10^{-4}$ $mM \cdot perc^{-1} \cdot m^{-2}$-re), amint az az 1. táblázatban is látható. (*Nanoscale 7 (2015) 5776-5786*).

Lényeges megjegyeznünk, hogy az itt kapott értékek kiugróan magasabbak, mint a kereskedelmi forgalomban kapható TiO_2 P25 katalizátoré (ugyancsak fajlagos felületre vonatkoztatva), azaz közel 30-szoros növekedést tapasztaltunk ehhez képest. Továbbá, ha összehasonlítjuk a TiO_2-CNT 24óC és TiO_2-CNT 5óC jelű mintákat, akkor láthatjuk, hogy az előbbi 32 %-kal aktívabb a fenol UV fény alatti fotokatalitikus átalakításában.
Az aktivitási trend kialakulására tehát a fő morfológiai jellemzők hatással vannak, azaz a {001}-es Miller indexű lapok túlsúlya, a keletkező és „irányt váltó" lyukak jelenléte és az ezzel együttjáró Ti^{3+} növekvő mennyisége.

T5. Az egyedi, nagyméretű kristályok esetében a rendelkezésre álló felület hatékony, de kisebb méretű, míg a hierarchikus felépítésű TiO_2 esetében a felület nagy, viszont kevésbé hatékony.

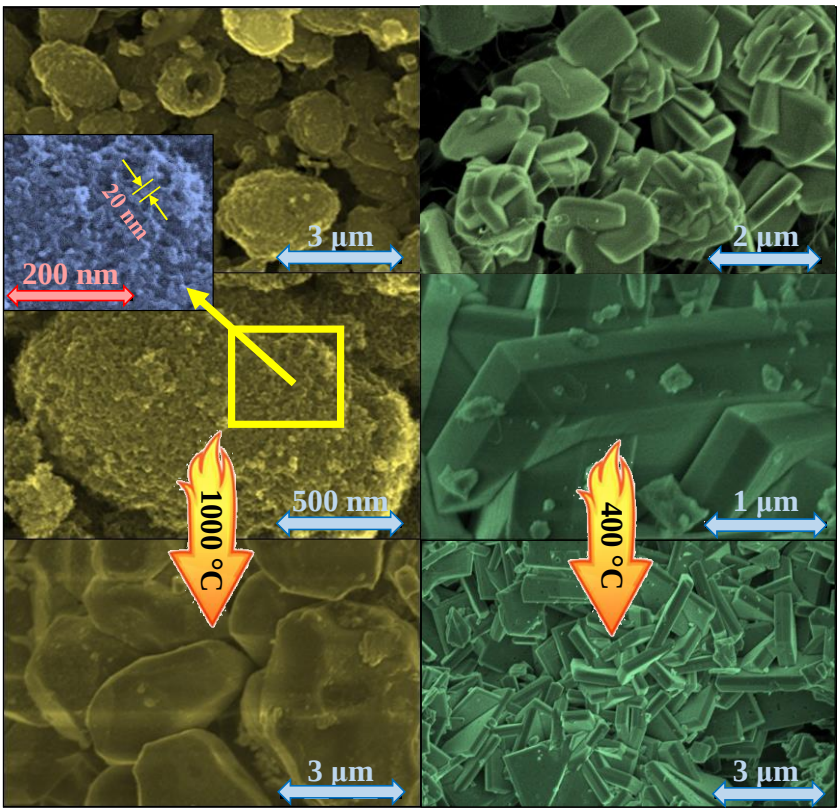
TiO_2 agglomerátumok és egyedi kristályok[1] összehasonlítása végett a mintákat több hőmérsékleten kalcináltuk a nagyobb kristályossági fok eléréséért, amely a jobb fotokatalitikus aktivitással van kapcsolatban. A $TiCl_4$-ból előállított és kalcinált katalizátorok röntgen diffraktogramjai alapján megállapítottuk, hogy a 800 °C-ig kalcináltak kizárólag anatáz kristályfázist tartalmaznak.



8. ábra, A TiO_2 tojások porröntgen diffraktogramjai

[1] Az egykristály (tökéletes): definíciószerűen rácshibáktól, diszlokációktól mentes, folytonos rácsszerkezetű kristály, amely következésképpen nem vesz részt reakcióban. A dolgozatban ezért a mintáimat egyedi kristályoknak nevezem, hangsúlyozva, hogy nem egykristályt hasonlítok össze az agglomerátumokkal.

