



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Természettudományi és Informatikai Kar

Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék

**Ón-dioxid – titán-dioxid / többfalú szén nanocső
kompozitok előállítása és fotokatalitikus vizsgálata**

KÉSZÍTETTE:

Péter Nóra

Vegyész MSc II. évf.

TÉMAVEZETŐ:

Dr. Hernádi Klára, egyetemi tanár

Réti Balázs, Ph.D. hallgató

Szeged

2012

Tartalom jegyzék

1. Bevezetés	2
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1.Szén nanocsövek felfedezése és tulajdosságai	4
2.2.Szén nanocsövek előállításának módszerei	5
2.3. Szén nanocsövek tisztítása.....	6
2.4.Szén nanocsövek felhasználásának lehetőségei.....	7
2.5. Szén nanocső alapú kompozitok.....	7
2.6. Heterogén fotokatalízis	8
2.7. TiO ₂ -szén nanocső kompozitok a fotokatalízisben.....	10
2.8.A katalizátorok vizsgálatához alkalmazott módszerek	11
2.8.1. Röntgendiffrakto-metria.....	11
2.8.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia.....	12
2.8.3. Fajlagos felület meghatározása BET módszerrel.....	12
2.8.4. Ultraibolya és látható fény (UV-Vis) spektrofotometria	13
3. Céltűzés.....	14
4. Kísérleti rész.....	15
4.1. Katalizátorok előállítása	15
4.2. Katalizátorok jellemzése és fotokatalízis követésének műszeres módszere.....	16
4.3. Fotokatalitikus vizsgálatok	17
5. Eredmények és értékelésük.....	19
5.1. A minták kristályossága.....	19
5.2. A minták morfológiája.....	24
5.3. A minták fajlagos felülete.....	26
5.4. Fotokatalízis.....	26
6. Összefoglalás.....	32
7. Irodalomjegyzék.....	33
Melléklet	35
Köszönetnyilvánítás	39

1. Bevezetés

Diákköri munkámat az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken készítettem el. A kutató csoportban évek óta folynak olyan irányú vizsgálatok, amelyek különböző szén nanocső alapú kompozitok előállításával és ezeknek a felhasználásával foglalkozik. Az egyik lehetséges alkalmazási terület a heterogén fotokatalízis.

Manapság nagyon fontos a vízben és a levegőben található szerves szennyező anyagok eltávolítása, ártalmatlanítása. A cél olyan módszerek alkalmazása, melyek környezetbarátak, nem igényelnek vegyszereket, olcsók, illetve könnyen megvalósíthatóak.

Gyakorta alkalmaznak nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat, melyek lényegében a folyamatok során képződő oxigéntartalmú gyökök segítségével bontják el a szennyező anyagokat. Ezen eljárások egyik típusa a heterogén fotokatalízis. Fotokatalízisről akkor beszélhetünk, ha a szennyezők lebontása a szilárd fázisú, félvezető tulajdonságú katalizátor felületén megy végbe fénybesugárzás hatására. Félvezetőknek nevezzük azokat az anyagokat, amelyek az alkalmazott körülményektől függően mind vezetőként, mind szigetelőként viselkedhetnek. Alacsony hőmérsékleten szigetelők, magasabb hőmérsékleten pedig vezetők, illetve megfelelő fény besugárzás hatására elektronok léphetnek át a vegyértéksávból a vezetési sávba. Az alkalmazni kívánt félvezetőnek a következő feltételeknek kell eleget tennie.^[1]

- olcsó
- könnyen hozzáférhető
- nagy mennyiségben áll rendelkezésre
- inert
- nem mérgező
- fotostabilis
- megfelelő helyzetű vegyérték- és vezetési sávval rendelkezik
- aktív
- újrahasználatos

Ezeknek a feltételeknek a titán-dioxid eleget tesz. A titán-dioxid fotokatalízis során való alkalmazásának népszerűségét alátámasztja az ez idáig megjelent több száz cikk a témában. Ígéretesnek tűnik a felhasználásuk a víztisztítás területén, illetőleg öntisztító felületek kialakításában, akár fotokatalizátor tartalmú festékként, akár

nanométeres bevonat formájában pl. ha üvegeken van jelen a fotokatalitikusan aktív vegyület.

Katalizátorként gyakran kompozit anyagokat alkalmaznak. Kompozitoknak a többkomponensű anyagi rendszereket hívjuk. A gyakorlatban felhasznált kompozitok nagyobb hatékonyságot mutatnak, mint az egyes alkotók külön-külön.

Annak érdekében, hogy csökkenjen a TiO_2 töltéshordozóinak a rekombinációja, ezáltal növekedjen a fotokatalitikus hatékonyság, a titán-dioxidtól eltérő tiltott sávval rendelkező félvezetők (pl. ZnO , SnO_2 , WO_3 stb), kombinációját, fémekkel történő dópolást (pl. Fe, Cr, V stb) vagy a felület érzékenységének növelését alkalmazzák az újabb kutatások során. Ennek következtében lehetőség nyílik arra, hogy a látható tartományba eső sugárzást is hasznosítsuk a fotokatalitikus reakciók során, ami lehetőséget adna arra, hogy nap energia segítségével bontsuk el a szennyező anyagokat.

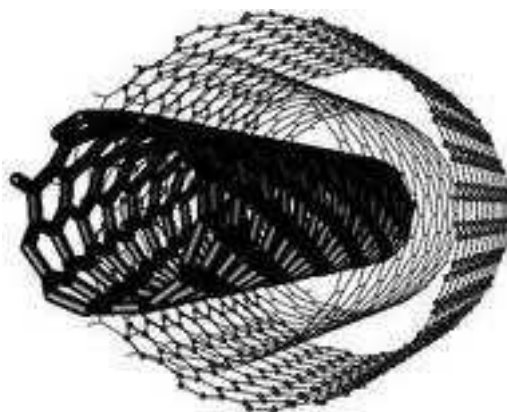
Mindezeket figyelembe véve munkánk során titán-dioxid tartalmú katalizátorokat állítottunk elő, illetve vizsgáltuk a hatékonyságukat folyadékfázisú fotokatalitikus reakciók során. A kompozitjaink a TiO_2 mellett SnO_2 -ot vagy SnO_2 -ot és többfalú szén nanocsövet (multiwalled carbon nanotube: MWCNT) tartalmazznak, annak érdekében, hogy nagyobb fotokatalitikus aktivitást érjünk el.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Szén nanocsövek felfedezése és tulajdosságai

1991-ben Iijima^[2] elektronmikroszkópos vizsgálatok során hosszú, szálszerű képződményeket figyelt meg a koromszemcsék között, melyeket Krätschmer-féle reaktorban szintetizáltak. Ezek a nanocsövek többfalúak voltak, ami azt jelenti, hogy úgy néznek ki mintha több különböző átmérőjű koncentrikus egyfalú nanocsövet helyeznénk egymásba. (1. ábra) Az egyfalú szén nanocsöveket pedig úgy képzelhetjük el, hogy egyetlen atom vastagságú grafitréteget (egy grafén lapot) feltekerünk, csövet formálunk belőle, melynek a végei egy-egy fél fullerénnel vannak lezárva.

Két évvel ezután már az egyfalú nanocsövek előállítására is lehetőség nyílt. Többfalú szén nanocsövek esetén a hengerpalástok közötti távolság 0,34 nm.^[3] Ez nagyobb, mint a grafit rétegei közötti távolság, ami 0,335 nm, de kisebb, mint a turbosztrikus grafit rétegei közötti távolság (0,344 nm). Turbosztrikus grafitról akkor beszélünk, ha az egymás fölött elhelyezkedő rétegekben a hatszögek állása véletlenszerű, azaz nem jellemző rá az ABAB elrendeződés. A nanocsövek külső átmérője jellemzően 10-20 nm, a hosszuk eléri az 1-10 μm -t. Az egyfalú szén nanocsövek átmérője az 1-2 nm-es tartományban található.

