



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

Tudományos Diákköri Dolgozat

**Titán-dioxid nanoszálak fotoérzékenyítése CdSe
kvantum dotokkal**

KÉSZÍTETTE:

Kugyela Nándor

Vegyész MSc

TÉMAVEZETŐK:

Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi docens

Dr. Kukovecz Ákos egyetemi docens

Győri Zoltán Ph.D. hallgató

Szeged

2012

Tartalomjegyzék

Tartalomjegyzék	2
1. Tartalmi összefoglaló	3
2. Bevezetés és irodalmi áttekintés.....	4
2.1 A kvantum dot (QD).....	4
2.2 Kvantum dotok előállítása	6
2.3 Kvantum dotok felhasználása	8
2.4 A Titán-dioxid nanoszál (TiONW).....	8
2.5 Titán-dioxid nanoszálak előállítása	9
2.6 Titán-dioxid nanoszálak felhasználása	9
2.6.1 A TiO_2 , mint fotokatalizátor	9
2.6.2 A TiO_2 , mint napelem, a fotoérzékenyítés	10
3. Mérési módszerek, felhasznált anyagok és eszközök.....	14
3.1 Mérési módszerek.....	14
3.1.1 Röntgendiffraktometria (XRD)	14
3.1.2 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)	15
3.1.3 Energiadiszipatív röntgenspektrometria (EDS vagy EDX).....	15
3.1.4 UV-látható spektrofotometria (UV-Vis)	16
3.1.5 Brunauer Emmett Teller (BET) felületmeghatározás.....	16
3.2 Felhasznált anyagok, eszközök.....	17
4. Elvégzett kísérletek.....	18
4.1 CdSe előállítása	18
4.2.1 CdSe kvantum dotok szintézise 3,1 nm-es és 4,0 nm-es átmérővel	18
4.2.3 CdSe kvantum dotok szintézise 4,6 nm-es és 6,0 nm-es átmérővel	18
4.2 Titán-dioxid nanoszálak előállítása	19
4.3 A CdSe nanorészecskék TiO_2 nanoszálak felületére kötése (fotoérzékenyítés).....	19
4.4 Metilnarancs (MO) bontás.....	20
5. Eredmények és értékelésük	21
5.1 A CdSe kvantum dotok jellemzése.....	21
5.2 TiO_2 nanoszálak jellemzése.....	24
5.3 A CdSe nanorészecskékkel érzékenyített TiO_2 nanoszálak jellemzése	25
5.4 Metilnarancs bontás vizsgálata	29
7. Irodalomjegyzék	37
8. Köszönetnyilvánítás	40

1. Tartalmi összefoglaló

Napjainkban széles körben kutatott nanoszerkezetű anyagok az úgynevezett kvantum dotok, melyek olyan félvezető nanokristályok, amelyeknek legelőnyösebb tulajdonságuk, hogy típusuktól és méretüktől függően finomhangolható az általuk kibocsátott emissziós hullámhossz. Méretfüggő emissziójuk következtében nagyfokú az érdeklődés az ipari felhasználás tekintetében is, elsősorban elektrooptikai eszközökben, biológiai nyomjelzéstechnikában és újabban titán-dioxid struktúrák fotoérzékenyítésében olcsóbb napelemek előállítása céljából.

A harmadik generációs TiO_2 alapú napelemek elterjedésével megnőtt az igény a különböző festékanyagokkal történő fotoérzékenyítés mellett egyéb érzékenyítési módszerek kidolgozására. A kvantum dotokkal történő érzékenyítés előnye, hogy a különböző típusú, illetve eltérő méretű nanokristályokkal a kívánt abszorpciós tartományokat fedhetjük le a Napból jövő sugárzásból.

Munkám során alkáli hidrotermális módszerrel előállított TiO_2 nanoszálak fotoérzékenyítésére tettünk kísérleteket, az elektromágneses sugárzás látható tartományának különböző hullámhosszain abszorbeáló kvantum dotok felvitelével, valamint ezen fotoérzékenyített nanoszálak vizsgálatára metilnarancs-bontási modellreakciót végeztünk.

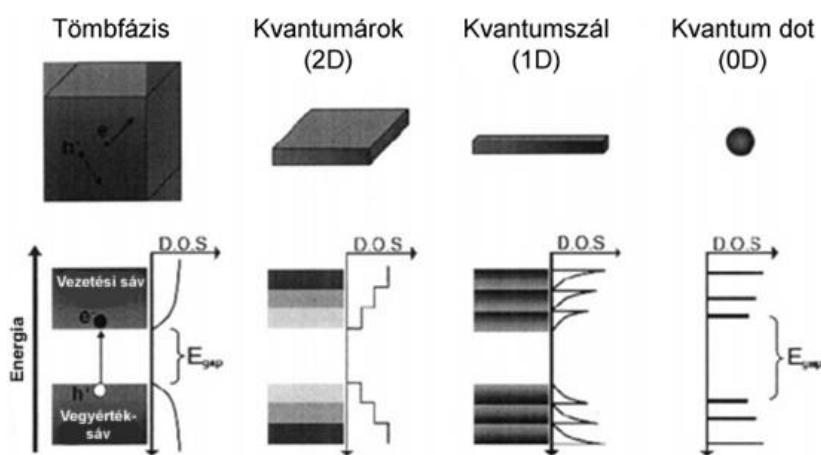
Kulcsszavak: CdSe, kvantum dot, TiO_2 nanoszál, fotoérzékenyítés, metilnarancs bontás

2. Bevezetés és irodalmi áttekintés

2.1 A kvantum dot (QD)

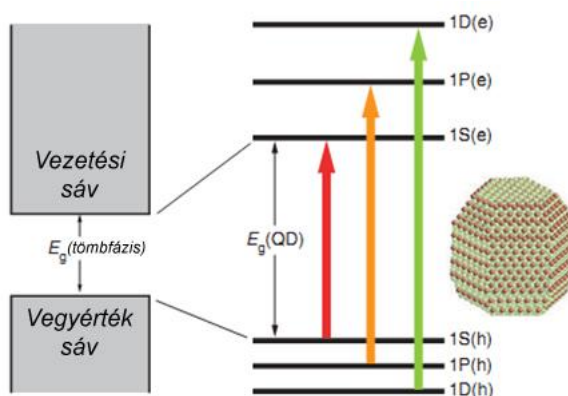
Félvezető nanorészecskék, vagy kvantum dotok (QDs) az utóbbi időben nagy figyelmet kaptak számos előnyös tulajdonságuk miatt. A tömbfázisú anyagok és az atomok közé helyezhető tulajdonságaik miatt „mesterséges atomoknak” is szokták őket nevezni. A legelterjedtebben használt kvantum dotokat a II.B mellékcsoport és a VI.A főcsoport elemeiből állítják elő. Általában gömb alakúak, nagyságuk körülbelül 1 nm és 20 nm közötti. Mint minden félvezető, a kvantum dotok is rendelkeznek az úgynevezett exciton Bohr-sugárral. Ez a sugár megadja az elektron és lyuk alkotta pár (exciton) távolságát, amely félvezető típusonként eltérő. Ha a félvezetőket az exciton Bohr-sugárral összemérhető átmérővel vagy ennél kisebb méretben állítjuk elő, akkor már érvényesülnek a méretkvantált optikai és elektromos tulajdonságok.

Tömbfázisban az elektron mozgási tere nincs korlátozva, a tér minden irányába szabadon mozoghat. Az úgynevezett kvantumárok („*quantum well*”) esete egy olyan konstrukció, ahol az elektronok mozgása a tér egyik dimenziójában le van korlátozva, tehát 3 dimenzió helyett csak 2 dimenzióban mozoghatnak szabadon. A kvantum szál („*quantum wire*”) egy egydimenziós szerkezet, ahol már két irányban kötött az elektron mozgása. A kvantum dot pedig 0 dimenziós struktúra, ahol az elektron mozgása három irányból van korlátozva (1. ábra).



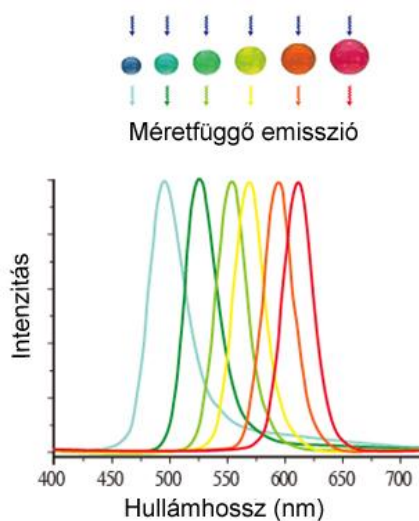
1. ábra Tömbfázisban, 2D, 1D, illetve 0D-ban az elektron mozgási lehetőségei és a megfelelő energiaállapotok

A 2. ábra jól szemlélteti a kvantum dotok méretfüggő optikai tulajdonságait. Az exciton Bohr-sugár alatti átmérők esetén a folytonos energiaállapotok diszkrétté válnak [1]. Az adott részecskének megfelelő tiltott sáv mérete és így az általa emittált fény hullámhossza az átmérő függvénye lesz. Minél nagyobb az adott kvantum dot tiltott sávjának mérete, annál nagyobb a relaxáció során a vezetési sávból a vegyértéksávba visszajutó elektron relaxációjával felszabaduló energia. Tehát annál nagyobb energiájú (kisebb hullámhosszú) a radiatív relaxációkor kibocsátott foton, minél kisebb az adott kvantum dot.



2. ábra Csökkenő mérettel a tiltott sáv méretének változása

A 3. ábra a különböző méretű CdSe kvantum dotok méretfüggő emisszióját ábrázolja. Ahogy azt az ábra is szemlélteti, a CdSe nanorészecskék méretének finomhangolásával a nanokristályok emissziója szinte a teljes látható tartományt lefedi, ennek köszönhető, hogy a legjobban kutatott kvantum dotok a CdSe alapú nanorészecskék.



3. ábra CdSe nanorészecskék méretfüggő emissziója

2.2 Kvantum dotok előállítása

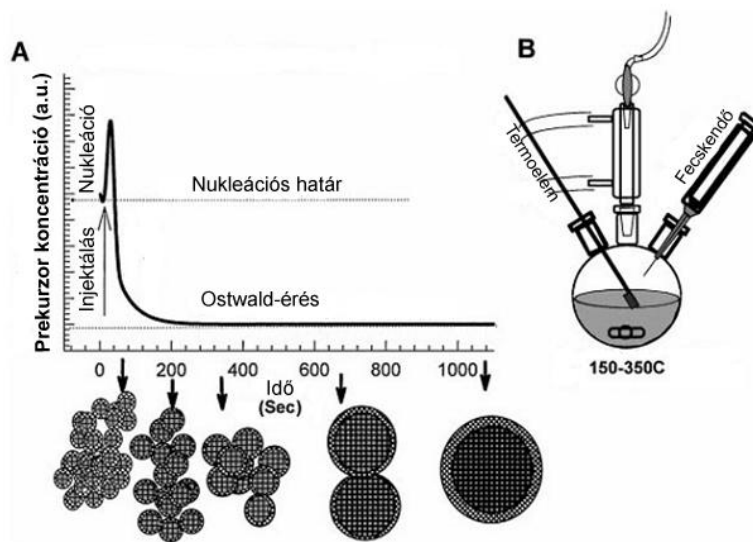
A kvantum dotoknak számos előállítási módszere ismeretes, azonban nagyobb mennyiségben jó minőségű nanokristályokat általában csak magas hőmérsékleten kivitelezett kolloidális szintézissel lehet előállítani. Az első méretfüggő optikai tulajdonságokkal rendelkező nanorészecskéket (réz-klorid nanokristályokat üvegmátrixban) Ekimov és társai állították elő 1981-ben [2].

Előállítási módszerek:

- Epitaxiális növesztési módszer (MBE (Molekulanyaláb epitaxia), MOVPE (Fémorganikus gázfázisú epitaxia)) esetén a Stransky-Krastanov növekedés elvén állítják elő a kvantum dotokat. Az ezzel a módszerrel előállított kvantum dotok morfológiája meglehetősen változó.
- Egy másik módja a kvantum dotok előállításának, hogy a nanorészecskéket olvadt üveg vagy polimer mátrixban állítják elő, majd ezeket hűtéssel stabilizálják.
- A harmadik előállítási lehetőség az elektronsugár litográfia, ami egy fókuszált ionnyalábbal történő maratás.
- A napjainkban igen széles körben elterjedt előállítási módszer a magas hőmérsékleten kivitelezett kolloidális előállítási eljárás („fémorganikus szintézis”). Ennek számos előnye van, többek között jó minőségű kvantum dotok előállítását teszi lehetővé, viszonylag nagy mennyiségben, gyorsan és a többi előállítási módszerhez viszonyítva meglehetősen olcsón.