A kalcinálási hőmérséklet növelése a kristályok méretének fokozatos növekedésével járt, amíg az anatáz nem rutilizálódott (1000 °C) (8. ábra). Kizárólag a diffraktogramok elemzésével nem tudtuk eldönteni, hogy a kristályok alakját változtattuk-e, vagy együtt egyfajta másodlagos szerkezetet alakítanak ki. Ezt eldöntendő pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkóppal is megvizsgáltuk a mintákat, amelyen látható, hogy a tojás alakú mintánál agglomerátumokról van szó (9. ábra).

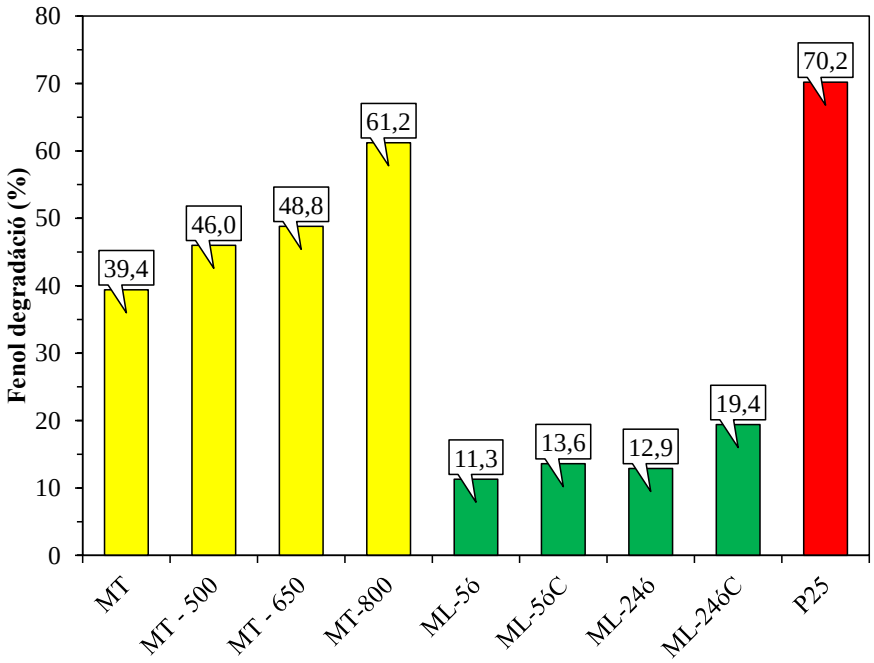


9. ábra, Pásztázó elektronmikroszkópos felvétel a tojás alakú kalcinált TiO_2-ról (sárga) és a "lapos" TiO_2 mintáról (zöld)

A fotokatalitikus hatékonyság vizsgálatakor kétféle megfontolás mentén indulhatunk el: a klasszikus megközelítés alapján a katalizátor tömegére vonatkoztatjuk a kinetikai paramétereket (bomlási sebesség), vagy ha a katalizátor fajlagos felületére (a megvilágított felületet) vonatkoztatjuk az átalakított anyag mennyiségét. Az iparban általánosan bevett a tömegre vonatkoztatott érték (alkalmazása egyszerűbb, illetve a vegyszer- árak általában tömegre vonatkoztatottak), annak ellenére, hogy a katalizátorok hatékonysága a felületen lejátszódó folyamatoktól függ. Ugyanakkor, mivel a katalitikus folyamatokat a felszín anyagi minősége, mérete határozza meg, ezért a fenol átalakításának sebességét a felületre vonatkoztattuk (normalizáltuk).