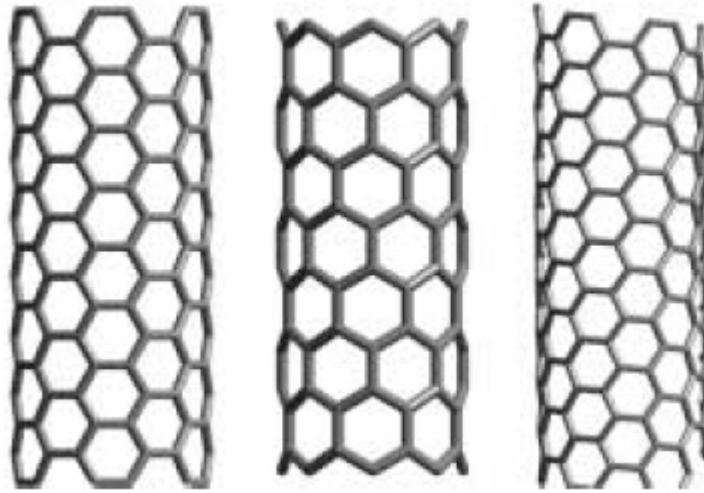


1. ábra Többfalú szén nanocső

A nanocsöveket tovább tudjuk csoportosítani aszerint, hogy milyen módon tekerednek fel bennük a grafitsíkok. Megkülönböztetjük a karosszék, cikk-cakk és királis struktúrákat. (2. ábra)

- karosszék: a hengerpalástot felépítő hatszögek rendelkeznek a cső hossz tengelyére merőleges oldalakkal

- cikk-cakk: a nanocsövet felépítő hatszögeknek vannak olyan oldalai, amelyek párhuzamosak a cső hossz tengelyével
- királis: a hossz tengely a hatszög oldalaival 0° és 30° közötti szöget zár be



karosszék

cikk-cakk

királis

2. ábra Különböző kiralitású egyfalú szén nanocsövek

A szén nanocsövek tulajdonságait a méretük, a szerkezetük és a felépítésük határozza meg. A hossz tengely mentén a szénatomok elrendeződése szabályos, ebben az irányban mutatott tulajdonságai hasonlóak a grafitéhez. Ezek többek között a mechanikai szilárdság, inertség, kémiai ellenálló képesség vagy a jó vezetőképesség.

Vannak olyan tulajdonságok is, amelyek különböznek a grafitétól. Ide tartoznak pl. az elektromos sajátságok, melyek a cső átmérőjével és helicitásával (a királis szög nagyságát adja meg) vannak összefüggésben, vagy a jelentős nagyságú fajlagos felület.

Az egyfalú szén nanocsövek viselkedését a grafitsík feltekerésének iránya határozza meg. A karosszék konfigurációjú csövek fémes vezetők, a cikk-cakk csövek egy harmada szintén, a többi beleértve a királis csöveket is félvezető tulajdonságúak.

2.2.Szén nanocsövek előállításának módszerei

- elektromos ívkisülés:^[4] Az előállítás során inert atmoszférában két grafit elektródot közelítenek, majd 20-25 V feszültségű és 50-120 A erősségű áramot kapcsolnak a rendszerre, ekkor létrejön az ívkisülés. A plazmában 5000-7000 °C hőmérsékletet tudunk elérni, ami elegendően magas ahhoz, hogy a grafit elpárologjon, illetőleg kialakulhasson a szén nanocsövekre jellemző szerkezet.
- lézeres elpárologtatás: Eleinte fullerének előállítására alkalmazták.^[5] Módosítások révén az eljárás alkalmassá vált egy, illetve többfalú szén

nanocsövek szintetizálásához. Kvarccső belsejében elhelyezett grafitömböt lézer impulzusok segítségével elpárologtatnak, majd a termék a reaktor végén található vízhűtési részen lerakódik.

- CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition):^[6, 7] Hordozós átmenetifém-katalizátorokat helyeznek kerámia-, kvarc- vagy fémcsőbe, melyet a reaktorba tesznek, ahol 700-900 °C-on a különböző szénhidrogének elbomlanak. A nanocsövek a katalizátor szemcséken növekednek. A képződött nanocső mennyiségét és a kísérő szennyezések pl. amorf szén arányát meghatározza a katalizátorkészítés során használt hordozó, átmenetifémek illetőleg a reaktáns és a vivőgáz anyagi minősége, valamint a reakcióidő és a reakció-hőmérséklet.

Természetesen léteznek más, kevésbé gyakran alkalmazott eljárások is a szén nanocsövek szintézisére pl. HiPCo (High Pressure Carbon monoxide) eljárás, mintázatok készítése litográfiával, cseppfolyós nitrogénben, illetve ammóniában végrehajtott szintézis.^[8, 9]

2.3. Szén nanocsövek tisztítása

Az előállítás módszerétől függetlenül a nanocsövek mellett keletkeznek grafitos nanorészecskék, fullerének, poliaromás szénhidrogének és amorf szén, illetve a katalitikus eljárások után problémát jelent a katalizátor részecskék jelenléte is. Az alkalmazott tisztítási eljárás függ a szennyezés reaktivitásától és a szén nanocső stabilitásától. Az elválasztási módszer lehet fizikai, kémiai vagy a kettő kombinációja.

A destruktív módszerek savas kezeléssel (katalizátor fém) vagy gáz/folyadékfázisú oxidációval (széntartalmú szennyezők) alapulnak. A savas kezelést általában salétromsavval, kénsavval vagy a két sav elegyével végzik.^[10, 11] A pórusos szerkezetű hordozós katalizátorok (pl. zeolit, szilícium-oxid) eltávolításához hidrogén-fluoridos eljárást alkalmaznak.^[12] Gázfázisú oxidációnál levegőt, oxigént vagy ózont használnak.^[13] A folyadékfázisú kezelést savas kálium-permanganáttal végzik.

A nem-destruktív eljárások közé a különböző mechanikai kezelések tartoznak. Ezek közül a legtöbbet használt módszer az, hogy a felületaktív anyagokkal szuszpenzióban tartott részecskéket centrifugálják és szűrik. Gyakran alkalmaznak ultrahangos tisztítást, ilyenkor a szén nanocső mintát egy arra alkalmas oldószer elegyben szuszpendáltatják, majd a nanocső és a katalizátor szétülepedését követően dekantálják.

2.4.Szén nanocsövek felhasználásának lehetőségei

A szén nanocsövek felhasználása igen széleskörű. Alkalmazhatóak pl. téremissziós elektronforrásként, az ilyen képernyők nagyobb fényt szolgáltatnak, mint a katódsugárcsöves kivitelek. A szén nanocső hegyű atomerő-mikroszkóp (AFM, Atomic Force Microscope) szondákkal nagyobb felbontás érhető el a pásztázás során. Amennyiben a tű jóval kisebb, mint a leképezendő felszíni struktúra, akkor elhanyagolható a képhez való hozzájárulása, fordított esetben a felszín képezi le a tűt.

Különleges alkalmazási lehetőség pl. a mesterséges izomként való felhasználás.^[14] Ennek alapja, hogy elektromos feszültség hatására a szén nanocsövek megnyúlnak, majd rövidülnek. Segítségükkel nagyobb húzóerőt lehet kifejteni, mint az emberi izmokkal.

Számos kutatócsoport foglalkozik a szén nanocsövek katalizátorhordozóként való felhasználásával, többek között az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszéken is folynak ilyen irányú kutatások.^[15] A katalitikus reakciókban a szén nanocsövek által hordozott fém, illetve fém-oxid részecskék sokkal nagyobb stabilitást és aktivitást mutatnak, mint más szén allotróp vagy oxid típusú hordozókkal előállított katalizátorok.

2.5. Szén nanocső alapú kompozitok

Kompozitoknak nevezzük azokat a heterogén anyagi rendszereket, melyek két vagy több összetevőből állnak. A kompozit tulajdonságai eltérnek az azt létrehozó alkotókéttől, célkitűzés: jobb tulajdonságú anyagok létrehozása. Nanoméretű anyagok jól alkalmazhatóak kompozitok előállítására, ugyanis a nagy fajlagos felületük következtében jóval nagyobb felületen képesek kapcsolatot kialakítani a mátrix anyagával.

A szén nanocsövek alkalmasságát kompozitok kialakítására a kiváló mechanikai és elektromos tulajdonságaik, nagy ellenálló képességük valamint kis sűrűségük teszik lehetővé. Széleskörűen alkalmazzák pl. a sportban. Horgászbottok esetében a nanocsövek segítségével növelhető az érzékenység, a stabilitási jellemzők javulnak. Futócipők szögei is készülhetnek nanocső erősítésű lemezből. Ennek előnye, hogy a korábbi szögekhez képest a súly felére, a teljes hossz egyharmadára csökkent. Egy svájci cég szén nanocsöveket tartalmazó gyantát használ a kerékpárok gyártásához. Ez százszor jobb, mint az alumínium és messze jobb, mint a szénszál. A kerékpároknál a vázat erősítik meg, melynek súlya ezáltal körülbelül 1 kg lesz. Tenisz, baseball, hoki- és

golfütők gyártása során is felhasználják manapság a szén nanocsöveket. Kutatások szerint az ütők stabilabbak, erősebbek és természetesen könnyebbek, mint elődeik. Ez lehetővé teszi a gyorsabb ütőkezelést, nagyobb sebességek elérését, melynek következménye egy rendkívül dinamikus játék.

2.6. Heterogén fotokatalízis

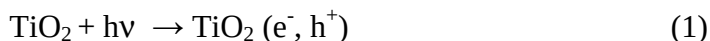
Heterogén fotokatalitikus vizsgálatokkal az 1960-as évektől kezdtek foglalkozni, amely a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások alapját képezi, melyekkel vízben vagy levegőben lévő szerves vegyületeket lehet oxidálni. Az első publikációk között kell megemlíteni Honda és Fujishima^[16] 1972-ben megjelent cikkét, amelyben TiO₂ segítségével végrehajtott vízbontásról számolnak be.