Ez utóbbi esetben magas hőmérsékleten (~300 °C), inert atmoszféra alkalmazásával (pl.: nitrogén, argon) valósítják meg a nanorészecskék szintézisét. Első lépésként a fémes (pl. Cd, Zn) és nemfémes (pl. Se, Te) szilárd alkotókat a megfelelő vegyületekkel komplex formába alakítjuk. A fémes komponenseket általában háromnyakú gömblombikban, míg a nemfémes elemeket az erre megfelelő reakcióedényben készítjük elő. Amennyiben mindkét prekursor oldat a kívánt hőmérsékletet elérte, a nemfémes prekursor oldat beinjektálásával folytatjuk a szintézist. Az emisszió hullámhossza a nanorészecskék méretétől függ, a kívánt méretű (adott hullámhosszon emittáló) kvantum dotokat a megfelelő időpillanatban történő mintavétellel nyerhetjük ki. Az adott mennyiségben vett mintát szobahőmérsékletű apoláris oldószerbe (pl. hexán) injektáljuk, így az alacsony hőmérséklet következtében a nanokristályok növekedése a minta kivételekor azonnal leáll. A minél monodiszperzebb nanorészecskék kinyerése céljából nagyon gyors prekursor

beinjektálásra van szükség (<1 sec) a robbanásszerű nukleáció kiváltásához, majd ezt követően indul el egy lassabb kristálynövekedési fázis [3] ahogy ezt a 4. ábra szemlélteti. A növekedés körülbelül az első percre gyors ütemű, így eddig az időtartamig fontos a gyakoribb mintavételezés a különböző hullámhosszon emittáló nanorészecskék kinyerése céljából. Ezt követően a növekedési ütem lassulásakor elegendő pár percenként mintákat venni az emisszió változásának nyomon követése érdekében.



4. ábra A: a nanokristályok növekedésének alakulása a prekursor koncentráció függvényében; B: a szintézis sematikus ábrázolása

A magas hőmérsékleten kivitelezett előállítás is több fejlődési lépésen esett át napjainkig. A CdSe nanokristályok első koloidális előállítása illetve a „*quantum dot*” megnevezés első használata Brus és társai nevéhez fűződik [4]. A koloidális CdSe nanokristályokat eleinte a jelenleg elterjedt szintéziseknél valamivel magasabb hőmérsékleten (360°C), metil-kadmium prekursor alkalmazásával szintetizálták, azonban a metil-kadmiumnak számos hátrányos tulajdonsága merült fel: levegőre érzékeny, tűzveszélyes, valamint meglehetősen drága [5]. A metil-kadmiumot későbbiekben a veszélytelenebb és gazdaságosabb kadmium-oxid váltotta fel, amivel hasonlóan jó minőségben sikerült kvantum dotokat előállítani [6], mint a jóval reaktívabb metil-kadmium esetében. A kadmium-oxid mellett a szintén gazdaságosabb kadmium-acetáttal történő előállítási módszerek is sikeresek voltak [7]. Az általunk előállított CdSe nanorészecskék szintézise is a Peng és társai által megalapozott kadmium-oxidos szintézisen alapszik.

2.3 Kvantum dotok felhasználása

A CdSe nanorészecskéket látható tartományban történő emissziójuk következtében számos optoelektronikai berendezésben próbálták alkalmazni (pl. LED-ek [8], lézerek [9]), illetve biológiai nyomjelzőként [10], biztonsági jelölő-tintaként is elterjedőben vannak, mivel jobban ellenállnak a fotofakulásnak („*photobleaching*”), mint a jelenleg erre a célra használt fluoreszcens szerves molekulák [11]. Számos kísérlet folyik a kvantum dot alapú számítógépek kidolgozására is [12], valamint a CdSe nanorészecskék viszonylag kis tiltott sávjának köszönhetően a félvezető-oxidok érzékenyítésére irányuló törekvések is elterjedtek az eddig használt festék alapú fotoérzékenyítés alternatívájaként [13, 14].

2.4 A Titán-dioxid nanoszál (TiONW)

A titán-dioxid széles körben felhasznált anyag, az ipar számos területén alkalmazzák kedvező tulajdonságainak köszönhetően. Mechanikai tulajdonságai nem kedvezőek, egyéb sajátosságai teszik lehetővé a gyakorlati alkalmazását. A TiO_2 -nak a három előforduló legfontosabb módosulata (anatáz, rutil és brookit) közül az anatáz kristályszerkezetet használják legelterjedtebben. Remek fényvisszaverő, fehér színe miatt festékekben is elterjedten alkalmazzák. Oxigént veszítve nem sztöchiometrikus oxiddá alakul, ezáltal oxigénszenzorként történő alkalmazása is lehetséges. Az anatáz módosulata félvezető tulajdonságokkal bír, valamint fénnel gerjesztve is stabilis forma marad. Ezen tulajdonságát, valamint viszonylag kedvező árát kihasználva napelemekben is alkalmazzák, továbbá heterogén fotokatalizátorként is felhasználható, öntisztuló bevonatok is készíthetők belőle [13, 14].

Az utóbbi évtizedekben a technológia fejlődése a nanoméretű részecskék mellett más titanát struktúrák előállítását is lehetővé tette, így titán-dioxid nanocsövek, illetve nanoszál (NW) szerkezetek is előállíthatóak. A nanométeres tartományban további számos előnye van a tömbfázishoz képest, ilyen többek között az elektronszerkezetben történő változás és a nagyobb fajlagos felület, ezáltal az abszorpció kapacitása is jelentősen megnő.

2.5 Titán-dioxid nanoszálak előállítása

A titán-dioxid nanoszálak előállításának irodalmi áttekintéséből arra következtethetünk, hogy szintézishez nanocsöveken (TiONT) keresztül vezet az út. A titán-dioxid nanocső első előállítási módszere Kasuga és társaitól származik [15]. Az eljárás lényege alkálifém ionokat tartalmazó vizes közegben lejátszódó hidrotermális átalakítás. Kasuga és társai rutil kristályszerkezetű TiO_2 -ból indultak ki. 12,5 g rutilt 10 mol/dm^3 koncentrációjú NaOH oldattal reagáltattak 20 órán keresztül 110°C -on tartva Nalgene palackban. A terméket szűrték, mosták desztillált vízzel és HCl oldattal.

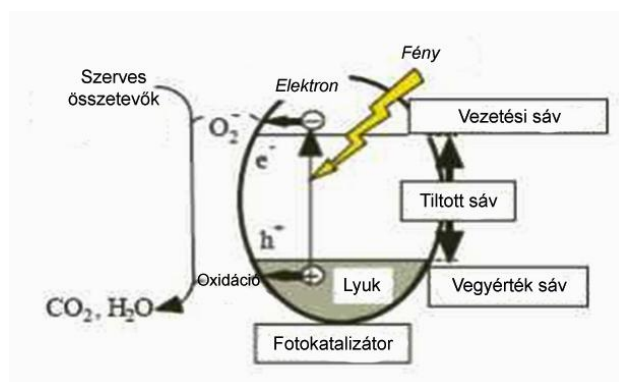
A nanocső szintézis reakciójának módosításával nanoszálak állíthatók elő. Horváth és társai [16] a rövidebb tengelye mentén forgatható reaktorban játszották le a reakciót a TiONT szintézisének körülményei között, azonban 60 fordulat/perc sebességgel. A mintát 1-72 órán keresztül vizsgálták, és azt tapasztalták, hogy a szintézis kezdetén nanocső morfológia alakult ki, a reakció közben azonban a nanocsövek kötegekké álltak össze, majd létrejött a nanoszál struktúra.

2.6 Titán-dioxid nanoszálak felhasználása

2.6.1 A TiO_2 , mint fotokatalizátor

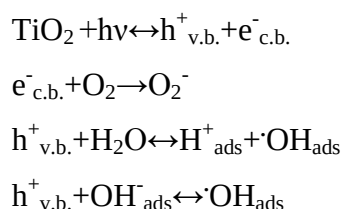
A titán-dioxid fotokatalitikus tulajdonságait már évtizedek óta vizsgálják. A fotokatalízis tulajdonképpen nem más, mint egy fotokémiai reakció és katalízis egyidejű lejátszódása. A fotokatalízis során a napfényből vagy mesterséges fényforrásból származó elektromágneses sugárzás hatására a félvezető vegyértékhéján lévő elektron (e^-) kilép onnan, és a vezetési sávba kerül. Ezen folyamat során ahonnan az elektron eltávozik egy pozitív töltésű lyuk (h^+) marad vissza. Azt, hogy mekkora energiájú fény szükséges az elektron vezetési sávba történő juttatásához, a tiltott sáv mérete határozza meg, amit az elektronnak le kell küzdenie, ugyanis kvantumfizikai megfontolások értelmében az elektron a tiltott sávban nem tartózkodhat. A tiltott sáv mérete határozza meg továbbá, hogy egy anyag vezető, félvezető, vagy szigetelő. A félvezetők tiltott sáv mérete néhány elektronvolt. A titán-dioxid anatóz kristályszerkezetének például 3,2 eV, a rutilnak 3,0 eV. Az oxidációs folyamatokban mind az elektron, mind a lyuk részt vesz. A lyuk redukciós képessége a két kristályszerkezet esetén megegyezik. Valamennyi esetben könnyen kiszámolható, hogy mekkora hullámhosszúságú foton szükséges az elektron gerjesztéséhez

(anatáz esetén 388 nm, ez az érték rutilra 413 nm). Ezek alapján a rutil struktúra elektronjai már a látható fény energiájával gerjeszthetők a vezetési sávba, azonban az elektron redukciós képessége az anatáz kristályszerkezet esetén nagyobb, ezért használják mégis rutil helyett a TiO_2 anatáz kristályszerkezetét.



5. ábra Fotokatalitikus mechanizmus

Vizes közegben a megfelelő energiájú elektromágneses sugárzás hatására az alábbi reakciók mennek végbe:



Vizes közegben a folyamat során keletkezett hidroxilgyökök és szuperoxid anionok igen erőteljes oxidálószerke. Ezáltal alkalmazható a TiO_2 szerves szennyezők lebontására.

2.6.2 A TiO_2 , mint napelem, a fotoérzékenyítés

Az energiatermelést a fogyasztással összehasonlítva megállapítható, hogy a fosszilis tüzelőanyagok mellett szükség lesz alternatív energiaforrásokra a jelen évszázad végére [17].

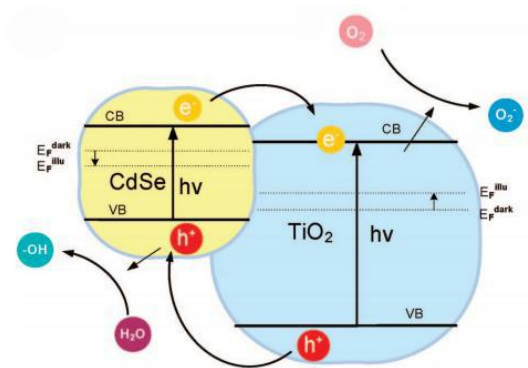
Napjainkban szilícium alapú napelemeket alkalmaznak döntő többségben, azonban ezeknél már nem lehet jelentős hatásfokjavulásra számítani, csúcsteljesítményükhöz közel működnek, továbbá előállításuk költséges, technológiailag korlátozott, ugyanis a napból érkező fotonoknak csak egy részét képes hasznosítani, hatásfoka ~15-19% [17, 18, 19].

A szilícium alapú napelemek mellett a költséghatékonyabb anyagokat tartalmazó, második generációs napelemek is megjelentek, mint például amorf félvezető anyagokból vagy polikristályokból felvitt vékonyrétegek. Habár ezek versenyképesek a szilícium alapú technológiával szemben, a fő szempont a hatásfok fejlesztése volt. Ezen második generációs vékonyréteg alapú napelemek közül a legnagyobb hatásfokkal a CuInGaS_2 kompozit napelemek bizonyultak kb. 20%-os hatásfokkal a laboratóriumi kísérletek alapján [20].

A jelenleg legkutatottabb harmadik generációs napelemek nanokristályokon alapulnak (főként különböző kvantum dotokon). Ezek várhatóan ötvözik a viszonylag alacsony előállítási költséget a jó hatásfokkal a kvantum dotok méretfüggő abszorpciójának köszönhetően. Napjainkban azonban csak 1% alatti hatásfokkal rendelkeznek, a legnagyobb hatásfokot PbS nanokristályokkal érték el, ebben az esetben a hatásfok 5%-os volt [21].

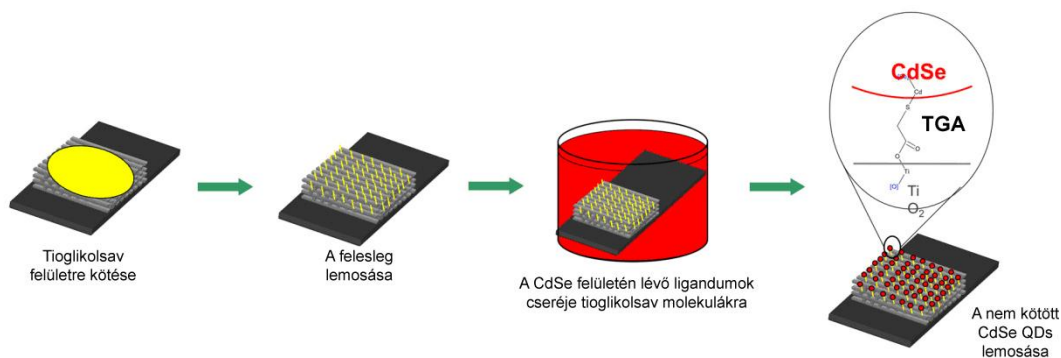
A kvantum dot alapú érzékenyítéssel a Napból érkező, látható tartományba ($\sim 400 \text{ nm} - \sim 780 \text{ nm}$) eső valamennyi hullámhossz hasznosíthatóvá válhat [22]. Ezen felül olyan nanorészecskék előállítására is lehetőség van, melyek az infravörös (IR) ($\sim 700 \text{ nm} - 1 \text{ mm}$) fényt is képesek elnyelni, azaz kis energiájú elektromágneses sugárzás hatására is képesek elektront szolgáltatni [23].