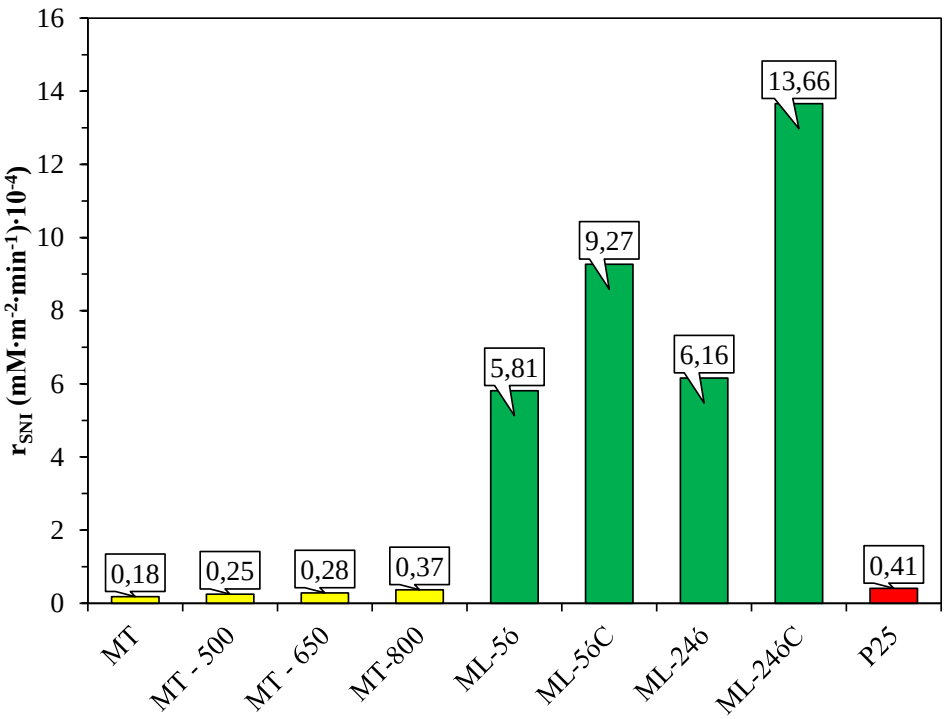
A tojás alakú és a mikrolapos minták esetében is a TiO_2 részecskék fotokatalitikus aktivitását fenol átalakításával vizsgáltuk UV fény besugárzással, P25 TiO_2-ot használva referenciakatalizátorként (jelölés: MT (mikrotojások) X (a kalcinálás hőmérséklete); ML (mikrolapok) Y (az előállítás ideje) (10. ábra).

A tojás alakú mintáknál a kalcinálási hőmérséklet növelésével a fotokatalitikus aktivitás növekedését figyeltük meg. A fenol átalakulása a tojás alakú minták esetén 39,4 % (MT jelű minták) - 61,2 % között változott. Az 1000 °C-on kalcinált minta, amely rutilizálódott, inaktívnak bizonyult, nagy részecskemérete és az anatáz fázis hiánya miatt.



10. ábra, Fenol átalakulása a mikrotojás (MT) és a mikrolapos (ML) minták esetén

Habár a különbség a kétféle bomlási hatékonyság között szignifikáns, a MT-800 és P25 minták hatékonysága összemérhető volt (a kezdeti sebességre vonatkozóan). Ebből következően a felületre számolt fenol-átalakítási hatékonyságot határoztam meg, amelyek aktivitása fordított sorrendű volt a tojás alakú minták esetében. A felületre vonatkoztatott sebességállandók rendkívül alacsonyak voltak, az értékük $0{,}18 \cdot 10^{-4}$ - $0{,}37 \cdot 10^{-4}$ mM m^{-2} $perc^{-1}$ között változott. Ezek kisebbek voltak a P25 TiO_2-nál, mely $0{,}41 \cdot 10^{-4}$ mM m^{-2} $perc^{-1}$ (11. ábra).



11. ábra, Felületre vonatkoztatott fenol átalakulási sebesség a mikrotojás (MT) és a mikrolapos (ML) minták esetén

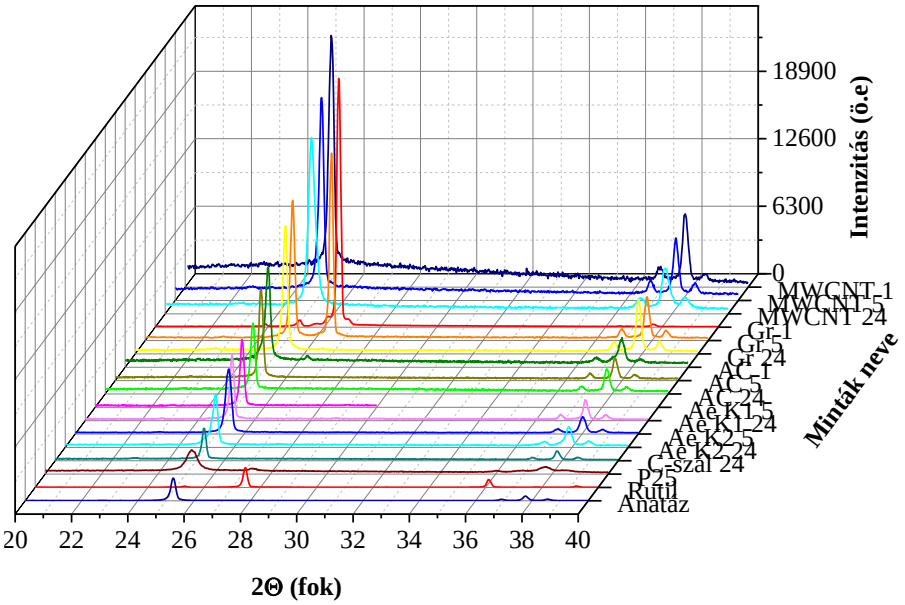
A TiO_2-lapok (ML) esetében a hidrotermális kristályosítási idő növelésével és az azt követő (400° C-on történő) kalcinálással együtt járt a kristályossági fok növekedése is. A fotokatalitikus reakciók eredményeinek kiértékelése során megállapítottam, hogy a kristályosítási idő növelésével illetve a kalcinálással kapott minták mindegyikénél megnőtt a fenol átalakításának hatékonysága, ami különösen az ML-jelzésű minták esetén szembetűnő (5,81-ről 9,27 mM perc^{-1}m^{-2}-re és 6,16-ról 13,66 mM perc^{-1} m^{-2}-re) (11. ábra).