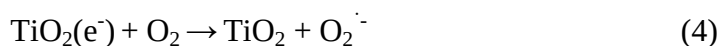
A heterogén fotokatalízis azon alapszik, hogy egy félvezetőt megfelelő hullámhosszúságú fénnel gerjesztünk. A fény energiájának nagyobbak vagy egyenlőnek kell lennie, mint a félvezető vegyérték- és vezetési sávja közötti energiakülönbségnek (tiltott sáv). Amennyiben a megvilágítás során ez teljesül, a vegyértéksávból egy elektron fog a vezetési sávba lépni, a helyén pedig egy pozitív töltésű lyuk alakul ki. Ezt követi a töltéshordozók migrációja a felületre, majd a csapdázódás. Ennek hatására lehetőség nyílik a katalizátor felületén adszorbeálódott szerves vegyületek oxidációjára.

Számos publikáció jelent meg a témában, mintegy 80%-ban TiO₂ alapú katalizátorokat alkalmaztak.^[17] A titán-dioxidnak három természetes módosulata ismert: az anatáz, a rutil és a brookit. Fotokatalitikus mérések során főleg az anatázt és a rutilt használják. A brookit felhasználása ritka, mert nehéz előállítani.^[18] Általános vélekedés, hogy az anatáz nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutat, mint a rutil.^[17, 19] Ennek több oka van:

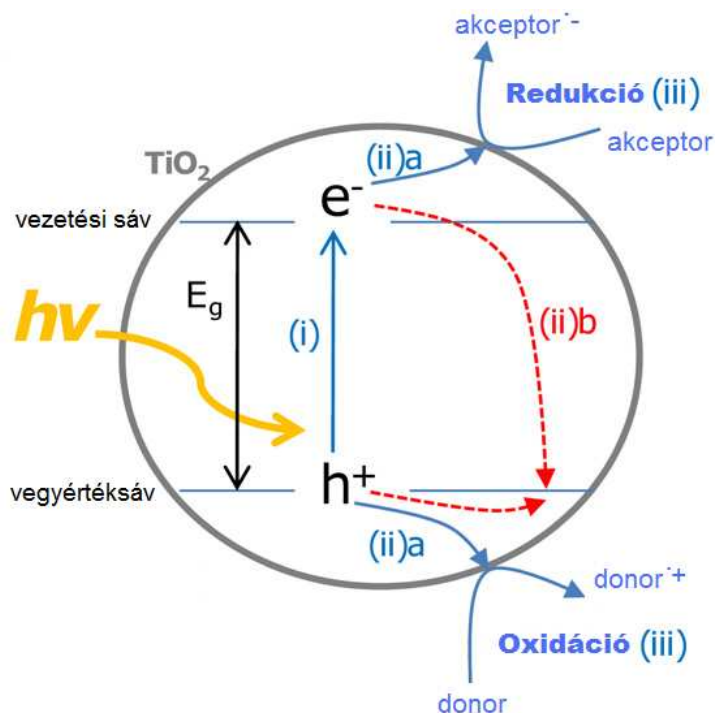
- az anatáz tiltott sávja szélesebb (3,2 eV), mint a rutilé (3,0 eV), ennek következtében az anatáznak nagyobb redoxpotenciálja lesz;
- az anatáz felületén több hidroxil csoport helyezkedik el, ami lassítja az elektron-lyuk párok rekombinációját.

A titán-dioxid gerjesztése során elektronok és pozitív töltésű lyukak keletkeznek, amelyek reakcióba lépnek az adszorbatummal:





A fotokatalitikus reakciók során a keletkezett szuperoxid gyökion és a hidroxilgyök képes a szerves molekulákkal reakcióba lépni.



3. ábra A fotokatalízis során lejátszódó folyamatok

Fotokatalitikus reakciók lejátszódásához szükségesek az alábbi folyamatok.

(3.ábra)

- megfelelő hullámhosszú foton abszorpciója az elektron-lyuk pár kialakításához (i)
- molekulák megkötődése a katalizátor felületén
- töltésvándorlás a felületi reakció helyekhez (ii)a,
a rekombinációs helyekhez (ii)b
- kémia reakció az aktív helyeken (iii), töltés átadás az adszorbeált komponenseknek (akceptor, donor)
- deszorpció és ezt követően a molekulák elhagyják a katalizátor környezetét.

Fotokatalitikus vizsgálatok során standard referenciaként a Degussa P25-öt alkalmazzák, melynek összetétele ~75% anatáz és ~25% rutil.^[20]

A P25 nagyobb aktivitást mutat, mint az egyes alkotók külön-külön. Bickley^[21] feltételezte, hogy ez a rutil-anatáz töltésviteli sávjában történő változással van

összefüggésben. Úgy gondolta, hogy a töltéshordozók az anatáz részecskékben keletkeznek és a pozitív lyukak a rutil részecskékbe vándorolnak.

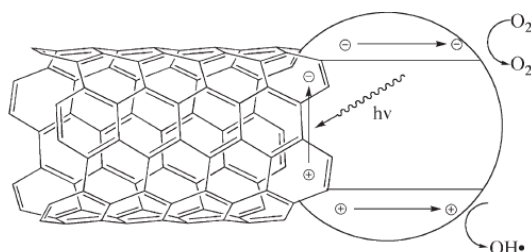
Bakardjieva és munkatársai^[9] a különböző hőmérsékleten (200-1150 °C) végzett hőkezelés következtében eltérő arányú anatáz-rutil rendszereket szintetizáltak. 600 °C-ig gyakorlatilag csak anatáz, 1150 °C-on pedig csak rutil kristályokból állt a minta. A katalizátorok különböző mértékű fotokatalitikus aktivitást mutattak a 4-klorofenol bontása során. A legjobb eredményt a 850 °C-on hőkezelt minta mutatta, melynek összetétele az XRD analízis alapján 77,4% anatáz, 22,6% rutil.

2.7. TiO₂-szén nanocső kompozitok a fotokatalízisben

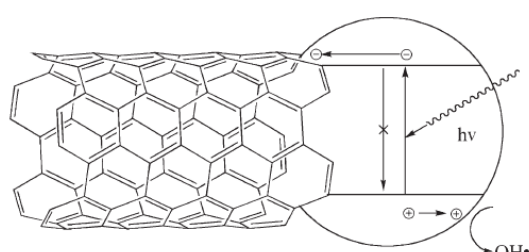
A szén nanocsövek hatékonyan alkalmazhatóak annak érdekében, hogy a TiO₂ részecskék agglomerációja kisebb mértékű legyen.^[22]

A szén nanocsövek különböző elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, nagy az elektrontároló kapacitásuk.^[23] Ennek nagy jelentősége van, ugyanis a titán-dioxid fotonok által gerjesztett elektronját képes akceptálni, ezáltal lassítja az elektron-lyuk rekombinációját, ami fotokatalitikus szempontból kedvezőtlen folyamat.

Wang és társai^[24] szerint is a szén nanocsövek fokozzák a titán-dioxid fotokatalitikus hatékonyságát, megnövelik a látható fény spektrumának azon hányadát, amely alkalmas az elektron-lyuk pár kialakításához. Ez fontos a víz tisztítási eljárásoknál és az öntisztító felületek kialakításánál. Az általuk javasolt mechanizmus szerint a szén nanocső érzékenyít és elektront ad a titán-dioxid vezetési sávjába.(4. ábra) Ennek hatására a TiO₂ felületén adszorbeált oxigén molekulából szuperoxid gyökion keletkezik a (4) egyenlet szerint. Ezt követően a pozitív töltésű nanocső elvesz egy elektront a titán-dioxid vegyértéksávjából. Ezután a pozitív töltésű TiO₂ az adszorbeált vízzel lép reakcióba, melynek eredménye hidroxil gyök képződése.((2) egyenlet)



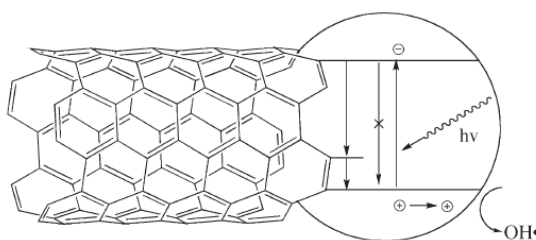
4. ábra Elektrongerjesztés a szén nanocsőben



5. ábra Elektrongerjesztés a TiO₂ vegyértéksávjában

A másik mechanizmust Hoffmannék^[25] javasolták.(5. ábra) Véleményük szerint a titán-dioxid vegyértéksávjából egy nagy energiájú foton elektront gerjeszt a vezetési sávba. Ez az elektron átadódik a nanocsőbe. A visszamaradt pozitív töltésű lyuk a felületre migrál és reakcióba lép az adszorbeált molekulákkal. A titán-dioxid ebben az esetben p-típusú félvezetőként viselkedik.

Azonban a nanokompozitok viselkedése nagyon összetett. A szén nanocsövek viselkedhetnek szennyezőként is a szén-oxigén-titán kötésen keresztül.(6. ábra) Ez a kötés kiterjeszti a fény abszorpciót a hosszabb hullámhosszú sugárzásokra.