Ezen nanorészecskék napelemekben történő alkalmazásához szükség van egy hordozóra (ami lehet többek között a titán-dioxid), melyek félvezető tulajdonságuk révén már önmagukban képesek átalakítani a megfelelő energiájú fotonokat elektronokká. Mivel ehhez viszonylag nagy energiájú fotonok szükségesek a TiO_2 alapú napelemek hatásfoka fotoérzékenyítéssel tovább növelendő. Minthogy az anatáz formájú titán-dioxid tiltott sávjának mérete 3,2 eV, ez egy kisebb tiltott sávú félvezető nanorészecskével érzékenyíthető. Ennek következtében már kisebb energiájú foton is elektront képes kiváltani. Ilyen, érzékenyítésre használhatóak egyes szerves festékek [24], illetve különböző típusú kvantum dotok is. A kvantum dotokat a titán-dioxid nanoszálak felületéhez kötve megvalósítható a fotoérzékenyítés. Ha az adott kvantum dot vezetési sávjának energiaszintje magasabb, mint a titán-dioxidé, akkor a gerjesztő foton által a kvantum dotban létrehozott elektron képes átugrani a titán-dioxid vezetési sávjára, ahol a fotokatalízisben, vagy az elektron elvezetésével későbbiekben az energiaraktározást segítheti elő (6. ábra).



6. ábra Elektron átadása kvantum dotról a titán-dioxid vezetési sávjára

A kvantum dotoknak a titán-dioxid felületéhez történő hozzákapcsolása többféle megoldással lehetséges. Egyrészt közvetlenül a felületre köthetők a titán-dioxid struktúrák különböző ideig történő kvantum dotos szolba merítéssel, ekkor azonban a felületen a különálló nanorészecskék mellett általában nagyfokú aggregáció is megfigyelhető [25]. Lehetőség van továbbá a felületen történő *in situ* növesztésre is [26]. Ezzel a közvetlenül a felületre történő növesztéssel általában nehéz elérni a teljes felületi borítottságot, nehéz befolyásolni a kvantum dot méretét [25]. Az említett módszereken kívül lehetőség van egy úgynevezett kötőmolekulán keresztüli kapcsolatra is (7. ábra). Ez esetben először a kvantum dotok szintézisére kerül a sor, majd azokat a megfelelő kötőmolekulán keresztül kapcsoljuk a titán-dioxid struktúrákhoz. A kötőmolekula bifunkciós tulajdonságokkal bír, egy hidrofíls és egy hidrofób funkciós csoporttal is rendelkezik, ily módon kapcsolva össze a nanokristályokat a titán-dioxid szálakkal. Megállapították, hogy a kötőmolekula minősége döntő szerepet játszik az elektronnak a titán-dioxid felületére történő átadásában. Robel és társai bizonyították azt, hogy az általunk is alkalmazott tioglikolsav (TGA) jobb kötőmolekula, mint a tioecetsav, vagy a merkaptohexadekánsav [27].



7. ábra Kvantum dotok a titán-dioxid felületére kötve kötőmolekulán keresztül (módosított ábra Subramania et al.)

Érzékenyítéssel tehát kisebb energiájú foton is képes elektront kiváltani. Ilyen érzékenyítésre alkalmas kvantum dot például az ólom szulfid (PbS), amelyet a TiO_2 felületére kötve annak mérethangolásával a látható tartományba eső elektromágneses sugárzás abszorbeálható. Bebizonyítható továbbá, hogy csak olyan PbS vált ki elektronokat, melynek mérete nem nagyobb, mint 2,5 nm [28]. Ilyen érzékenyítés esetén a beeső fotonok elektronná történő konverziója (IPCE) („*Incident Photon to Charge Carrier Efficiency*”) magasabb, mint 45%, azonban a hatásfok 1% alattinak bizonyult [8]. Ezen érzékenyítéssel azonban az infravörös tartományban emittáló PbS kvantum dotokkal Abraham és társainak sikerült 5% feletti hatásfokot is elérni [23].

A CdSe kvantum dot is alkalmas TiO_2 érzékenyítésére. TiO_2 filmekre kötőmolekulákon keresztül felvitt 3 nm-es CdSe nanorészecskékkel az IPCE érték 12%-nak bizonyult, azonban jelentős veszteség lépett fel az elektron relaxálódása során [27]. További kutatások megállapították, hogy nanorészecskékre, illetve nanocsövekre felvitt CdSe igen magas hatásfokú (35, ill. 45%) IPCE értékkel rendelkezhet a megfelelő átmérőjű kvantum dotok (3 nm) esetén, azonban a hatásfok ebben az esetben sem haladja meg az 1%-ot. További kutatások folynak az úgynevezett „szivárvány napelem” („*rainbow solar cell*”) kidolgozására, amely a látható tartomány valamennyi energiáját hasznosítja [24]. Ennek megvalósítására különböző méretű vagy eltérő típusú kvantum dotokkal érzékenyíthetők a napelemek. Például megvalósították már két különböző kvantum dotnak (CdSe, CdTe) a TiO_2 felületre való kapcsolását. Ebben az esetben mindkét nanorészecske képes a TiO_2 érzékenyítésére különböző hatásfokkal. A CdTe nanorészecske tiltott sáv mérete kisebb, mint a CdSe tiltott sáv mérete, a CdTe esetén az elektron átinjektálódása a titán-dioxid felületére gyorsabb, azonban a CdTe kvantum dot alapú napelemek hatásfoka az idő múlásával csökken a feltételezhető oxidáció miatt, ezért ezen típusú napelemek további módosításokat igényelnek [29].

Kvantum dotokkal együtt lehetőség van még festékmolekulákkal történő érzékenyítésre is, ezen módszer alapján a CdSe nanorészecskék a titán dioxidra történő felvitele után festékmolekulával történő érzékenyítés következik, melynek segítségével lehetőség nyílik a hatásfok növelésére [30].

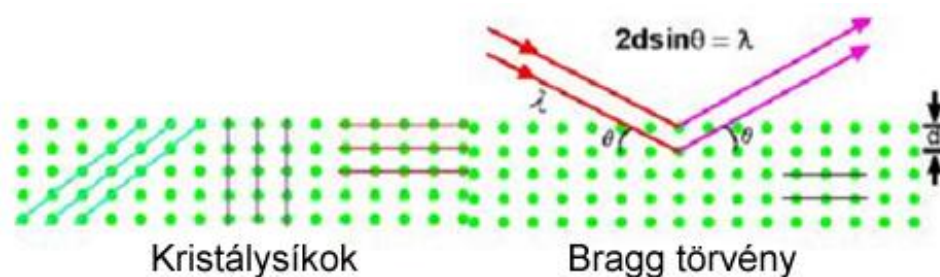
Amennyiben a titán-dioxid nanocsövek felületére két különböző méretű CdSe nanorészecskét kapcsolunk, úgy nem egy, hanem két különböző energiájú fotont képes abszorbeálni. Ezen napelemek laboratóriumi körülmények között 1,2%-os hatásfokot is képesek elérni, ami magasabb, mintha a különböző méretű kvantum dotokkal külön-külön érzékenyítették volna [31].

3. Mérési módszerek, felhasznált anyagok és eszközök

3.1 Mérési módszerek

3.1.1 Röntgendiffraktometria (XRD)

A röntgendiffrakció a legelterjedtebben használt anyagszerkezeti vizsgálati módszer. A röntgendiffraktometriai mérés során a mérendő kristályra röntgensugárzást bocsátunk. Ezen sugárzás az atomok elektronjain eltérül, a fotonokat a tér minden irányába szórja. A diffraktált hullámok egymással kölcsönhatásba lépnek, azaz interferálnak. Amennyiben az atomok szabályos elrendeződésűek és az interferáló sugarak közötti útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse, akkor az erősítő interferenciának megfelelő sugárzást a beeső sugár adott szöggel való elhajlásaként is felfoghatjuk (8. ábra).



8. ábra Röntgensugarak diffrakciója

Az előbb említettek alapján meghatározható, hogy milyen szöget kell bezárnia a kristállysíkoknak a beeső röntgensugarakkal ahhoz, hogy erősítő interferencia jöjjön létre.

Reflexiót abban az esetben tapasztalunk, amikor a „ θ ” beesési szög eleget tesz a Bragg-egyenletnek:

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta$$

Az $n=1$ esetben elsőrendű reflexiót kapunk, aminek a legnagyobb az intenzitása. Az $n=2, 3, \dots$ egész számoknak megfelelő reflexiókat rendre másodrendű, harmadrendű, stb. reflexióknak nevezzük, ezek 2, 3, stb. hullámhossznyi útkülönbségeknek felelnek meg. A Bragg-egyenlet a röntgenkristallográfia alapvető összefüggése, a rácssíkok közötti távolságokat határozhatjuk meg vele. Amennyiben a vizsgált reflexióhoz tartozó „ θ ” beesési szög ismert (ezt mérjük), akkor a rácssíkok közötti távolság (d) az egyenletből

kiszámolható. A diffraktogramon megjelenő csúcsok elhelyezkedése és intenzitása az anyag minőségére és mennyiségére, valamint a kristálykeverékek alkotórészeinek arányáról ad felvilágosítást.

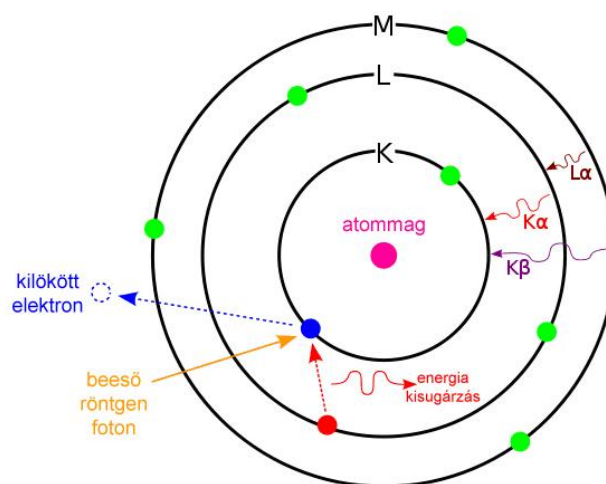
3.1.2 Transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkóp működési elve nagymértékben hasonlít az optikai mikroszkópéhoz, azonban a TEM elektron sugárnyalábot használ a megfigyelendő tárgy felnagyítására. Az elektronok töltött részecskék, következésképpen mind elektromos, mind mágneses térrel eltéríthetők. A transzmissziós elektronmikroszkópban mágneses térrel kialakított lencsékkel fókuszálják az elektronokat, melyek ezen hatások miatt spirális pályára állnak.

Az elektronok a mintán való áthaladáskor valódi, nagyított képet állítanak elő a képalkotó lencsék segítségével. Az alkalmazott elektron energiája 100-400 keV közé esik, felbontóképessége 0,1-0,3 nm között van.

3.1.3 Energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS vagy EDX)

Az EDS egy analitikai módszer, a minta kémiai tulajdonságának vagy elemek analizéséhez alkalmazott eljárás. Spektroszkópiai módszer lévén az elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatását vizsgáljuk.



9. ábra Karakterisztikus röntgensugárzás keletkezése

Az elektronsugárzás hatására a vizsgált minta atomjának belső héján lévő elektron eltávozik, ezáltal ott egy lyuk keletkezik. Mivel az elektronrendszer az energiaminimumra törekszik, ezért az egyik külső héjon lévő elektron betölti az alacsonyabb energiájú helyet,

és a két atompálya közti energiakülönbséget elektromágneses (röntgen) sugárzás formájában leadja (9. ábra). Mivel minden elem elektronrendszere egyedi, ezért a két pálya energiakülönbsége, így a kiváltott röntgensugárzás energiája (hullámhossza) csak az adott elemre jellemző.

A mérés során a beérkező sugárzást energia-diszperzív spektrométerrel vizsgálva a sugárzás intenzitásából és energiájából minőségi és mennyiségi analízis, valamint elemtérkép készíthető.

3.1.4 UV-látható spektrofotometria (UV-Vis)

Az ultraibolya (UV, $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$) illetve látható (Vis, $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$) fény abszorpciója során a molekulák elektroneloszlása megváltozik, gerjesztett állapotba kerülnek. Azon molekulacsoportok, melyek elnyelik a fényt, *kromoforok*nak nevezzük. Az anyag abszorpciós spektrumát kapjuk, ha egy anyag oldatának fényelnyelését ábrázoljuk a besugárzó elektromágneses hullám energiájának (hullámhosszának) függvényében. Ha egy oldatot I_0 intenzitású, adott hullámhosszúságú fénnel besugárzunk, annak intenzitása a fény abszorpciója miatt lecsökken I -re. A fényelnyelés mértéke az abszorbancia (A).