Az eredmények azt mutatják, hogy az anatáz ML-jelű minták hatékonyabbak lehetnek a P25-tel, vagy a hierarchikus felépítésű (tojás alakú) mintákkal összehasonlítva.
(*Ceramics International 42 (2016) 3077-3087*)

T6. A különböző széntípusok, mint kristályosító promóterek eltérően hatnak a keletkező TiO_2 részecskék alakjára, morfológiai tulajdonságaira és fotokatalitikus aktivitására.

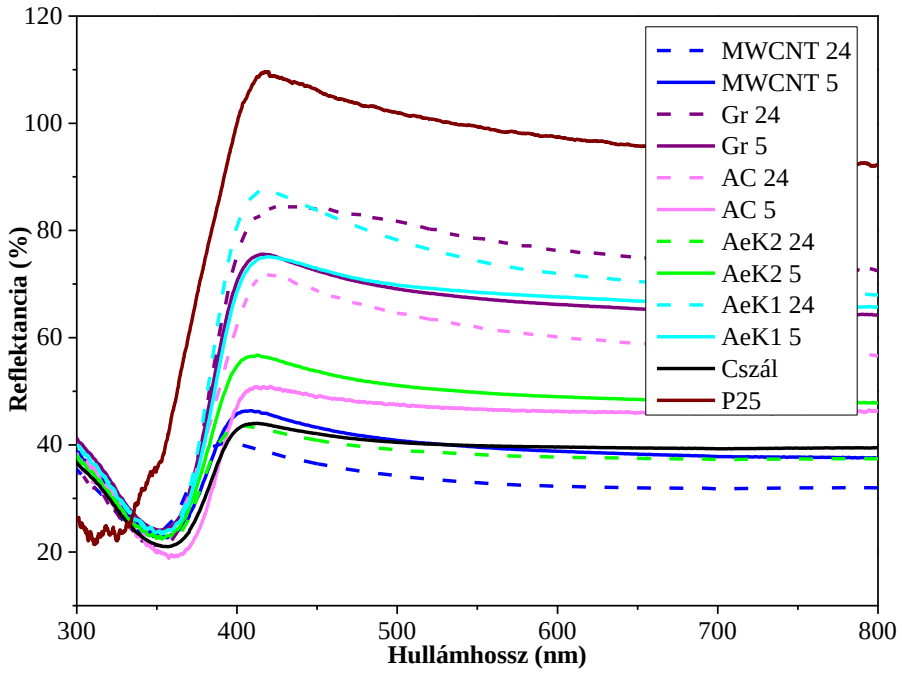
A titán-dioxid részecskék hidrotermális kristályosítását más szénfajták jelenlétében is elvégeztem, ezek az aktív szén, grafit, szén aerogél, valamint a szén mikrospirálok voltak. A keletkezett TiO_2 részecskéket először transzmissziós, majd pásztázó elektronmikroszkópos

vizsgálatnak vetettem alá (12. ábra), amely érdekes eredményt hozott: szabályos kristályokat kaptunk, melyek porröntgen diffraktogramjuk alapján túlnyomóan anatáz módosulatúak voltak.