6. ábra A szén nanocső szennyezőként viselkedik a C-O-Ti kötésen keresztül

Érdemes azonban megjegyezni, hogy a fent említett elméletek egyike sem bizonyított kétséget kizáróan. A TiO₂-MWCNT rendszer igen bonyolult és nem egyszerű a vizsgálata, emiatt a pontos mechanizmus felderítése is igen nehéz feladat.

2.8.A katalizátorok vizsgálatához alkalmazott módszerek

2.8.1. Röntgendiffraktometria^[26]

Röntgendiffrakciós mérések során az analizált minta kristályos állapotáról kapunk információt, nemcsak a felület közeli 1-2 nm-es rétegről, hanem magáról a tömbfázisról is. A mintára irányított monokromatikus röntgennyaláb nagy része kölcsönhatás nélkül áthalad, kisebb hányada pedig az anyaggal való kölcsönhatás következtében elnyelődik és szóródik. Az atomok elektronjairól szóródó röntgenhullámok egymással gyengítő vagy erősítő interferenciába lépnek. Az erősítő interferencia során keletkezett diffrakciós sugarakat, illetve a röntgendiffraktogramon megjelenő csúcsokat reflexiónak nevezzük. A diffraktogramokon a röntgensugarak intenzitását ábrázoljuk a 2θ szög függvényében, ahol θ a kristálysíkok és a beesési sugár által bezárt szög.

A Bragg-összefüggés szerint a röntgennyalábok maximális erősítése csak ott jön létre, ahol az interferáló hullámok útkülönbsége egész számú többszöröse a nyaláb hullámhosszának.

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

ahol λ a beeső monokromatikus röntgensugárzás hullámhossza, d a párhuzamos rácssíkok távolsága, θ a beeső sugárzásnak a síkokkal bezárt szöge, n pedig egész szám.

2.8.2. Transzmissziós elektronmikroszkópia^[27]

A transzmissziós elektronmikroszkópot régóta alkalmazzák nanoszerkezetű anyagok vizsgálata során. Alkalmazásával jóval nagyobb felbontású felvételeket lehet készíteni, mint egy fénymikroszkóppal, melynek felbontóképessége $0,2 \mu\text{m}$. A teljesítőképességnek a sugárzás hullámhosszának a fele szab határt. A mérések során alkalmazott elektronsugárzás hullámhossza a De Broglie- képlettel számítható.

$$\lambda(\text{nm}) = 0,1 \sqrt{\frac{150}{U}}$$

ahol U az alkalmazott gyorsító feszültség kilovoltban megadva.

A mérés során a mintán áthaladó elektronok teszik lehetővé a képalkotást. Mivel az elektronok behatoló képessége csekély, ezért az elektronmikroszkópos metszetek vastagsága $60\text{-}70 \text{ nm}$. Ez azt jelenti, hogy a minta előkészítésnek nagyon nagy szerepe van. A vizsgálandó anyagot kör alakú rácsos vagy lyukas, hártával bevont réz- vagy nikkell-lemezre (grid) viszik fel.

2.8.3. Fajlagos felület meghatározása BET módszerrel

Szilárd minták esetében gázadszorpció segítségével megállapíthatjuk a minták fajlagos felületét. Ilyenkor fizisorpció jön létre a meghatározandó felület és az adszorbeátum molekulák között.

Az adszorbeált gáz mennyisége alapján számítható a fajlagos felület a Brunauer, Emmett és Teller adszorpciós izoterma egyenletek alapján, melynek linearizált alakja:

$$\frac{p_r}{V^s(1-p_r)} = \frac{1}{V_m^s C} + \frac{C-1}{V_m^s C} p_r,$$

ahol $p_r = \frac{p}{p_0}$ a relatív nyomás, V^s a p_r nyomáson adszorbeált anyagmennyiség,

V_m^s a monomolekulás borítottsághoz szükséges anyagmennyiség, C pedig konstans.

A meghatározás során főként nitrogént esetleg kriptont, argont vagy széndioxidot alkalmaznak adszorbeálódó gázként.

A meghatározás első lépésében az adszorbeált gőzök és gázok eltávolítása történik. Ez történhet vákuum alkalmazásával, inert gázzal történő kihajtással, a hőmérséklet emelésével, illetve a két utóbbi kombinációjával. Mivel az adszorbeált gáz mennyisége növekszik a hőmérséklet csökkenésével, ezért alacsony hőmérsékleten végzik a meghatározásokat. Nitrogén esetében ez -196 °C-on, a folyékony nitrogén forráspontján történik.

2.8.4. Ultraibolya és látható fény (UV-Vis) spektrofotometria^[28]

Az ultraibolya és látható fény spektroszkópia azon anyagok vizsgálati módszere, melyeknek van olyan elektronátmenete, amelyet UV és látható tartományú (200-800 nm) besugárzással lehet gerjeszteni. Fény elnyeléskor megváltozik a molekulán belüli elektroneloszlás, az elektronok kisebb energiájú pályákról nagyobb energiájú pályákra gerjesztődnek. A molekulák fényelnyeléséért felelős csoportokat kromoforoknak nevezzük. Szerves molekulák esetén ezek főként a konjugált kettős-, a hármas - és a heteroatomos kötések.

Az elektrongerjesztésű spektrofotometria a kvantitatív analízis egyik legszélesebb körben használt módszere. A koncentráció meghatározásának alapja a Lambert- Beer törvény:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_T} = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} c_i \cdot l,$$

ahol A az abszorbancia, I_0 a beeső fény intenzitása, I_T a transzmittált fény intenzitása, $\epsilon_{\lambda,i}$ az i -edik komponens λ hullámhosszon mért moláris abszorbanciája, l a rétegvastagság és c_i az i -edik komponens koncentrációja. Ha a hullámhossz függvényében ábrázoljuk a transzmittált, illetve az adszorbeált fénysugár intenzitását megkapjuk a transzmissziós, illetve abszorpciós spektrumot. A hullámhosszból kvalitatív, míg az intenzitásból kvantitatív analitikai információkat kapunk.

Ezzel a módszerrel könnyen nyomonkövethető a fotokatalitikus vizsgálatok során lejátszódó festékanyagok bomlása.

3. Célkitűzés

A Svájci Hozzájárulás projekt keretében az École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) kutatóival együttműködve azon dolgozunk, hogy hogyan lehet növelni a fotokémiai energiaátalakítás hozamát. A kutatások célja, olyan katalizátorok előállítása, melyek lehetővé teszik, hogy az UV mellett a látható fénynek is minél szélesebb tartománya alkalmazható legyen a fotokatalitikus reakciókban.

Ezen kutatásokba bekapcsolódva munkám során célul tűztük ki ón-dioxid – titán-dioxid / többfalú szén nanocső kompozitok előállítását – ugyanis a csatolt félvezetők lehetővé teszik a szélesebb tartományú sugárzás hasznosítását – $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Ti(IV)-izopropoxid prekursorok és funkcionizált MWCNT felhasználásával.

Szándékunkban állt megvizsgálni az előállított minták morfológiáját, kristályosságát, fajlagos felületét, valamint a metilénkék fotokatalitikus bontásában mutatott aktivitásukat, illetőleg megállapítani, hogy milyen hatással van a katalizátor hatékonyságára az ón-dioxid és titán-dioxid aránya, a szén nanocső jelenléte, illetve az előállítás menete.

4. Kísérleti rész

4.1. Katalizátorok előállítása

Felhasznált anyagok:

- $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ (Molar Chemical)
- Ti(IV)-izopropoxid (Aldrich)
- abszolút etanol (VWR)
- MilliQ víz ($18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$)
- 2M HCl (Molar Chemical)
- MWCNT

A katalizátorok előállítása során használt többfalú szén nanocsövek a kutatócsoport svájci kooperációs partnerétől (École Polytechnique Fédérale de Lausanne) származnak. A szintézis során CaCO_3 hordozós Fe/Co katalizátort alkalmaztak. Az MWCNT előállítása CCVD módszerrel forgó csőkemencében 720°C -on, N_2 áramban történt. Szénforrásként acetilént használtak.^[29]

Az előállított szén nanocsöveket 10%-os sósav segítségével tisztítottuk, majd desztillált vízzel semlegesre mostuk. A tisztított szén nanocsöveket (fajlagos felülete: $182 \text{ m}^2/\text{g}$) a katalizátor készítése előtt funkcionalizáltuk, ennek során 6 órán keresztül tömény HNO_3 -ban 25°C -on kevertettük. Ezután szűrtük és semleges pH-ra mostuk.

A minták szintézise etanolos közegben savkatalizált szol-gél módszerrel történt. A táblázatokban (1-2. táblázat) feltüntetett arányok az $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ esetében mól%-ban vannak megadva, amíg az MWCNT tartalmú minták 10 tömeg%-ban tartalmaznak többfalú szén nanocsövet.

A katalizátorokat – a komponenseket tekintve – két azonos összetételű sorozatban állítottuk elő. A szintézis menete tért el kissé egymástól, ugyanis együtt-, illetve egymás utáni lecsapást alkalmaztunk.