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

A Lambert-Beer törvény alkalmazásával a kromofor koncentrációja is megadható:

$$A_\lambda = l \cdot \sum_{i=1}^n \varepsilon_{\lambda i} \cdot c_i$$

ahol l a rétegvastagság, $\varepsilon_{\lambda i}$ az i -edik c_i koncentrációjú komponens moláris abszorbanciája.

Az UV-Vis spektrofotometria csak olyan anyagok vizsgálatára alkalmas, melynek $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 700 \text{ nm}$ tartományban van elnyelése, valamint az oldat 0,001 M-nél nem nagyobb koncentrációjú (önabszorpció). Az abszorpciós spektrum mind minőségi, mind mennyiségi információkat hordoz.

3.1.5 Brunauer Emmett Teller (BET) felületmeghatározás

A mérés alapja a gázok szilárd felületen történő adszorpciója, mely a polimolekulás réteg kialakulását feltételezi a Langmuir izoterma monomolekulás rétege helyett. Ha az

adszorbeálódott gázmennyiséget ábrázoljuk a relatív nyomás függvényében állandó hőmérsékleten, akkor az anyag szerkezetétől függő jellegzetes lefutású adszorpciós izotermákat kapunk. Leggyakrabban alkalmazott gáz a fajlagos felület meghatározására a nitrogén, melynek nyomásváltozásából (nyomás csökkenéséből) következtetni lehet a felületen megkötődött gáz mennyiségére. Ily módon általában m^2/g mértékegységben megkapjuk az általunk vizsgált szilárd anyag fajlagos felületét.

3.2 Felhasznált anyagok, eszközök

A kísérleti munka során a következő anyagok kerültek felhasználásra:

- Kadmium-oxid (Sigma-Aldrich) 99,5%
- Szelén (Sigma-Aldrich) 99,99%
- Oktadecén (ODE) (Sigma-Aldrich) 90%
- Olajsav (OA) (Sigma-Aldrich) 90%
- Oleilamin (OLA) (Sigma-Aldrich) 70%
- Trioktilfoszfin (TOP) (Sigma-Aldrich) 90%
- Aceton (Molar Chemicals Kft.) 99,97%
- Metanol (Molar Chemicals Kft.) 99,95%
- Hexán (Scharlau) 99%
- Toluol (Scharlau) 99,8%
- Tioglikolsav (TGA) (Sigma-Aldrich) 98%
- Acetonitril (Reanal) 99%
- Nátrium-hidroxid (Molar Chemicals Kft.) 99,5%
- Titán-dioxid (Sigma-Aldrich) 99,8%

4. Elvégzett kísérletek

4.1 CdSe előállítása

4.2.1 CdSe kvantum dotok szintézise 3,1 nm-es és 4,0 nm-es átmérővel

A kisebb átlagos átmérővel rendelkező CdSe kvantum dotok szintézise alacsonyabb hőmérsékleten, inert atmoszféra alkalmazásával történt. A Cd törzsoldat elkészítéséhez 0,5 mmol CdO-t 1 mL olajsavban komplex formába alakítottuk 15 mL oktadecén és 0,2 mL oleilamin jelenlétében. Az elegyet 245 °C-ra melegítve a Se törzsoldat gyors (lehetőleg kevesebb, mint 0,2 sec) hozzáadása követte, amelyet 1 mmol Se 1,5 mL trioktilfoszfin feloldásában állítottunk elő. A nanokristályok növekedése 225 °C hőmérsékleten történt. A szelén törzsoldat hozzáadását követően 30, illetve 90 másodperc elteltével hideg hexánba történő injektálással állítottuk le a növekedést. A mintavételt követően a nanokristályokat metanollal 3200 fordulat/perc sebességgel 15 percig centrifugáltunk az el nem reagált vegyszerek eltávolítása érdekében. Ezt követően egy második körben a nanokristályokat tartalmazó hexános felülúszót leválasztva, majd acetonnal illetve metanollal 1:1 arányban felhősödésig hígítva ugyanezen fordulaton, szintén 15 perces centrifugálási idővel kiüleptítettük a kvantum dotokat. Ezt követően a kiülepedett nanokristályokat toluolban szuszpendáltuk fel és légmentesen zárható mintatartóban tároltuk.

4.2.3 CdSe kvantum dotok szintézise 4,6 nm-es és 6,0 nm-es átmérővel

A 4,6 nm-es és 6,0 nm-es átlagos átmérővel rendelkező nanorészecskék szintézisét szintén inert atmoszféra alkalmazásával valósítottuk meg, azonban Zhong és munkatársai által publikált „fordított sorrendű szintézis” alapján állítottuk elő [32], ahol az előzőleg elkészített kadmium törzsoldatot fecskendeztük a szelén oldathoz oleilamin jelenlétében. A Cd törzsoldatot 0,8 mmol CdO 1 mL olajsav és 1 mL oktadecén elegyében komplex formába alakítottuk, majd ezen oldatot injektáltuk a Se törzsoldathoz 300°C-on. A Se törzsoldat elkészítéséhez 0,6 mmol Se-t föloldottunk 1 mL trioktiofoszfinban 10 mL oleilamin jelenlétében. A minták 280°C növekedési hőmérsékleten 4,6 nm-es és 6,0 nm-es átlagos átmérővel rendelkeztek 1 perces, valamint 10 perces kristálynövekedési idő

elteltével. Az el nem reagált vegyszerek eltávolítása céljából a fent említett centrifugálási eljárást ugyanazon körülmények között ezen esetben is alkalmaztuk.

Minták	T _{növ} (°C)	t _{mintavétel} (min)	n _{CdO} (mmol)	n _{Se} (mmol)	OA (mL)	TOP (mL)	ODE (mL)	OLA (mL)
Kisebb átmérővel	225	0,5 és 1,5	0,5	1	1	1,5	15	0,2
Nagyobb átmérővel	280	1 és 10	0,8	0,6	1	1	1	10

1. táblázat A különböző átmérőjű CdSe nanorészecskék szintézisének táblázatos összefoglalása

4.2 Titán-dioxid nanoszálak előállítása

A TiO₂ nanoszálak szintézise – nanocsöveken keresztül – hidrotermális eljárással anatóz TiO₂ felhasználásával történt Horváth és társai előzőekben említett munkája alapján [16]. Az eljárás során 50 g anatóz TiO₂-ot 1 L 10 M-os NaOH oldattal 185 °C hőmérsékleten autoklávban szintetizáltunk, melyet rövidebbik tengelye mentén 28 fordulat/perc sebességgel forgatva 24 órán keresztül reagáltattunk. A szintézist követően az autoklávot szobahőmérsékletre hűtve Na₂Ti₃O₇ összetételű nanoszálakat kapva azt híg HCl oldattal és desztillált vízzel mosva üvegszűrőn át leszűrve valamint 600°C hőmérsékleten 12 órán keresztül hőkezelve megkaptuk a TiO₂ nanoszálak anatóz kristályszerkezetét.

4.3 A CdSe nanorészecskék TiO₂ nanoszálak felületére kötése (fotoérzékenyítés)

Két eljárást alkalmaztunk a nanokristályoknak a TiONW felületére kötésében. Az első esetben közvetlen, kötőmolekula közbeiktatása nélküli kapcsolat alakult ki a CdSe kvantum dotok és a nanoszálak között. A másik módszer az úgynevezett indirekt eljárás egy bifunkciós kötőmolekulán – tioglikolsavon keresztül.

A direkt eljárás esetén 180 mg titán-dioxid nanoszálát 8 órán át kevertettük a kvantum dotot tartalmazó toluolos szuszpenzióban. A CdSe:TiO₂ tömegarány kb. 1:20 volt. A különböző méretű nanokristályok esetén a koncentrációs viszonyok megbecslésére Yu és társai munkáját vettük alapul [33]. A 8 órás reakcióidő után szabad szemmel is

látható elszíneződés volt megfigyelhető az eredetileg fehér TiO₂ nanoszálak felületén, amely a 0,45 µm-es membránszűrőn keresztül történő toluolos mosást követően is látható maradt.

A tioglikolsav (TGA) kötőmolekula – az előzőekben említve – bifunkciós tulajdonsággal bír, amely azt jelenti, hogy egy hidrofób (SH) és egy hidrofil (OH) funkcióval rendelkezik. Ezen molekula esetében a tiol-csoport a CdSe kvantum dothoz kötődik, míg a molekula ellentétes oldalán lévő hidroxilcsoport a titán-dioxid nanoszál felületével létesít kötést. Ezen TGA molekulán keresztül való felvitelt alkalmazva is megvalósítottuk a kvantum dotoknak a TiONWs felületére történő kapcsolását. Ebben az esetben 1 M TGA-acetonitril oldattal 24 órán keresztül reagáltattuk a nanoszálakat, hogy azok hidrofil funkcióval rendelkező csoportjai kötést létesítsenek a TiONWs felületével, majd a kötést nem létesítő TGA eltávolítása céljából acetonitrillel és toluollal történő mosás következett. Mindezek után 180 mg TGA-val funkcionizált nanoszálakat 48 órán keresztül intenzíven kevertettük a különböző méretű nanokristályokkal, minthogy kötést létesítve a kötőmolekula szabad, SH csoportjaival. Ily módon kapcsolva össze a nanoszálakat a különböző méretű kvantum dotokkal, ezáltal fotoérzékenyítve azt. A be nem kötött nanokristályok eltávolítása céljából membránszűrőn történő toluolos mosás következett.

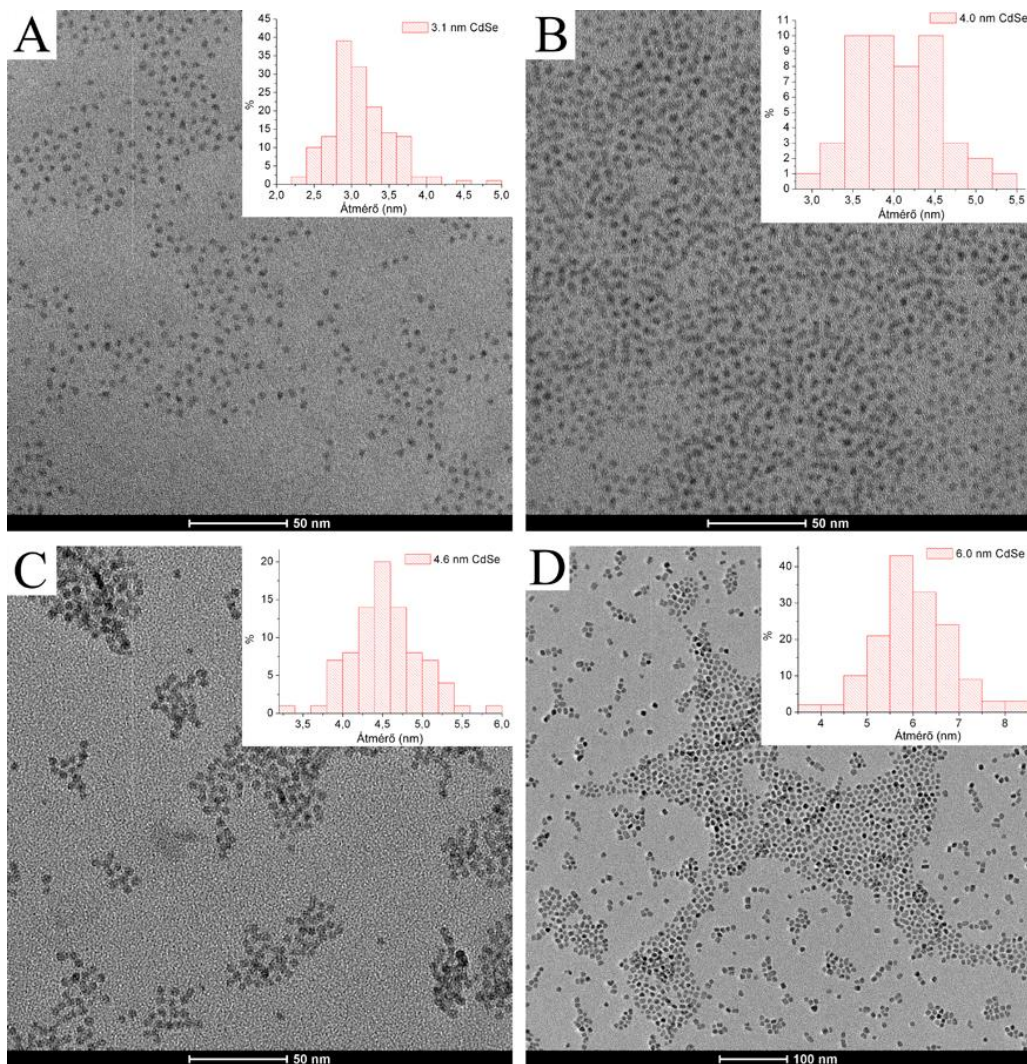
4.4 Metilnarancs (MO) bontás

A fotoérzékenyítés sikerességét metilnarancs-bontási modellreakcióval kívántuk bizonyítani, amely kivitelezése 10 mg fotoérzékenyített titan-dioxid nanoszállal történt mintánként. A különböző átlagos átmérővel rendelkező nanokristályokat tartalmazó TiONWs-t 9,6 mg/L koncentrációjú MO oldatban 30 percig sötétben történő ultrahangos kezelésnek vetettük alá. Az így kapott MO-nanoszál szuszpenziót 3, illetve 6 órán át tartó látható fényel történő besugárzás követte állandó, intenzív kevertetés mellett. Fényforrásként egy 40W-os kvarc UV csövet alkalmaztunk, 12 cm-rel a reakcióedény felett, ezalatt pedig egy UV-szűrő volt elhelyezve, a 400 nm alatti elektromágneses sugárzás kiszűrése céljából, biztosítva ezzel a látható fényben történő MO bontást. A reakció lezajlását követően 30 percen át tartó, 3200 fordulat/perc sebességű centrifugálás következett a nanoszál szuszpenzió kiüleltetése céljából. A felülúszó oldatban a megmaradó metilnarancs koncentrációját UV-Vis spektrofotométerrel a $\lambda = 462$ nm-en mért abszorbancia értékekből kalibrációs egyenes alapján határoztuk meg.