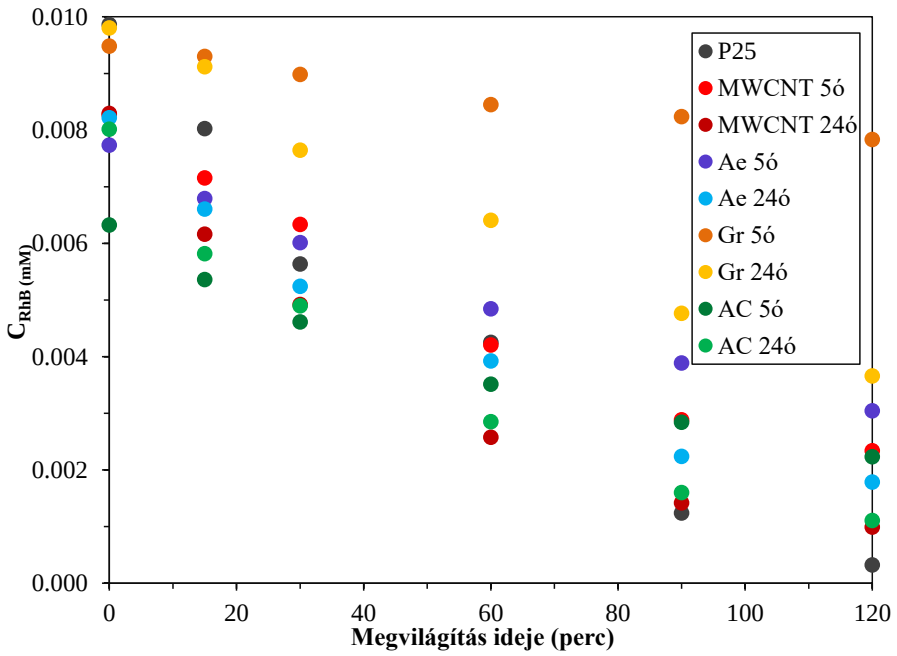
12. ábra, A különböző szénfajták jelenlétében keletkezett minták röntgen diffraktogramjai

A 13. ábrán láthatók a titán-dioxidok diffúz reflexiós spektrumai, amelyekről leolvasható, hogy az egyes katalizátorok milyen hullámhossztartományba eső fotonokat képesek reflektálni/elnyelni. Meg kell említenünk azonban, hogy a fényelnyelés nem jelenti feltétlenül azt, hogy az adott fotokatalizátor valóban gerjesztődik az adott hullámhosszú fotonnal, mert nem minden elnyelt foton hasznosul [11]. Az összes minta színe szürke: az 1 óráig tartó hidrotermális kezeléssel készült mintáé sötét, amíg az 5 és a 24 órásaké világosszürke, ami annak köszönhető, hogy a hosszabb kristályosítási idő alatt a bevitt (0,15 mg) szénmennyiség mellett egyre több TiO_2 kristály keletkezett.



13. ábra, Különböző TiO_2 -C minták diffúz reflexiós spektrumai

A fenol átalakításával vizsgálva a fotokatalitikus hatékonyságot, nem tapasztaltam jelentős aktivitást. Ezért más modellszennyezőt választottam, a rodamin B-t, amelyet mások is alkalmaztak TiO_2-AC kompozit aktivitásának felderítésére [12]. Ezen anyag (UV-fény alatti) átalakításának vizsgálatakor ki tudtunk mutatni különbségeket az eltérő szénfajták jelenlétében előállított TiO_2 minták esetén. Eredményeink alapján a minták fotokatalitikus hatékonysága alig maradt el a P25 aktivitásától, közülük legjobb a többfalú nanocső jelenlétében 24 óra alatt keletkezett TiO_2 lett (14. ábra). Hozzá kell tegyem, hogy (mivel az előző fejezetekben szó volt a fajlagos felületre vonatkoztatott elbomlott szennyezőanyag-mennyiségről) ebben az esetben nem végeztünk fajlagos felület meghatározást, így csak a katalizátor tömegére tudunk szennyezőanyag-bomlást vonatkoztatni.



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

Irodalomjegyzék

[1] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37-38.

[2] J. Yu, T. Ma, S. Liu, Phys Chem Chem Phys 13 (2011) 3491-501.

[3] T. Tachikawa, S. Yamashita, T. Majima, Journal of the American Chemical Society 133 (2011) 7197-7204.

[4] A. Selloni, Nature Materials 7 (2008) 613-615.

[5] D. G. Calatayud, M. Rodríguez, T. Jardiel, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 54 (2015) 159-165.

[6] W. Guo, F. Zhang, C. Lin, Z. L. Wang, Advanced Materials 24 (2012) 4761-4764.

[7] N. Murakami, Y. Kurihara, T. Tsubota, T. Ohno, The Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 3062-3069.

[8] J. Y. Quanlong Xu, Jun Zhang, Jinfeng Zhang, Gang Liu, Chemical Communications 51 (2015) 7950-7953.