100-0 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	100-0 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 10% MWCNT
75-25 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	75-25 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 10% MWCNT
50-50 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	50-50 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 10% MWCNT
25-75 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	25-75 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 10% MWCNT
0-100 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	0-100 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ 10% MWCNT

1. táblázat Együtt lecsapással előállított katalizátorok

Az együtt lecsapás (1. táblázat) során számított mennyiségű $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ -ot feloldottuk etanolban majd hozzáadtuk az összes prekuzorral arányos mennyiségű sósavat. Ezt az oldatot bürettából cseppenként adagoltuk a Ti(IV)-izopropoxidot tartalmazó elegyhez, amelyet folyamatosan mágneses keverővel kevertettünk. Mintánként összesen 80 cm^3 EtOH-t használtunk. Miután az ón prekuzor tartalmú oldat lecsöpögött a kevertetést folytattuk szobahőmérsékleten 30 percig, majd 70°C -on elpárologtattuk az EtOH-t. Szárítószekrényben 110°C -on 1 napig voltak a minták. Porítás után 400°C -on 4 óráig hőkezeltük a mintákat, annak érdekében, hogy a kristályos SnO_2 - TiO_2 szerkezet kialakuljon.

Amennyiben az előállított katalizátor MWCNT-et is tartalmazott, akkor első lépésként a nanocsöveket EtOH-ban szuszpendáltattuk ultrahangos homogenizátor segítségével 45 percen keresztül. Ezt követően adtuk hozzá a titán prekuzort. A további lépések megegyeznek a fentebb részletezett módszerrel.

Az egymás utáni lecsapás (2. táblázat) első lépéseként a TiO_2 -ot, illetve a megfelelő összetételű TiO_2 /MWCNT kompozitokat állítottuk elő. Ezt követően az előállított anyagok etanolos szuszpenziójához csepegtettük a számított mennyiségű savas ón(II)-klorid oldatot. Bepárlás és szárítás után szintén 4 órás, 400°C -on történő hőkezelés során állítottuk elő az SnO_2 -ot. Ezen kompozitok azonosítása során az SnO_2 -ot felsőindexben használtuk, ezzel kifejezve, hogy azt a TiO_2 -ra vittük fel.

100 - 0 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	100-0 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2
75 - 25 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	75-25 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2
50 - 50 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	50-50 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2
25 - 75 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	25-75 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2
0 - 100 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	0-100 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2

2. táblázat Egymás utáni lecsapással előállított katalizátorok

4.2. Katalizátorok jellemzése és fotokatalízis követésének műszeres módszere

Az előállított minták morfológiáját transzmissziós elektronmikroszkóppal (TEM) vizsgáltunk, ehhez Philips CM 10 típusú készüléket alkalmaztunk. A

mintaelőkészítés során a katalizátor kis részletét etanolban 10 percre ultrahangos homogenizátorba tettük. Ezt követte a szuszpenzió TEM rostélyra (Electron Microscopy Science, CF200-Cu) történő felcseppentése.

A hőkezelés során kialakult kristályok szerkezetét röntgendiffrakciós mérésekkel határoztuk meg, ehhez Rigaku Miniflex II típusú diffraktométert használtunk.

A katalizátorok fajlagos felületének meghatározása BELCAT-A típusú készülékkel történt, melynek során a gázmentesítés 30 percen keresztül 50 ml/perc He árammal történt 300 °C-on. A meghatározás nitrogén gázzal történt.

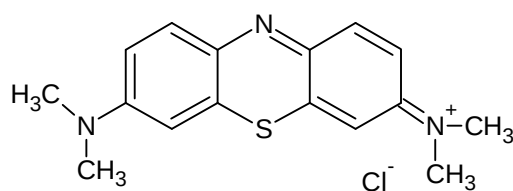
A fotokatalízist $25 \pm 0,2$ °C termosztát rendszerben végeztük UV lámpa ($\lambda_{\text{max}}=365$ nm, teljesítmény 6 W) segítségével.

A koncentráció változását UV-Vis spektrofotométerrel (ATI UNICAM UV/Vis Spectrometer UV4) követtük nyomon. A kétfényutas készülék egyik küvettájába referenciaként MilliQ vizet, a másikba pedig az analizálandó mintát tettük. Számítógépes szoftver segítségével az abszorbancia spektrumokat rögzítettük 400 és 800 nm között.

4.3. Fotokatalitikus vizsgálatok

Fotokatalizátorok hatékonyságának tesztelésére igen gyakran szerves molekulákat szoktak alkalmazni. Elsősorban festékeket főként metilénkék, metilvörös és metil-narancs oldatokat, de számos esetben fenol vagy oxálsav mennyiségének csökkenését követik nyomon.^[30-32]

A fotokatalitikus vizsgálatokhoz 10^{-4} M-os metilénkék oldatot alkalmaztunk. (7. ábra)



7. ábra A metilénkék szerkezeti képlete

Ennek elkészítéséhez első lépésben metilénkék hidrátot (Fluka) helyeztünk 100 °C-os szárítószekrénybe egy órára. Ezután 10^{-3} M-os törzsoldatot állítottunk elő, amelyből a mérések előtt készítettük el a megfelelő hígítású oldatot. A vizsgálandó

oldatokat termosztát pohárban 15 percig kevertettük, miután a termosztát hőmérséklete beállt 25 °C-ra. Ez az idő elegendő ahhoz, hogy a pohárban a hőmérséklet $25 \pm 0,2$ °C legyen. Ez idő alatt annyi katalizátort aktiváltunk UV fény alatt, hogy a vizsgált rendszerben a koncentrációja 1 g/dm^3 legyen.

A következő lépésben a katalizátort hozzáadtuk a bontandó anyagot tartalmazó oldathoz. A rendszert lefedtük a lámpatartóval, illetve egy nagyobb dobozzal, ezt a reaktor árnyékolása érdekében tettük. A sötét (UV megvilágítás nélküli) adszorpciós szakaszt kivártuk, ez 30 percet vett igénybe. A lámpa bekapcsolása után meghatározott időnként: 0, 6, 12, 18, 24, 30, 40, 50 és 60 perc elteltével történt a mintavétel. A levett mintákat centrifugáltuk (13000 rpm), ezután pedig fecskendőszűrő (Whatman ANOTOP 25 Plus $0,02 \text{ }\mu\text{m}$) segítségével leszűrtük. A minták koncentrációinak meghatározásához UV-Vis spektrofotométert használtunk. Előzetesen kalibráló sorral is elvégeztük a mérést, az oldatok koncentrációját a 665 nm-hez tartozó abszorbancia értékek alapján számítottuk, ugyanis ehhez a hullámhosszhoz tartozik a maximális abszorbancia érték.

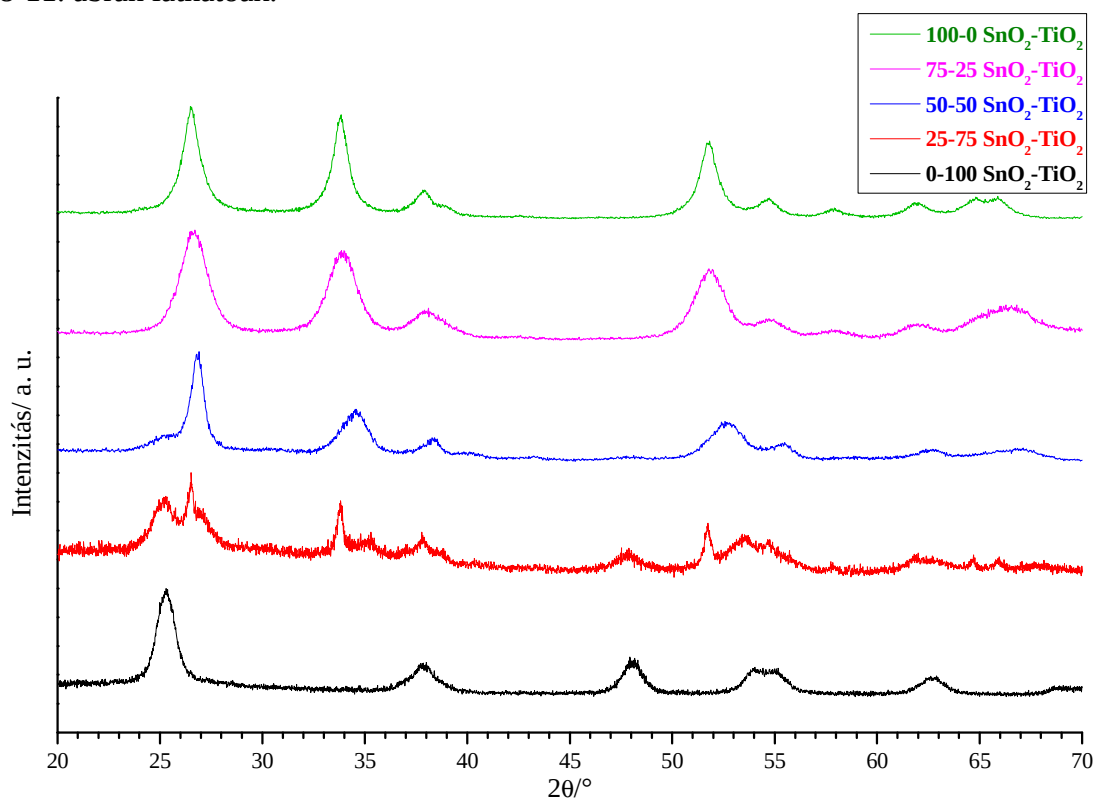
A fotokatalitikus méréseket elvégeztük a katalizátorokkal. Megnéztük a metilénkék oldat katalizátor nélküli, csak UV megvilágítás hatására történő bomlását. Referenciaként kereskedelmi forgalomban kapható, tiszta anatóz összetételű Hombikat UV 100 katalizátort használtunk.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. A minták kristályossága

Hőkezelés után a minták kristályosságának megállapítása céljából röntgendiffrakciós vizsgálatokat végeztünk.