5. Eredmények és értékelésük

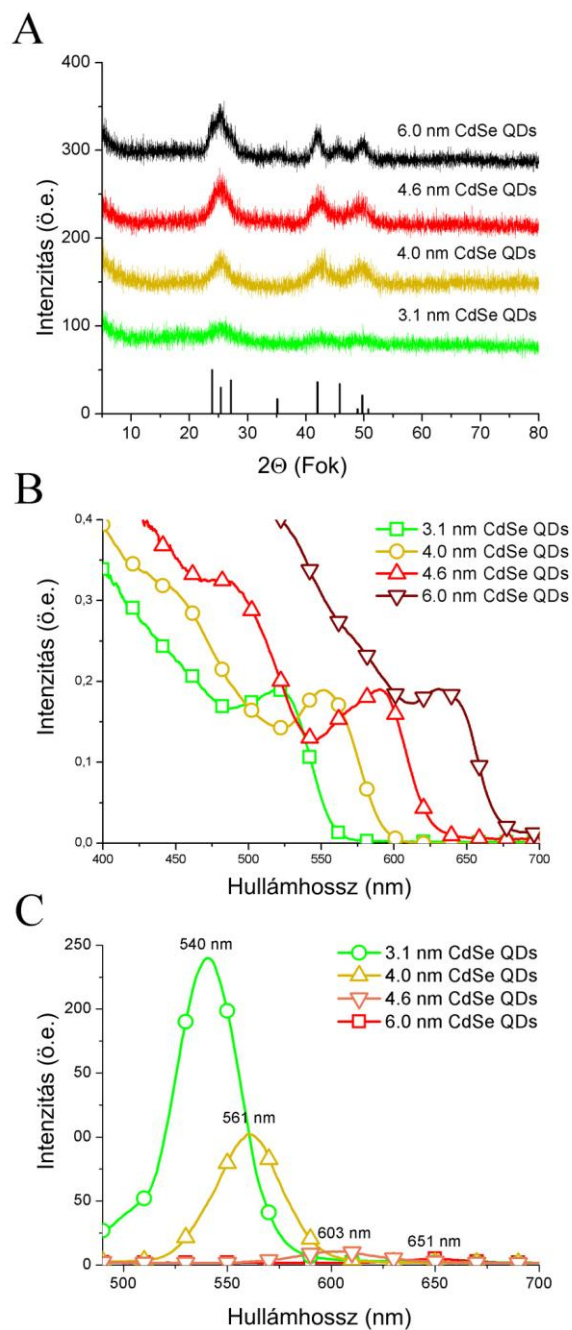
5.1 A CdSe kvantum dotok jellemzése

A négy különböző átlagos átmérővel rendelkező CdSe kvantum dotokat szintézisük után az előzőekben említett kétfajta eljárással kapcsoltuk a TiONW struktúrához. A kisebb méretű nanokristályokat oktadecénben szintetizálva 3,1 nm-es átlagos átmérő esetén 30 másodperces mintavételezés után a standard deviáció (st. dev., az átlagtól való átlagos eltérés) 10%-nak bizonyult, míg a 90 másodperces, 4,0 nm átlagos átmérőjű nanorészecske esetén a st. dev. 10%-os lett. A nagyobb méretű kvantum dotok esetén, melyeket „fordított sorrendű szintézis” eljárással állítottunk elő, a 4,6 nm átlagos átmérővel rendelkező, 1 perces kristálynövekedés elteltével a nanorészecskéknek standard deviációja 7%-os, míg a 6,0 nm átmérőjű kvantum dotok esetében ez az érték 10%-nak bizonyult. A nanokristályok a TEM felvételek alapján valamennyi esetben hasonló mérettel és morfológiával rendelkeznek. A nanokristályok méreteloszlását szemléltető hisztogramok az adott nanokristályokhoz tartozó TEM felvételeken láthatóak (10. ábra).



10. ábra Transzmissziós elektronmikroszkópiás felvételek az egyes CdSe QDs mintákról.
(A) 3,1 nm, (B) 4,0 nm, (C) 4,6 nm és (D) 6,0 nm-es átlagos átmérővel

A 11. (A) ábrán látható a nanokristályok röntgendiffrakciós (XRD) felvételei, az x-tengelyen a hexagonális kristályszerkezetű CdSe kvantum dotokhoz tartozó reflexiókkal. Az ábrán valamennyi esetben látható, hogy a nanorészecskék hexagonális kristályszerkezettel rendelkeznek, valamint, hogy a növekvő kristálmérettel a jellemző diffrakciós csúcsok is egyre jobban láthatóvá válnak. A 6,0 nm átmérőjű CdSe QDs esetén a $2\theta = 45.8^\circ$ -nál már az (101)-es kristálysíkhöz tartozó csúcs is megjelenik, amely a nanokristályok nagyobb mérete miatt látható, hiszen ezen kvantum dotok a tömbfázishoz már közelebb állnak, mint a kisebb méretű nanorészecskék.



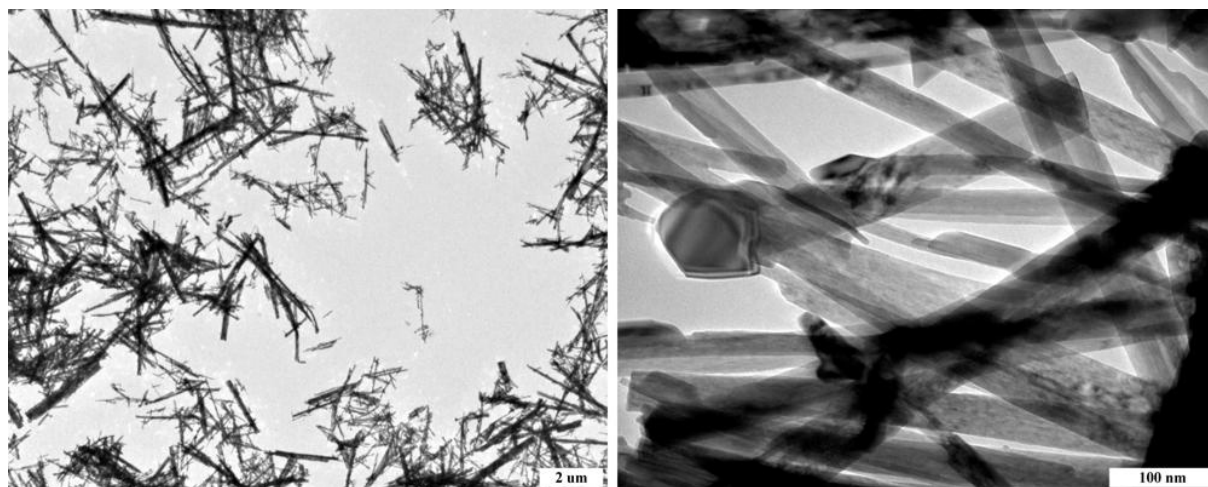
11. ábra A különböző méretű CdSe QDs minták XRD felvételei, UV-Vis abszorpciós spektrumai és fotolumineszcencia spektrumai

A különböző méretű nanorészecskék UV-Vis abszorpciós spektruma a 11. (B) ábrán látható. Az abszorpciós csúcsok a látható tartományban figyelhetők meg jellegzetes lefutású görbékkel, valamint a csúcsok maximumai nagyobb hullámhosszak felé tolódnak el nagyobb kristálméret esetén. Az első abszorpciós csúcsok maximum értékei növekvő átlagos átmérő esetén 520, 551, 590 és 632 nm hullámhosszúnak adódtak.

A CdSe QDs minták fotolumineszcencia (PL) spektrumai ugyanakkora abszorbanancia értéken kerültek felvételre. A növekvő nanokristály-mérettel az emissziós maximum a nagyobb hullámhosszak felé tolódik, fokozatosan csökkenő intenzitás mellett. A PL csúcsok maximumai a 3,1 4,0 4,6 és 6,0 nm átlagos átmérővel rendelkező QDs esetén rendre 540, 561, 603 és 651 nm hullámhosszúnak adódtak. A 6,0 nm átmérőjű nanokristályok esetén figyelhető meg a leggyengébb intenzitás 651 nm-nél, mely meglehetősen kis érték összehasonlítva a többi nanorészecske PL spektrumának intenzitásával. Ezen nanokristályok kvantumhasznosítása nem éri el a 2%-ot, mely a gyenge kvantumhatárolás jelenségéhez rendelhető, az előzőekben említett nagyobb méretből adódóan, a tömbfázis állapot megközelítése miatt.

5.2 TiO₂ nanoszálak jellemzése

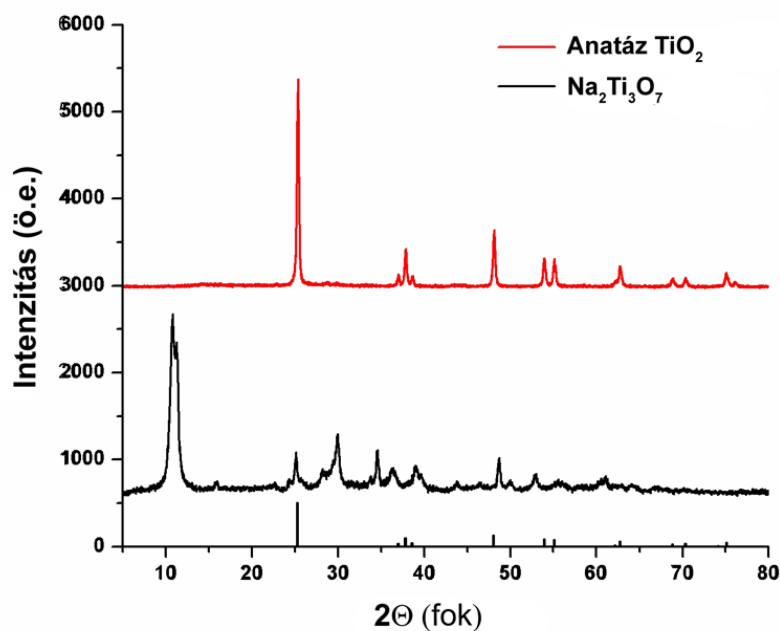
Az anatóz TiO₂ NWs – melyeket a különböző átlagos átmérővel rendelkező kvantum dotokkal fotoérzékenyítettünk – a szintézis után nátrium-trititanát (Na₂Ti₃O₇) formában kaptunk meg. E nanoszálakat mosva és hőkezelve előállítottuk elő a fotokatalízisben használható megfelelő kristályszerkezetet. A TiO₂ nanoszálakról készített TEM felvételeken látható, hogy a 12 órán át tartó 600 °C-os hőkezelés után is megmaradt a szálak szerkezet (12. ábra).



12. ábra Anatáz TiO₂ nanoszálak TEM felvételei

Az nanoszálak 749 ± 605 nm hosszúsággal, valamint 49 ± 35 nm átmérővel rendelkeztek.

A nanoszálak a 12 órás hőkezelést követően már anatáz kristályszerkezettel rendelkeztek, amely a fotokatalízisben ilyen formában már alkalmazható. A nanoszálak röntgendiffraktogramja a hőkezelés előtt, illetve azt követően a 13. ábrán látható.