[9] A. A. Kokhanovsky, Journal of Physics D: Applied Physics 40 (2007) 2210-2216.

[10] S. Wendt, R. Schaub, J. Matthiesen, E.K. Vestergaard, E. Wahlström, M.D. Rasmussen, P. Thostrup, L.M. Molina, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, Surface Science 598 (2005) 226–245.

[11] Zs. Pap, K. Mogyorósi, G. Veréb, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, L. Baia, Journal of Molecular Structure 1073 (2014) 157-163.

[12] Zs. Pap, K. Mogyorósi, G. Veréb, A. Dombi, K. Hernádi, V. Danciu, L. Baia, Journal of Molecular Structure 1073 (2014) 157-163.

Tudományos tevékenység

Magyar Tudományos Művek Tára (MTMT) azonosító: 10032931

Az értekezés témájához kapcsolódó közlemények

1., **Krisztina Vajda**, Károly Mogyorosi, Zoltán Németh, Klára Hernádi, László Forró, Arnaud Magrez, and András Dombi: „*Photocatalytic activity of TiO_2/SWCNT and TiO_2/MWCNT nanocomposites with different carbon nanotube content*”

Phys. Status Solidi B 248, No. 11 (2011) 2496–2499. **IF: 1,316**

Független hivatkozások száma: 8

2., **Krisztina Vajda**, Zsolt Kása, András Dombi, Zoltán Németh, Gábor Kovács, Virginia Danciu, Teodora Radud, Corneliu Ghica, Lucian Baiad, Klára Hernádi, Zsolt Pap: *"Crystallographic" holes: new insights for a beneficial structural feature for photocatalytic applications"*
Nanoscale 7 (2015) 5776-5786. **IF: 7,76**
Független hivatkozások száma: 0

3., **Krisztina Vajda**, Kata Saszet, Endre Zsolt Kedves, Zsolt Kása, Virginia Danciu, Lucian Baia, Klára Magyari, Klára Hernádi, Gábor Kovács, Zsolt Pap: *„Shape-controlled agglomeration of TiO_2 nanoparticles New insights on polycrystallinity vs. single crystals in photocatalysis"*
Ceramics International 42 (2016) 3077-3087. **IF: 2,758**
Független hivatkozások száma: 2

Az értekezés témájához szorosan nem kapcsolódó, nemzetközi folyóiratban megjelent tudományos közlemények

1., Emese Szabó, **Krisztina Vajda**, Gábor Veréb, András Dombi, Károly Mogyorósi, Imre Ábrahám, Marcell Májer: „*Removal of organic pollutants in model water andthermal wastewater using clay minerals"*
Journal of Environmental Science and Health Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering 46 (12):1346-56 (2011). **IF: 1,19**

2., Drissa Bamba, Mariame Coulibaly, Carmen I. Fort, Cosmin L. Cotet, Zsolt Pap, **Krisztina Vajda**, Elogne G. Zoro, N. Alfred Yao, Virginia Danciu, and Didier Robert: „*Synthesis and characterization of TiO_2/C nanomaterials: Applications in water treatment"*
Phys. Status Solidi B, 1-9 (2015). **IF: 1,522**

Σ IF = 14.546

Beküldött, még el nem fogadott cikk

Tamás Gyulavári, Orsolya Virág, **Krisztina Vajda**, Zsolt Pap, Tünde Alapi, Zsuzsanna László, Klára Hernádi, *"Wavelength dependence on photocatalytic performance of UV and visible light active TiO2 photocatalysts during phenol decomposition"*
Catalysis Today (2016)

Könyvfejezet

1., András Dombi, Tünde alapi, János Farkas, **Krisztina Vajda**: „*Comparison of the UV-induced photolysis, ozonation and their combination in the decomposition of diuron", 141-153*
Removal of Organic Contaminants of Waters by Advanced Oxidation Processes
(Vizek szerves szennyezőinek eltávolítása nagyhatékonyságú oxidációs módszerekkel), InnoGeo Kft. Szeged, 2010. ISBN 978-963-06-9621-0

2., Emese Szabó, **Krisztina Vajda**, Gábor Veréb, András Dombi, Károly Mogyorósi, Imre Ábrahám, Marcell Májer: *„Removal of organic pollutants in model water and thermal wastewater using clay minerals"* InnoGeo Kft. Szeged, 2012 ISBN 978-963-89689-0-6