A különböző arányú $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ / 10% MWCNT, $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$, illetve $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{MWCNT})^{\text{SnO}_2}$ kompozitok összesítő röntgendiffraktogramjai a 8-11. ábrán láthatóak.



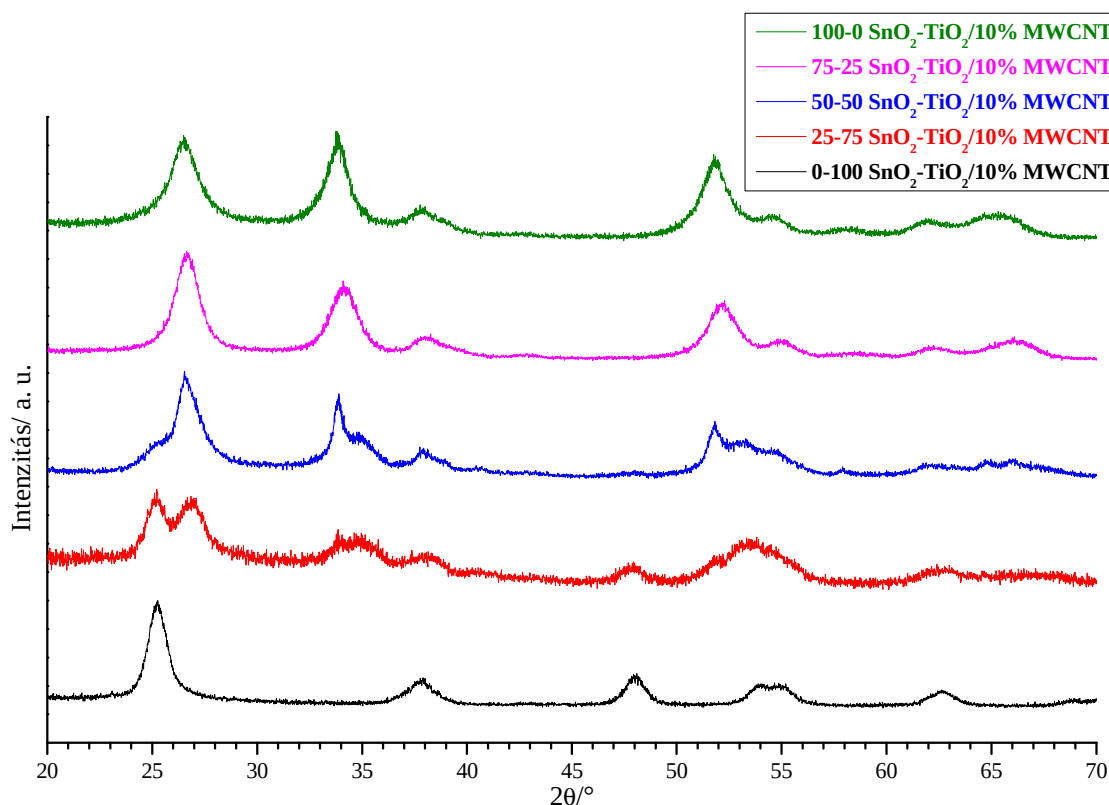
8. ábra $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ minták röntgendiffraktogramja

A 8. ábrán a 0-100 minta esetében látható reflexiók 25,3°-nál, 38,0°-nál, 47,9°-nál, 53,9°-nál, 55,2°-nál valamint 62,9°-nál igazolják, hogy sikeresen előállítottuk a nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutató anatáz szerkezetű TiO_2 -ot. A 100-0 összetétel esetén az alábbi 2θ értékeknél figyeltünk meg csúcsokat: 26,5°-nál, 33,8°-nál, 37,9°-nál, 51,2°-nál, 54,7°-nál, 57,9°-nál, 61,8°-nál, 64,8°-nál és 65,9°-nál. A reflexiók elhelyezkedése alapján azt a megállapítást tehetjük, hogy kristályos SnO_2 -ot szintetizáltunk. Azoknál a mintáknál, ahol mindkét oxid jelen van természetesen több csúcs is látható. A 25-75-ös minta esetében megjelentek az SnO_2 -ra jellemző csúcsok 26,5°-nál, 33,8°-nál, 51,7°-nál. Az 50-50 összetételű katalizátornál megfigyelhető, hogy

az ón-dioxid csúcsaihoz tartozó sávok intenzitása nő, illetve az anatáz reflexiói már csak vállként láthatóak. A 75-25-ös mintán gyakorlatilag csak az SnO_2 csúcsai azonosíthatóak, ez részben azért lehetséges, mert a minta nagyobb hányadában tartalmazza az ón-dioxidot, illetőleg az anatáz legtöbb diffrakciós csúcsa átlapol az SnO_2 reflexióival.

A 25-75 arányú összetételnél SnO_2 -hoz tartozó reflexiók élesebbek, mint a sorozat többi tagjának esetében. Ez azért lehetséges, mert a TEM felvételek (15. ábra) alapján megállapítottuk, hogy ez a minta – összehasonlítva a többi kompozittal – jóval nagyobb méretű kristályokat is tartalmaz.

A szén nanocső tartalmú minták röntgendiffraktogramjainak (9. ábra) elemzése esetében is hasonló megállapításokat tehetünk. Tehát a hőkezelés hatására kialakult a TiO_2 anatáz szerkezete, illetve az SnO_2 . A reflexiók az alábbi helyeken találhatók: TiO_2 : 25,3°-nál, 37,9°-nál, 48,1°-nál, 53,9°-nál és 55,2°-nál, illetve SnO_2 : 26,5°-nál, 33,8°-nál, 37,8°-nál, 51,8°-nál, 54,5°-nál, 61,9°-nál és 65,4°-nál.

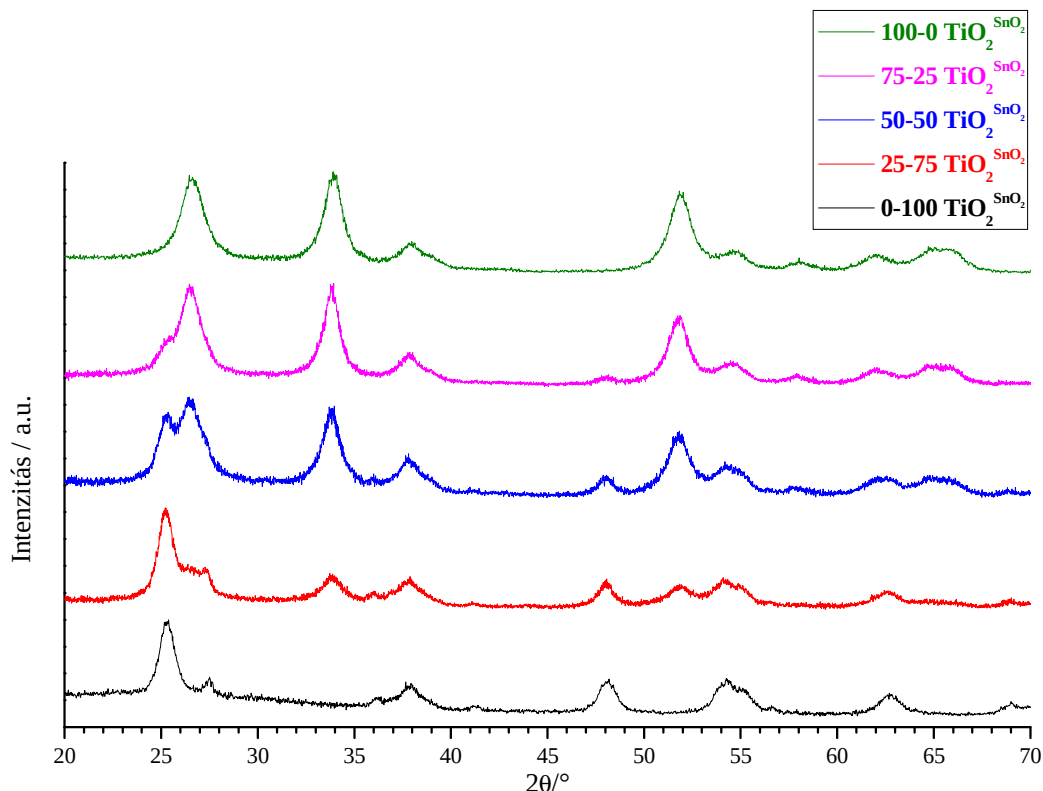


9. ábra SnO_2 - TiO_2 /10% MWCNT minták röntgendiffraktogramja

A szén nanocsövek jelenlétére nem kaptunk egyértelmű bizonyítékot a röntgendiffraktogramok alapján. Ennek okai: a többfalú szén nanocsövek legnagyobb intenzitású reflexiója $2\theta = \sim 26,0^\circ$ körül található, amely átlapol mind anatáz, mind az ón-dioxid egy-egy igen intenzív csúcsával. Az MWCNT-ek további csúcsai jóval kisebb

intenzitásúak, mivel a kompozitokban csak 10 tömeg%-ban van jelen a nanocső, ezért ezeket a reflexiókat nem tudtuk meghatározni.