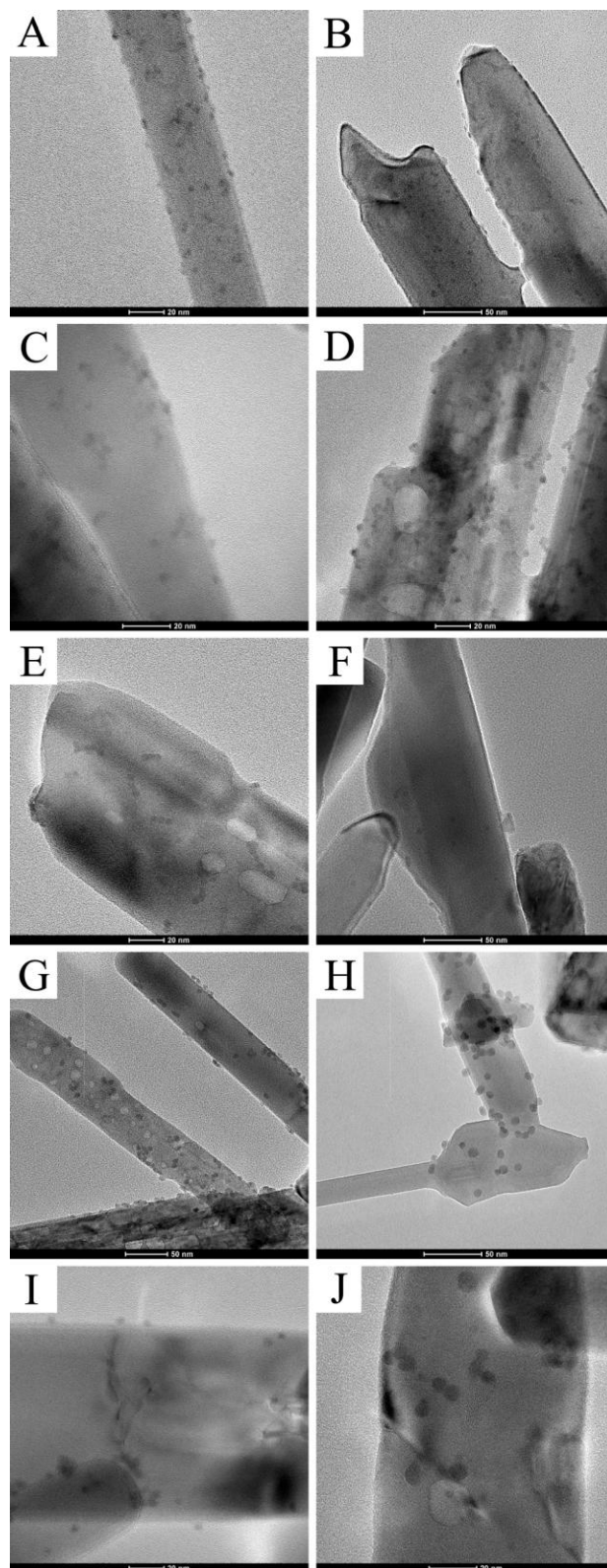
13. ábra $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanoszálak és a TiO_2 nanoszálak röntgendiffraktogramjai (valamint az anatáz kristályszerkezetű TiO_2 -hoz tartozó reflexiók)

5.3 A CdSe nanorészecskékkel érzékenyített TiO_2 nanoszálak jellemzése

A CdSe kvantum dotoknak a TiONWs felületére kötésében két eljárást alkalmaztunk, ahogy azt fent említettük. Az első esetben direkt kapcsolat volt a nanokristályok és a nanoszálak között, még a második módszer esetén TGA molekulán keresztüli csatolást alkalmaztunk. A direkt módszer esetén a szálakat toluolos kvantum dotokat tartalmazó szuszpenzióban 8 órán át intenzíven kevertetve kezeltük. A 8 órás reakcióidőt a homogén nanokristály-borítottság elérése céljából választottuk, ugyanis hosszabb szintézisidővel a nanorészecskék aggregálódhatnak a nanoszálak felületén. Az eljárás Guijarro és társai [34] korábbi munkáján alapszik, miszerint hosszan tartó, direkt adszorpciós eljárás esetén nagyfokú aggregáció figyelhető meg. Az aggregáció probléma lehet, mivel a nanoszálak felülete a hidrofób oldalláncokat (olajsav, trioktilfoszfin) tartalmazó nanokristályok hatására hidrofóbbá válhat, ezért az eredetileg hidrofil sajátosságú nanoszálak már kevésbé lehetnek felfuszpendálhatók a vizes közegű metilnarancs oldatban, így a MO-bontás hatásfoka csökkenhet.

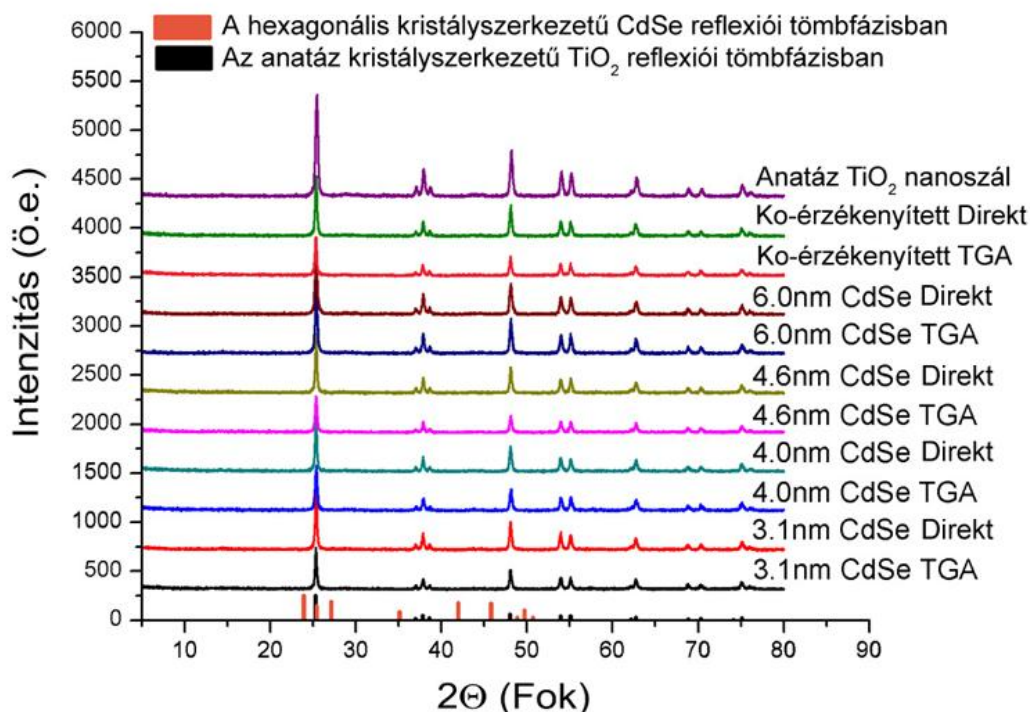
Ezzel ellentétben a tioglikolsavval történő felülethez kötés esetén 48 órás szintézisidőt alkalmaztunk, ugyanis Guijarro és társai megfigyelték, hogy az IPCE értékek növekednek a nagyobb felületi borítottsággal, kötőmolekula alkalmazásakor. Ez okból választottuk mi is a hosszabb reakcióidőt a TGA kötőmolekula alkalmazásakor.

A TEM felvételek alapján (14. ábra) a nanokristályok minden esetben megfigyelhetőek voltak a TiO_2 nanoszálak felületén, ahogy az megjósolható volt az eredetileg fehér színű TiO_2 minták nanokristály-szuszpenzióval történő kezelése utáni enyhén pirosas elszíneződéséből. Valamennyi mintán viszont bizonyos fokú aggregáció így is látható függetlenül a kapcsolódás módjától, ez azonban nem jelentett problémát a fotokatalízisben, valamennyi minta felfuszpendálható volt a metilnarancs oldatban.



14. ábra A CdSe részecskékkel érzékenyített TiO_2 nanoszálak TEM felvételei. A bal oldalon lévő oszlopban a direkt, míg a jobb oldalon a TGA-val kötött, érzékenyített nanoszálak láthatóak. (3,1 nm CdSe (A), (B), 4,0 nm CdSe (C), (D), 4,6 nm CdSe (E), (F), 6,0 nm (G), (H), és ko-érzékenyített NWs (I), (J))

A különböző kvantum dotokkal érzékenyített nanoszálak röntgendiffrakciós felvételein a nanokristályok reflexiói nem figyelhetők meg az anatóz TiO_2 nanoszálak reflexiói mellett, ami a CdSe részecskék viszonylag kis tömegarányával, valamint a kis méretükkel magyarázható, ugyanis a kis mérettel rendelkező CdSe nanorészecskék esetén a röntgendiffraktogramok meglehetősen zajossá, és a csúcsok kis intenzitásai miatt „elnyújtottá” válnak (15. ábra).

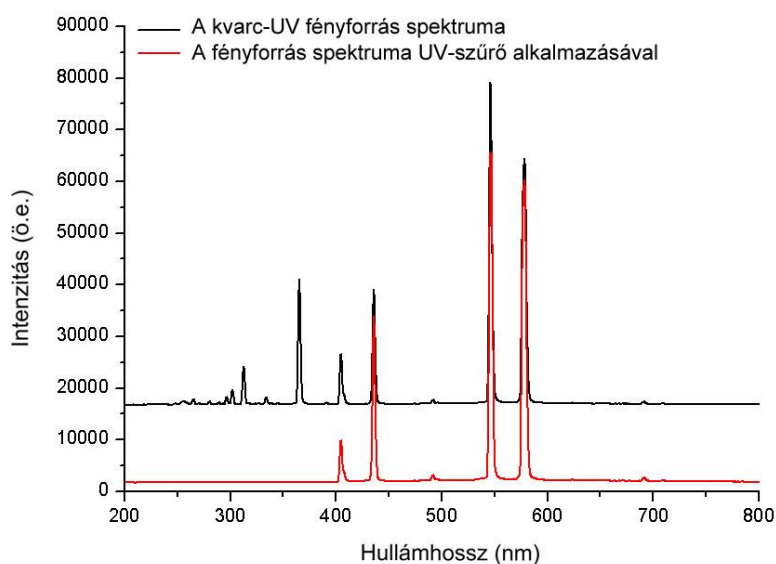


15. ábra CdSe QDs-kal fotoérzékenyített TiO_2 nanoszálak XRD felvételei a megfelelő reflexiókkal

Az energiadisziperzív röntgenspektroszkópiás mérések alapján a kadmiumtartalom a tioglikolsavval kapcsolt nanokristályok esetén kissé nagyobb értéknek adódott, mint közvetlen érzékenyítés esetén. A Cd-tartalomra a következő átlagos értékek adódtak: 1,2 atom % 8 órás reakcióidő után direkt adszorpció esetén, és 1,6 atom % 48 óra elteltével TGA-val történő kapcsolás alkalmazásával. A CdSe/ TiO_2 tömegarányok (3 mintavételi pont alapján) a következőképpen alakultak: 3,1 nm CdSe – TGA: 3,4%, direkt: 2,1%; 4,0 nm CdSe – TGA: 3,8%, direkt: 3,8%; 4,6 nm CdSe – TGA: 3,9%, direkt: 2,9%; 6,0 nm CdSe – TGA: 4,2%, direkt: 1,2%; ko-érzékenyített (3,1+6,0 nm CdSe) – TGA: 4,8%, direkt: 2,6 %.

5.4 Metilnarancs bontás vizsgálata

A TiO_2 nanorészecskék fotoérzékenyítésének sikerességét metilnarancs-bontási modellreakcióval kívántuk bizonyítani látható fényben történő fotokatalitikus vizsgálatokkal. Fényforrásként egy 40W-os kvarc UV lámpát alkalmaztunk, amely tartalmazott egy UV szűrőt, melynek funkciója a 400 nm alatti hullámhosszaknak kiszűrése, ezáltal a reakció látható fényben játszódott le. A fényforrás spektruma a 16. ábrán látható.

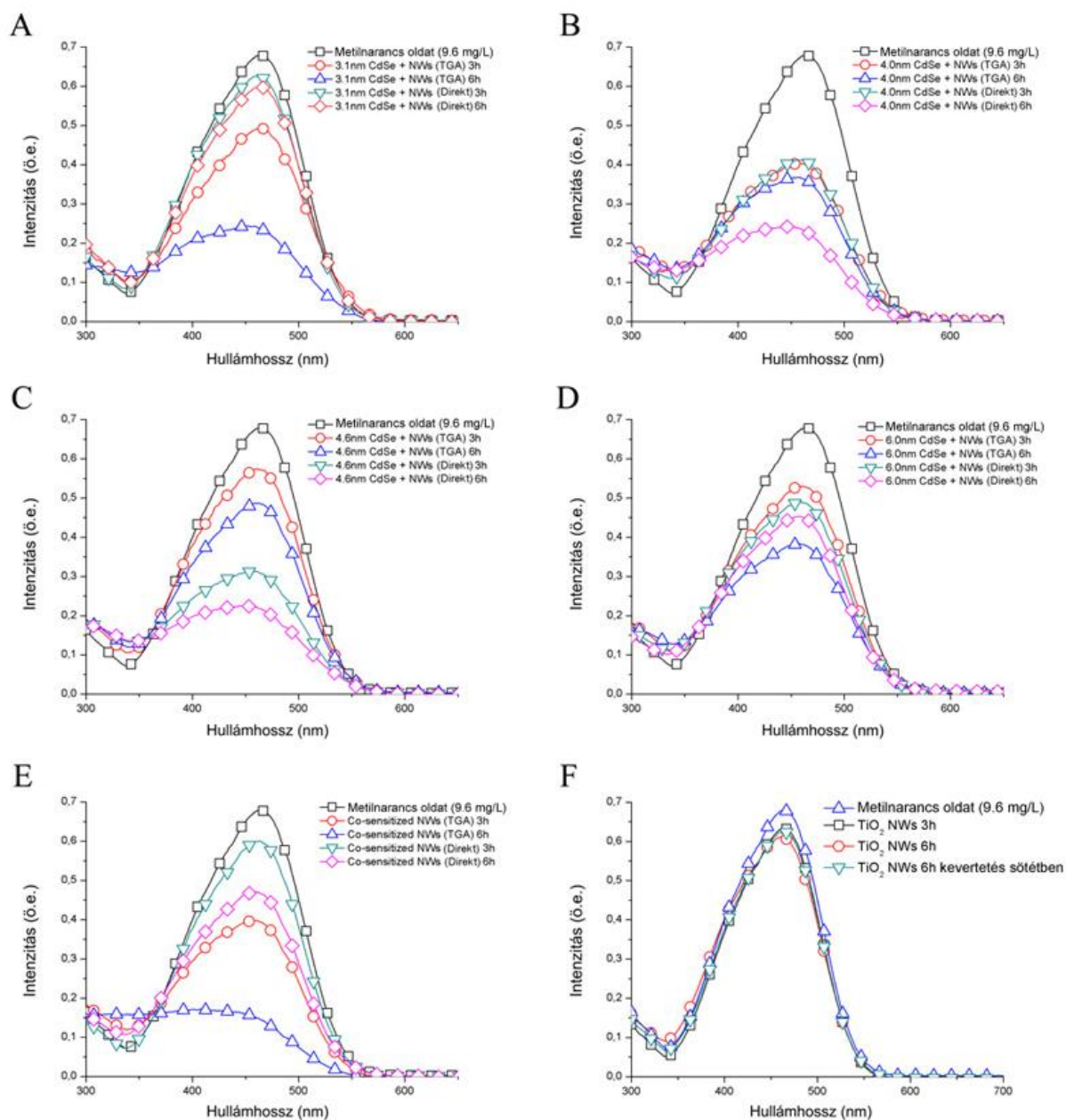


16. ábra A fényforrás spektrumának energia eloszlása 400 nm-es UV szűrő alkalmazásával és nélküle