Konferenciarészvétel

Drissa Bamba, **Krisztina Vajda**, András Dombi, Klára Hernádi, Gábor Kovács, Carmen I. Fort, Mariame Coulibaly, Cosmin L. Cotet, Zsolt Pap, Elogne G. Zoro, N. Alfred Yao, Virginia Danciu, Didier Robert: „*Synthesis and characterization of TiO_2/C nano-materials: Application in water treatment";* International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials; 2015. 03. 07-14, Kirchberg, Ausztria

Vajda Krisztina, Karácsonyi Éva, Kovács Gábor, Hernádi Klára, Dombi András, Pap Zsolt: „*Hidrotermális úton előállított TiO_2/MWNT és WO_3/MWNT kompozitok szerkezeti és morfológiai tulajdonságainak összehasonlítása";* XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia; 2015. 09. 23-27, Csíksomlyó, Románia

Zsolt Pap, Gábor Kovács, Zsejke-Réka Tóth, **Krisztina Vajda**, Éva Karácsonyi, Zsolt Kása, Szilvia Fodor, Zsolt Endre Kedves, István Székely, Kata Saszet, Boglárka Hampel, Zsolt Czekes, Eszter Orbán, Zoltán Kovács, Virginia Danciu, Lucian Baia, András Dombi

„Fotokatalitikus rendszerek működése a töltésátvitel szempontjából. „Az elektronok kalandos útja"; XXI. Nemzetközi Vegyészkonferencia; 2015. 09. 23-27, Csíksomlyó, Románia

Zsolt Kása, **Krisztina Vajda**, Zsolt Pap, Gábor Kovács, András Dombi, Klára Hernádi, Lucian Baia, Virginia Danciu *„TiO_2 - C composite materials for photocatalytic applications"* International Symposium on Intercalation Compounds - ISIC18; 2015. 04.06-05.31, Strasbourg, Franciaország

Krisztina Vajda, Zsolt Kása, András Dombi, Klára Hernádi, Zoltán Németh, Lucian Baia, Teodora Radu, Gábor Kovács, Virginia Danciu, Zsolt Pap: „*Shaping of titania nanocrystals with carbon materialsfor photocatalytic applications";* 28th International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials; 2014. 03. 8-15, Kirchberg, Ausztria

Zsolt Pap, **Krisztina Vajda**, Éva Karácsonyi, István Székely, Kata Saszet, Zsolt Kedves, András Dombi, Klára Hernádi, Gábor Kovács, Virginia Danciu, Lucian Baia: *"New Structural Entities For Photocatalysis: "Crystallographic Holes" And Crystal Shapes";* 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications – SPEA8; 2014. 06. 25-28, Thessaloniki, Görögország

Kata Saszet, Zsolt Kedves, **Krisztina Vajda**, Zsolt Kása, Gábor Kovács, Zsolt Pap, András Dombi, Klára Hernádi, Virginia Danciu, Adriana Vulpoi, Klára Magyari, Lucian Baia: *"TiO_2 alapú nanokristályok hidrotermálisszintézise és fotokatalikus aktivitásának vizsgálata";* 20th International Conference on Chemistry; 2014. 11. 6-9, Kolozsvár, Erdély

Zsolt Kása, **Krisztina Vajda**, Zsolt Pap, András Dombi, Klára Hernádi, Gábor Kovács, Lucian Baia, Virginia Danciu: *"Shape tailoring of TiO_2 microcrystals using different type of nanocarbons";* 20th International Conference on Chemistry; 2014. 11. 6-9, Kolozsvár, Erdély

Zsolt Pap, Gábor Kovács, István Székely, Zsolt Kedves, Kata Saszet, Boglárka Hampel, Szilvia Fodor, Zsejke-Réka Tóth, Eszter Orbán, Zoltán Kovács, Klára Hernádi, András Dombi, Zsolt Kása, **Krisztina Vajda**, Éva Karácsonyi, Virginia Danciu, Adriana Vulpoi, Veronica Coșoveanu, Lucian Baia: *"Nano-sized photocatalysts and their composites – shape tailoring and activity";* 20th International Conference on Chemistry; 2014. 11. 6-9, Kolozsvár, Erdély

Krisztina Vajda, András Dombi, Klára Hernádi, Lucian Baia, Gábor Kovács, Virginia Danciu, Zsolt Pap: *"Differently shaped TiO_2 nanocrystals' synthesis in the presence of carbon based crystallization promoters"* SP4 - 4th International Conference on Semiconductor Photochemistry; 201. 06. 23-27, Prague, Cseh Köztársaság