Az egymás utáni lecsapással előállított minták (10. ábra) esetén is sikerült kialakítani az ón-, illetve a titán-dioxidot.



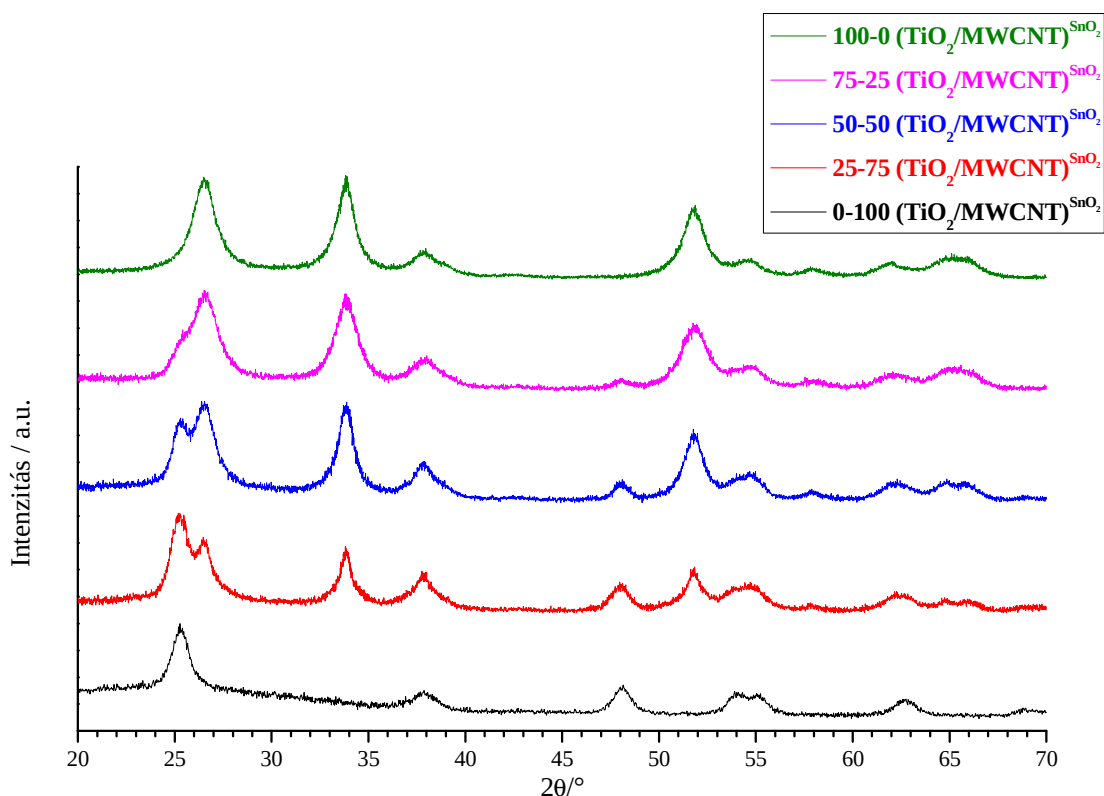
10. ábra $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$ minták röntgendiffraktogramja

A 100-0 minta esetén az SnO_2 reflexiói az alábbi 2θ értékeknél figyelhetők meg: $26,5^\circ$ -nál, $33,9^\circ$ -nál, $38,0^\circ$ -nál, $51,8^\circ$ -nál, $54,6^\circ$ -nál, $58,0^\circ$ -nál, $62,0^\circ$ -nál, $64,2^\circ$ -nál, illetve $65,8^\circ$ -nál. A titán-dioxid röntgendiffraktogramján azt tapasztaltuk, hogy az anatóz reflexiói mellett – melyek $25,8^\circ$ -nál, $38,0^\circ$ -nál, $48,2^\circ$ -nál, $54,3^\circ$ -nál, $55,1^\circ$ -nál, $62,7^\circ$ -nál, illetve $69,0^\circ$ -nál találhatók – kis mennyiségben rutil is előfordul a mintában. Ezt a $27,5^\circ$ -nál, $36,4^\circ$ -nál, $41,1^\circ$ -nál, $56,6^\circ$ -nál lévő reflexiók alapján mondhatjuk. Ez azért meglepő, mert a hőkezelést 400°C -on végeztük, és ebben az esetben a titán-dioxidnak az anatóz módosulata keletkezik, rutil megjelenéséhez általában magasabb hőmérséklet szükséges.^[9, 33]

A mindkét oxidot tartalmazó minták esetében megfigyelhető, hogy a 25-75 arányú összetételnél megjelennek az ón-dioxid reflexiói vállként, illetve kis intenzitású csúcsok formájában. Változtatva az arányokat az SnO_2 reflexióinak az intenzitása növekszik, míg a TiO_2 reflexióinak intenzitása csökken. A 75-25 arányú mintánál a

25,4°-nál lévő reflexió már csak vállként látható.

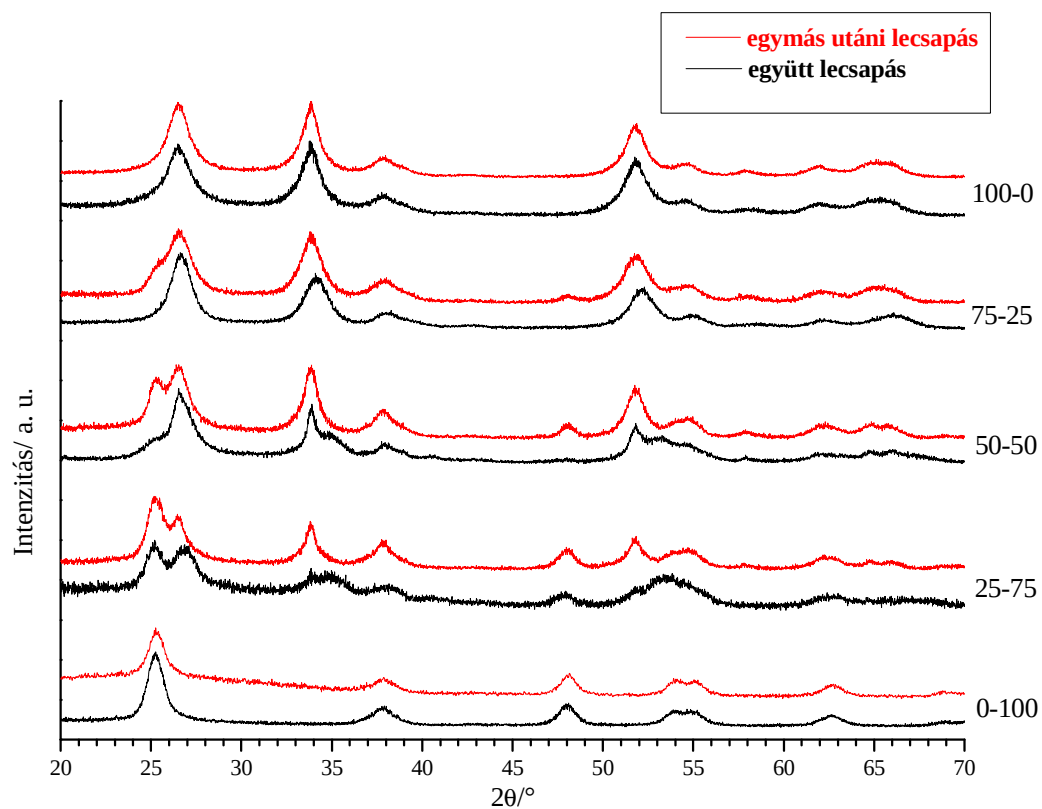
A különböző összetételű $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{MWCNT})^{\text{SnO}_2}$ minták (11. ábra) esetében is – hasonlóan a szén nanocsövet nem tartalmazó kompozitokhoz – kialakultak a különböző oxidok. Ezen minták esetében nem alakult ki a titán-dioxidnak rutil módosulata.