Mivel a 400 nm alatti tartomány kiszűrésre került, így a nanoszálaknak a sikeres MO bontása a látható fényben az elektronok átjutását igazolta a nanorészecskék vezetési sávjából a nanoszálak vezetési sávjába. A fényforrás négy legintenzívebb csúcsa rendre 404, 436, 547 és 578 nm hullámhosszaknál található. Az első abszorpciós maximum a négy különböző átlagos átmérővel rendelkező nanokristályok esetén 520 (3,1 nm), 551 (4,0 nm), 590 (4,6 nm) és 632 nm (6,0 nm) hullámhosszaknál voltak, ez okból kifolyólag az első két csúcs elegendő energiával rendelkezett ahhoz, hogy valamennyi nanorészecskéből elektront váltson ki.

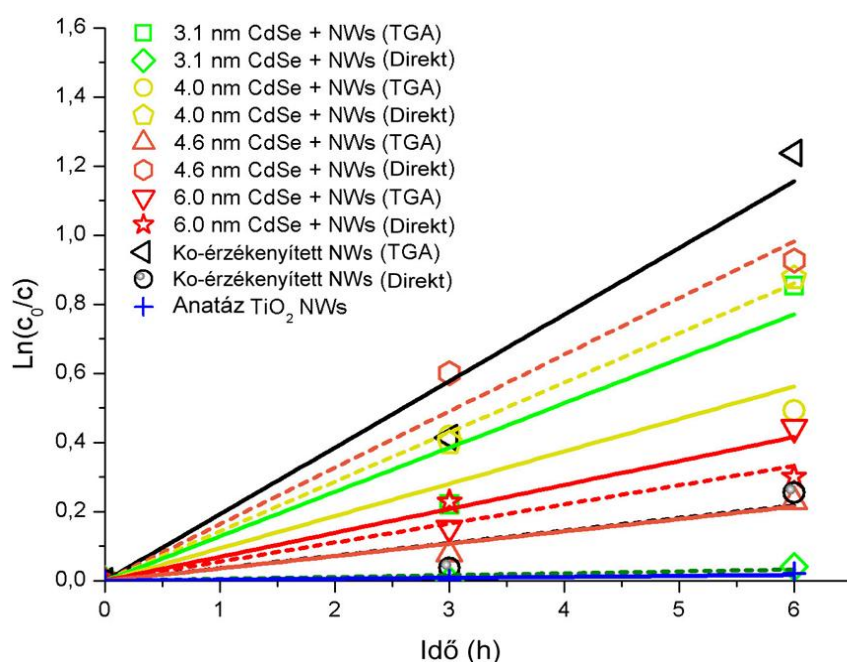
A metilnarancs szuszpenziót látható fényel történő besugárzása után lecentrifugáltuk és a felülúszóban megmaradó metilnarancs koncentrációját

meghatároztuk. A metilnarancs felülészók UV-Vis spektrumai a különböző minták esetén, 3 illetve 6 órás reakció időt követően a 17. ábrán láthatóak.



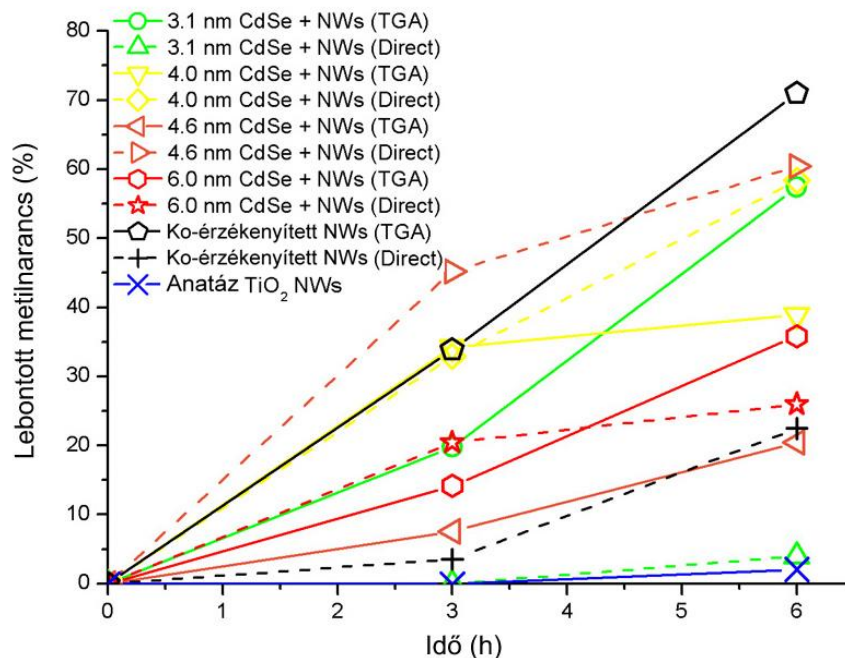
17. ábra A megmaradó MO mennyiségének UV-Vis spektrumai 3 és 6 óra besugárzás után a különböző méretű CdSe QDs-kal érzékenyített NWs-nak: 3,1 nm QDs (A), 4,0 nm QDs (B), 4,6 nm QDs (C), 6,0 nm QDs (D), 3,1 + 6,0 nm QDs (E) valamint a QDs-kat nem tartalmazó nanoszálak MO oldatban történő különböző körülmények között vizsgált spektrumai (F)

A TiO_2 nanoszálak felületén adszorbeált metilnarancs mennyisége 0,7 mg-nak adódott a 6 órás sötétben történő keverést követően, ezért az egyes MO bontás hatásfokának számítása esetén a koncentráció értékeket ezzel az értékkel korrigáltuk. A nanokristályokat nem tartalmazó TiO_2 nanoszálak minimális fotokatalitikus aktivitást mutattak a 400 nm-es szűrő alkalmazása esetén. A metilnarancs-bontások koncentráció-változásának linearizált formája a különböző méretű kvantum dotokkal érzékenyített nanoszálak esetén a 18. ábrán látható. (Az egyszerű vonalak a TGA-val történő érzékenyítést, még a szaggatott vonalak a direkt módon fotoérzékenyített nanoszálakat jelölik.)



18. ábra A fotoérzékenyített TiO_2 nanoszálak metilnarancs-bontás utáni koncentráció változásának linearizált formája

A legnagyobb bontási hatásfokot a TGA-val kötött ko-érzékenyített TiO_2 nanoszálak esetében tapasztaltuk. Ez esetben a nanoszálak a kezdeti metilnarancs mennyiségének 71,0%-át bontották el látható fény hatására 6 órás besugárzást követően. A közvetlenül felvitt, ko-érzékenyített minta esetében a hatásfok viszont messze elmarad a TGA-val kezelt szálakhoz képest, ugyanis ebben az esetben a minta a kezdeti MO mennyiségének 22,5%-át bontotta el 6 óra alatt, habár a direkt kapcsolt minta esetén a CdSe tartalom kevesebbnek is adódott. (A metilnarancs bontás alakulása az idő függvényében a 19. ábrán látható)



19. ábra A metilnarancs bontásának alakulása az idő függvényében

A 4,6 nm átlagos átmérővel rendelkező nanokristályokkal fotoérzékenyített NWs direkt felvitel esetén a MO bontás hatásfoka 60,4%-nak bizonyult, ami a második legjobb eredmény az érzékenyített minták körében. Ez esetben ez majdnem háromszor nagyobb hatásfokot jelent a TGA-val kötött nanoszálakhoz képest, annak ellenére, hogy a kötőmolekulán keresztül felvitt nanokristályok esetében a CdSe tartalom nagyobb volt. A direkt érzékenyített, 4,0 nm átmérőjű CdSe nanorészecskéket tartalmazó NWs 58,3%-kal szintén nagyobb hatásfokkal bontotta a metilnarancs mintánkat, mint a TGA kötőmolekulán keresztül fotoérzékenyített nanoszálak, körülbelül azonos nanorészecske tartalom esetén. A 3,1 nm átlagos átmérővel rendelkező kötőmolekulával kapcsolt CdSe NWs 3,4% CdSe tömegarányával 57,4%-os bontást értünk el, habár ennek direkt érzékenyített párja, csak 4 %-os hatásfokot mutatott 2%-os nanokristály tartalom mellett. A MO bontás értékeit a megfelelő CdSe tömegarányokkal a 2. táblázat tartalmazza.

Az EDX és BET mérések alapján a nanokristály-koncentrációk 1g nanoszál tömegre lettek számolva azzal a megfontolással, hogy a kvantum dotok azonos méretűek és gömb alakúak. A ko-érzékenyített TiONWs esetében – melyek 3,1 és 6,0 nm átlagos átmérőjű CdSe QDs-t tartalmaztak – az egyes nanokristályok számát egyenlőnek vettük. A felületi borítottságot számolva feltételeztük, hogy a nanokristályok kör alakúak, valamint ugyanazon átmérővel rendelkeznek. A nanoszálakon lévő kvantum dotok felületét – melyek abszorbeálják a megfelelő hullámhosszúsággal rendelkező elektromágneses

sugárzást – a számolás során pedig félgömb alakúaknak feltételeztük a megfelelő átmérővel. Ezen értékeket, valamint az 1 m²/g nanokristály felületre normalizált MO bontási hatásfokokat a 6 óra bontást követően, a 2. táblázat tartalmazza. A nanokristályokat nem tartalmazó anatóz kristályszerkezetű titán-dioxid nanoszálak felülete a BET mérés során 103 m²/g értéknek adódott.

	CdSe QDs tömegarány (%)	Részecskék koncentrációja (x10 ¹⁰ részecske*cm ⁻²)	Felületi borítottság	Számított QD felület (m ² /g)	MO bontás 6 óra elteltével (%)	Normalizált MO bontás 6 óra elteltével (%)	k _{app} ⁻³ (min ⁻¹)
3,1 nm CdSe + NWs (TGA)	3,41	36,4	0,027	5,7	57,4	10,1	2,14 ± 0,324
3,1 nm CdSe + NWs (Direkt)	2,06	22,0	0,017	3,4	4,0	1,2	0,089 ± 0,031
4,0 nm CdSe + NWs (TGA)	3,79	18,8	0,023	4,9	38,9	8,0	1,56 ± 0,271
4,0 nm CdSe + NWs (Direkt)	3,83	19,0	0,024	4,9	58,3	11,8	2,39 ± 0,060
4,6 nm CdSe + NWs (TGA)	3,92	12,8	0,021	4,4	20,5	4,7	0,595 ± 0,056
4,6 nm CdSe + NWs (Direkt)	2,91	9,49	0,016	3,3	60,4	18,3	2,73 ± 0,216
6,0 nm CdSe + NWs (TGA)	4,18	6,14	0,017	3,6	35,8	10,0	1,16 ± 0,108
6,0 nm CdSe + NWs (Direkt)	1,23	1,81	0,005	1,1	26,0	23,6	0,922 ± 0,123
Ko-érz, NWs (TGA)	4,8	12,4	0,022	4,6	71,0	15,4	3,21 ± 0,323
Ko-érz, NWs (Direkt)	2,64	6,81	0,014	2,5	22,5	9,0	0,605 ± 0,143

2. táblázat CdSe tömegarány, részecske koncentráció, felületi borítottság, QD felület, MO bontás és k_{app} értékek a különböző QDs-kal fotoérzékenyített nanoszálak esetén

A különböző festékeknek TiO₂ katalizált lebontása a Langmuir-Hinshelwood mechanizmust követi, amely kis festékkoncentrációk esetén elsőrendű kinetikai

megfontolásoknak tesz eleget. Ezen kinetika leírható az $\ln(c_0/c) = k_{app}t$ egyenlettel, ahol c a t időpillanatban mért festékkoncentráció, c_0 a kezdeti koncentráció és k_{app} a látszólagos sebességi koefficiens [35]. A fotoérzékenyített nanoszálak látszólagos sebességi együtthatói szintén a 2. táblázatban láthatóak. A nanokristályokat nem tartalmazó TiONWs minimális fotokatalitikus aktivitást mutatnak ($k_{app} = 0.0468 \cdot 10^{-3} \pm 0,00165 \cdot 10^{-3}$) látható fénnel történő besugárzás esetén, míg a legnagyobb hatásfokot elérő ko-érzékenyített TGA-val kapcsolt NWs esetében 68,6-szor nagyobb értéket mértünk ($k_{app}=3.21 \cdot 10^{-3} \pm 0,323 \cdot 10^{-3}$). Összehasonlítva ezen eredményeket, az UV fénnel történő MO bontást követően, hasonló kísérleti paramétereket alkalmazva, szintén TiO₂ nanoszálak esetén, [36], a nanoszálak UV fény hatására csak 25,5-ször nagyobb fotokatalitikus aktivitást értek el ($k_{app} = 0.082 \pm 0.003$), mint a mi esetünkben a CdSe QDs-kal érzékenyített nanoszálak, látható fény alkalmazásakor.