Krisztina Vajda, András Dombi, Klára Hernádi, Lucian Baia, Gábor Kovács, Virginia Danciu, Zsolt Pap: *"Differently shaped TiO_2 nanocrystals' synthesis in the presence of MWCNT (from nanopellets to nanoplates)";* E-MRS 2013 - European Materials Research Society Spring Meeting; 2013. 05. 27-31, Strasbourg, Franciaország

Krisztina Vajda, András Dombi, Klára Hernádi, Lucian Baia, Gábor Kovács, Virginia Danciu, Cosmin Coteț, Zsolt Pap: *„TiO_2 nanocrystals' shaping in the presence of carbon based crystallization promoters" / „TiO_2 nanokristályok alakjának módosítása különböző szénfajták jelenlétében";* XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia 21-24. 11. 2013, Baia-Mare, Románia

Krisztina Vajda, Károly Mogyorósi, Zoltán Németh, László Forró, Klára Hernadi, András Dombi: „*Photocatalytic activity of TiO_2/SWCNT and TiO_2/MWCNT nanocomposites with different carbon nanotube content";* International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 2011, Kirchberg, Ausztria

Imre Ábrahám, András Dombi, Marcell Májer, Károly Mogyorósi, Emese Szabó, **Krisztina Vajda**, Gábor Veréb: „*Removal and analysis of organic pollutants in industrial wastewater and thermal water";*16 ISEAC 36, 2010. 10. 5-9, Róma, Olaszország

Imre Ábrahám, András Dombi, Marcell Májer, Károly Mogyorósi, Krisztina Gajda-Schrantz, Emese Szabó, **Krisztina Vajda**, Gábor Veréb: „*Removal of organic pollutants from thermal water by adsorption-coagulation methods and advanced oxidation processes*"; ISEAC 36; 2010. 10. 5-9, Róma, Olaszország

Gábor Veréb, Zsolt Pap, Balázs Réti, **Krisztina Vajda**, Károly Mogyorósi, Klára Hernádi, András Dombi *„Fotokatalizátorok hatékonyságának növelése, gyakorlati alkalmazások";* I.Környezetkémiai Szimpózium; 2012. 10. 11-12, Mátraháza, Magyarország

András Dombi, Eszter Arany, Erzsébet Illés, János Farkas, Éva Karácsonyi, Ákos Kmetykó, Zsolt Pap, Emese Szabó, **Krisztina Vajda**, Gábor Veréb, Tünde Alapi, Krisztina Schrantz, Klára Hernádi, Erzsébet Takács, László Wojnárovits: *„Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások biológiai és kémiai szennyezők eltávolítására”;* I. Környezetkémiai Szimpózium; 2012. 10. 11-12, Mátraháza, Magyarország

Dombi András, Kmetykó Ákos, Mogyorósi Károly, Pap Zsolt, **Vajda Krisztina**, Veréb Gábor: „*Titán-dioxid nanorészecskék fotokatalitikus alkalmazása vízkezelési eljárásokban*”, X. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia; 2011. 10. 5-7. Sümeg, Magyarország

Gábor Veréb, Zsolt Pap, Ákos Kmetykó, **Krisztina Vajda**, Klára Hernádi, András Dombi, Károly Mogyorósi, Monica Ihos, Dimitrie Botau, Florica Manea: „*Different photocatalytic approaches for water purification with suspended and fixed titanium dioxide particles”*; Workshop, 2011. 12. 1-2. Szeged, Magyarország

Társszerzői nyilatkozat:

Alulírott Saszet Kata és Kedves Endre Zsolt (osztott első szerzők) hozzájárulok, hogy Vajda Krisztina (PhD fokozatra pályázó) felhasználja

a *„Shape-controlled agglomeration of TiO2 nanoparticles New insights on polycrystallinity vs. single crystals in photocatalysis”* című,

Krisztina Vajda, Kata Saszet, Endre Zsolt Kedves, Zsolt Kása, Virginia Danciu, Lucian Baia, Klára Magyari, Klára Hernádi, Gábor Kovács, Zsolt Pap szerzőtársakkal a

Ceramics International (42 (2016) 3077-3087) - nevű szakfolyóiratban megjelent

közleményünkben foglalt eredményeinket a Szegedi Tudományegyetem Környezettudományi Doktori Iskola keretében a PhD fokozat eléréséért benyújtott dolgozatában, és egyúttal kijelentem, hogy ezeket az eredményeket nem használtam fel tudományos fokozat megszerzésekor, s ezt a jövőben sem teszem A szóban forgó közleményben a jelölt szerepe meghatározó fontosságú.

Szeged, 2016. augusztus 29.

Saszet Kata

Kedves Endre Zsolt