A CdSe kvantum dotokkal érzékenyített TiO₂ nanoszálak hatékonyságát meglehetősen nehéz összehasonlítani az irodalomban fellelhető más eredményekkel, azonban a minták a 40 W teljesítményű fényforrás esetén is a kezdeti metilnarancs mennyiségének 60-70%-át elbontották, amely jó eredménynek mondható, 6 óra besugárzás után.

W. Ho és társai [37] CdSe QDs-kal fotoérzékenyített TiO₂ nanorészecskéket állítottak elő ultrahangos eljárással és a fotokatalitikus aktivitását 4-klórfeol lebontásával vizsgálták 300W teljesítményű wolfram halogén lámpával, melyen UV szűrő elhelyezésével a 400 nm alatti hullámhosszúságú elektromágneses sugárzást szintén kiszűrték. 200 mg fotokatalitikusan aktív részecskét szuszpendáltak fel 200 mL $2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L 4-klórfeol vizes oldatában. Az érzékenyített katalizátor 32%-át bontotta el a kezdeti 4-klórfeol mennyiségének 8 órás besugárzást követően. CdS QDs esetében Zhu és társai [38] TiO₂ nanocsöveket (NTs) szintetizált CdS nanokristályokkal és ezen NTs 83,7%-át bontották el a kezdeti metilénkék (MB) oldatnak 150W teljesítményű xenon ívlámpa használata esetén (50 mg katalizátort és 100 mL 20 mg/L MB oldatot alkalmazva) 6 órás besugárzás elteltével.

A normalizált metilnarancs bontási hatásfokok esetén ($1 \text{ m}^2/\text{g}$ nanokristály felületi borítottságra számolva) az előzőektől némileg eltérő eredményeket kaptunk a különböző minták esetén, ahogy az a 2. táblázatban látható. Ezen normalizált adatok alapján a legnagyobb – 6,0 nm CdSe QDs-kal közvetlen érzékenyített nanoszálak érték el a legjobb hatásfokot. Ezt követi a szintén direkt módon felvitt 4,6 nm CdSe nanorészecskékkal érzékenyített NWs. A TGA molekulán keresztül kapcsolt ko-érzékenyített minták a 6,0

nm-es CdSe kvantum dotokkal érzékenyített nanoszálak hatásfokának csak a 65%-át érték el, amennyiben ezekkel a normalizált értékekkel számolunk. A TGA-val kapcsolt ko-érzékenyített NWs után a 4,0 nm-es CdSe-del direkt érzékenyített szálaknak lett a legjobb hatásfoka, 11,8%. A legrosszabb értéket ebben az esetben a legkisebb – 3,1 nm direkt módon felvitt QDs-kal érzékenyített szálak adták 1,2% hatásfokkal. Azt tapasztaltuk, hogy a legtöbb esetben a bifunkciós kötőmolekula nélkül fotoérzékenyített TiO₂ nanoszálak jobb eredményt értek el, mint a TGA-val kapcsolt nanorészecskék, amit az elektron átjutását gátló tioglikolsavnak tulajdonítottunk. Ez az eredmény jó egyezést mutat a Guijarro és munkatársai által kapott eredményekkel [39], ahol az IPCE értékek magasabbak voltak direkt adszorpció esetén, mint kötőmolekula alkalmazásakor.

Végző következtetésként elmondhatjuk, hogy a CdSe kvantum dotokkal fotoérzékenyített TiO₂ nanoszál struktúrák eredményes fotokatalizátorok látható fénnel történő besugárzás esetén. Valamint megállapítható, hogy a bifunkciós kötőmolekula nélkül fotoérzékenyített TiO₂ nanoszálak jobb bontási hatásfokot értek el a legtöbb esetben, tehát a felületre történő direkt felvitel ígéretesebb módszernek mondható. Elmondható továbbá, hogy a ko-érzékenyített nanoszálak is igen eredményesnek bizonyultak, mivel különböző hosszúságú elektromágneses sugárzást képesek abszorbeálni. A nagyobb nanokristályokkal érzékenyített szálaktól is jó eredmény várható, mivel igen nagy hatásfokot mutattak, ha a nanokristályok felületét normalizáltuk. Ennek az oka valószínűleg a nagyobb méretű nanokristályok könnyebb gerjeszthetősége, a kisebb tiltott sávjuknak köszönhetően. Továbbá levonható azon következtetés is, hogy a fotoérzékenyített nanoszálak nagyszerű fotokatalizátorok lehetnek az igen elterjedt nanorészecske és nanocső struktúrák mellett.

6. Összefoglalás

Munkám során az elektromágneses sugárzás látható tartományának különböző hullámhosszain emittáló CdSe kvantum dotok, valamint az alkáli hidrotermális módszerrel előállított titán-dioxid nanoszálak szintézisét sikeresen kiviteleztük.

A TiO_2 nanoszálak felületére a megfelelő kötőmolekulákon keresztül, valamint kötőmolekula nélkül is felvittük a CdSe nanorészecskéket, ezáltal fotoérzékenyítve azt. Az érzékenyítés sikerességét metilnarancs-bontási modellreakciókkal bizonyítottuk.

A CdSe nanorészecskékkel érzékenyített TiO_2 nanoszálak fotokatalizátorként, valamint harmadik generációs napelemként történő alkalmazása is ígéretesnek tűnik, mivel az érzékenyítés viszonylag egyszerűen kivitelezhető és iparilag is alkalmazhatóvá válhat.

7. Irodalomjegyzék

- [1] L. E. Bras „Electronic wavefunctions in semiconductor clusters” *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 2555
- [2] A. I. Ekimov et al. „Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals” *JETP Lett.*, 34 (1981) 345–349
- [3] V. K. La Mer et al. „Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols” *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 4847-4854
- [4] L. E. Brus et al. „Quantum crystallites and nonlinear optics” *Appl. Phys. A*, 53 (1991) 465-474
- [5] C. B. Murray et al. „Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites” *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 8706–8715
- [6] Z. A. Peng et al. „Formation of High-Quality CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals Using CdO as Precursor” *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 183–184
- [7] L. Qu et al. „Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals” *Nano Lett.*, 1 (2001) 333–337
- [8] J. Zhao et al. „Electroluminescence from isolated CdSe/ZnS quantum dots in multilayered light emitting diodes” *J. Appl. Phys.*, 96 (2004) 3206
- [9] C. Burda et al. „Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes”, *Chem. Rev.*, 105 (2005) 1025-1102
- [10] M. Dahan et al. „Time-gated biological imaging by use of colloidal quantum dots” *Opt. Lett.*, 26 (2001) 825-827
- [11] W. C. W. Chan et al. „Quantum Dot Bioconjugates for Ultrasensitive Nonisotopic Detection” *Science*, 281 (1998) 2016-2018
- [12] D. Loss et al. „Quantum computation with quantum dots” *Phys. Rev. A*, 57 (1998) 120
- [13] R. Vogel et al. „Quantum-Sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ Particles as Sensitizers for Various Nanoporous Wide-Bandgap Semiconductors” *J. Phys. Chem.*, 98 (1994) 3183
- [14] R. Plass et al. „Quantum Dot Sensitization of Organic-Inorganic Hybrid Solar Cells” *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 7578

- [15] T. Kasuga et al. „Formation of Titanium Oxide Nanotube” *Langmuir*, 14 (1998) 3160
- [16] E. Horváth et al. „Hydrothermal Conversion of Self-assembled Titanate Nanotubes into Nanowire in a Revolving Autoclave” *Chem. Mater.*, 19 (2007) 927
- [17] P. V. Kamat et al. „Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion” *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 2834–2860
- [18] P. V. Kamat et al. „Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters” *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 18737-18753
- [19] H. W. Hillhouse et al. „Solar cells from colloidal nanocrystals: Fundamentals, materials, devices, and economics” *C. Op. in Coll. & Interf. Sci.*, 14 (2009) 245-259
- [20] I. Repins et al. „19,9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81,2% fill factor” *Prog. in Photov.*, 16 (2008) 235-239
- [21] A. G. Pattantyus-Abraham et al. „Depleted-Heterojunction Colloidal Quantum Dot Solar Cells,” *ACS Nano*, 4 (2010) 3374-3380
- [22] A. Kongkanand et al. „Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture” *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 4007-4015
- [23] H. Sargent et al. „Infrared quantum dots” *Adv. Mater.*, 17 (2005) 515-522
- [24] U. Bach et al. „Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies” *Nature*, 395 (1998) 583-585
- [25] N. Guijarro et al. „CdSe Quantum Dot-Sensitized TiO₂ Electrodes: Effect of Quantum Dot Coverage and Mode of Attachment” *J. Phys. Chem. C*, 113 (2009) 4208-4214
- [26] M. Hodos et al. „Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles” *Chem. Phys. Lett.*, 399 (2004) 512-515
- [27] I. Robel et al. „Quantum Dot Solar Cells. Harvesting Light Energy with CdSe Nanocrystals Molecularly Linked to Mesoscopic TiO₂ Films” *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 2385–2393
- [28] P. Hoyer et al. „Photoconduction in porous TiO₂ sensitized by PbS quantum dots” *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 349–351

- [29] J. H. Bang et al. „Quantum Dot Sensitized Solar Cells. A Tale of Two Semiconductor Nanocrystals: CdSe and CdTe” *ACS Nano*, 3 (2009) 1467-1476
- [30] J. Fang, et al. „Sensitization of nanocrystalline TiO₂ electrode with quantum sized CdSe and ZnTCPC molecules” *Chem. Phys. Lett.* 270 (1997) 145–151
- [31] W. Lee et al. „Co-sensitization of vertically aligned TiO₂ nanotubes with two different sizes of CdSe quantum dots for broad spectrum” *Electrochem. Comm.*, 10 (2008) 1579–1582
- [32] Zhong et al. „Facile and Reproducible Synthesis of Red-Emitting CdSe Nanocrystals in Amine with Long-Term Fixation of Particle Size and Size Distribution” *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 526
- [33] W. W. Yu et al. „Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals” *Chem. Mater.*, 15 (2003) 2854
- [34] H-J. Koo et al „Fabrication of heterosensitizer-junction dye-sensitized solar cells” *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 142103
- [35] A. Katti et al. „Self-assembly hydrothermal assisted synthesis of mesoporous anatase in the presence of ethylene glycol” *Catal. Comm.*, 10 (2009) 2036
- [36] Wu et al. „Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Nanofibers and Their Flexible Composite Films: Decomposition of Organic Dyes and Efficient H₂ Generation from Ethanol–Water Mixtures” *Nano. Res.*, 4 (2011) 360
- [37] W. Ho et al. „Sonochemical synthesis and visible light photocatalytic behavior of CdSe and CdSe/TiO₂ nanoparticles” *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 247 (2006) 268
- [38] J. Zhu et al. „Synthesis and characterization of bamboo-like CdS/TiO₂ nanotubes composites with enhanced visible-light photocatalytic activity” *Nanopart. Res.*, 10 (2008) 729
- [39] H-J. Koo et al „Fabrication of heterosensitizer-junction dye-sensitized solar cells” *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 142103

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi docensnek, Dr. Kukovecz Ákos egyetemi docensnek, hogy az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken lehetővé tették TDK dolgozatom elkészítését, valamint témavezetőmnek Győri Zoltán Ph.D. hallgatónak, aki mindvégig mellettem állt, és rendkívül nagy segítségemre volt munkám elvégzésében.

Köszönetet mondok továbbá Madarász Dániel Ph.D. hallgatónak és Pusztai Péter Ph.D. hallgatónak, hogy munkám során mindvégig segítettek és értékes tanácsokkal láttak el, továbbá megköszönöm a tanszék valamennyi dolgozójának segítőkész támogatását.