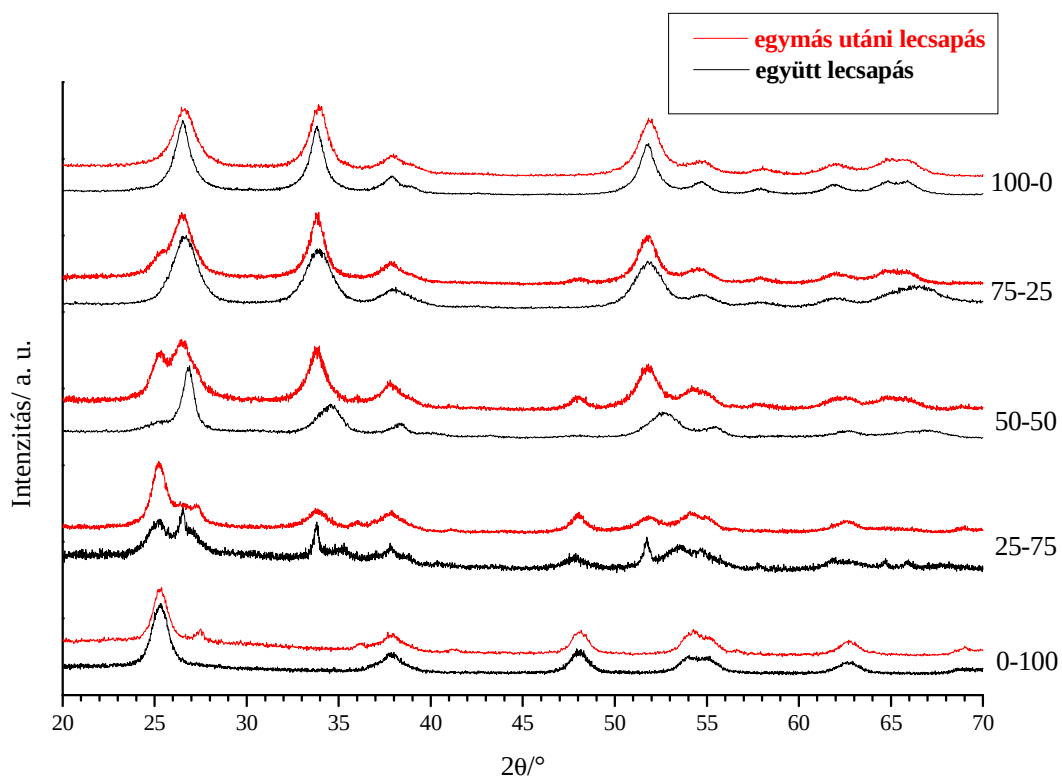
11. ábra $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{MWCNT})^{\text{SnO}_2}$ minták röntgendiffraktogramja

Az 12-13. ábrákon az együtt és egymás utáni lecsapással előállított mintákat hasonlítottuk össze. Mindkét röntgendiffraktogram esetén észrevehető, hogy a titán-dioxid reflexiói intenzívebbek az egymás utáni lecsapás során. A 26,0°-nál lévő reflexió az együtt lecsapással előállított minták esetén 50-50 összetételnél vállként van jelen, míg a 75-25 aránynál nem azonosítható. Ugyanez a reflexió az egymás utáni lecsapás során az 50-50 minta esetében jól látható, vállként pedig a 75-25 kompozitnál jelenik meg.

A 48,0°-nál található reflexió az egymás utáni lecsapás során minden titán-dioxidot tartalmazó minta esetében meg található, míg a másik módszerrel történő előállítás során már az 50-50 arányú minták esetében sem látható a diffraktogramon.



12. ábra MWCNT tartalmú minták összehasonlító röntgendiffraktogramja

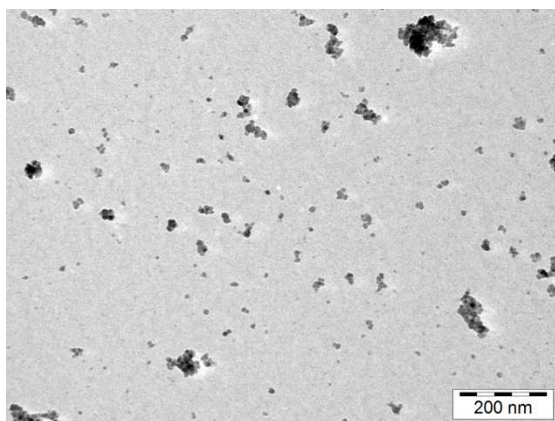


13. ábra MWCNT-et nem tartalmazó minták összehasonlító röntgendiffraktogramja

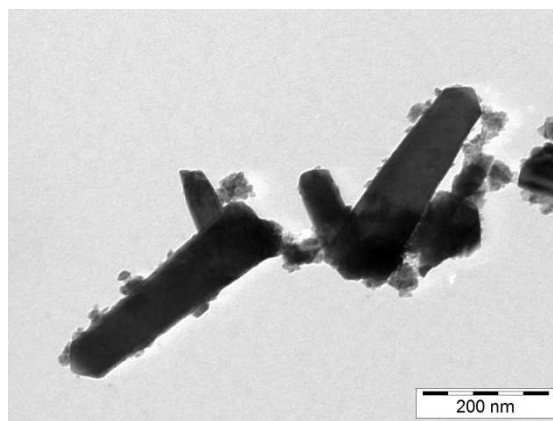
5.2. A minták morfológiája

Az előállított katalizátorok morfológiáit transzmissziós elektronmikroszkópos technikával tanulmányoztuk. Mivel a mintákról számos TEM felvétel készült a dolgozatban – annak terjedelme miatt – csak néhányat tüntettünk fel. (14-21. ábra) Az itt nem szereplő ábrák a mellékletben találhatóak meg. (M1-M12. ábra)

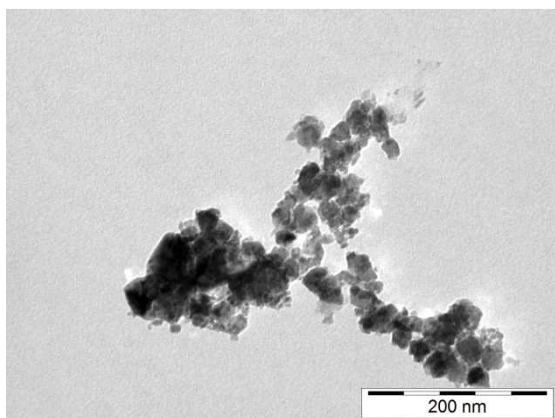
A 14. ábrán a 0-100 SnO₂-TiO₂ TEM felvétele látható. Megfigyelhető, hogy a részecskék többsége szegregáltan helyezkedik el, de láthatóak kisebb, nagyobb aggregátumok is. A 15. ábrán a 25-75 SnO₂-TiO₂ mintáról készült felvétel látható. A katalizátor számos nagyobb, akár 380 nm-es hosszúságú, egyik végükön hegyes kristályokat is tartalmaz. Az 16-18. ábrák azt mutatják, hogy ón-dioxid jelenlétében a részecskék többsége aggregálódott formában van jelen.



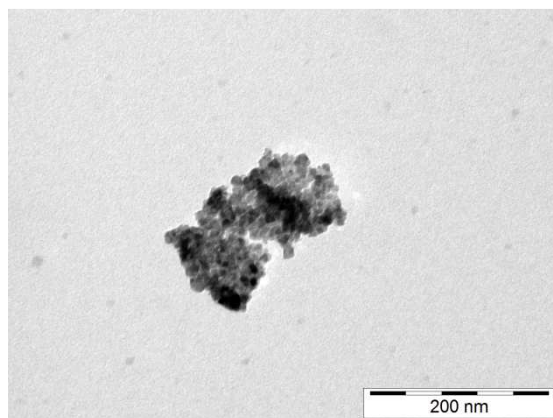
14. ábra 0-100 SnO₂-TiO₂ minta
TEM felvétele



15. ábra 25-75 SnO₂-TiO₂ minta
TEM felvétele



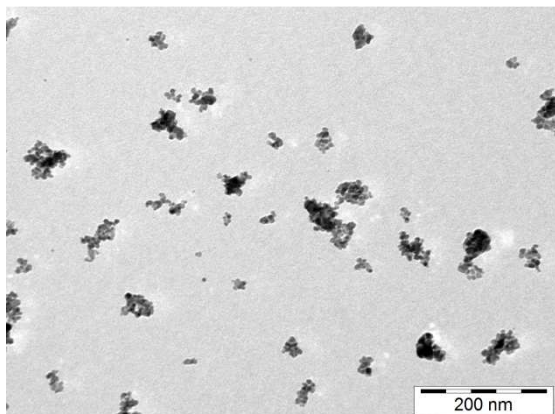
16. ábra 50-50 SnO₂-TiO₂ minta
TEM felvétele



17. ábra 75-25 SnO₂-TiO₂ minta
TEM felvétele

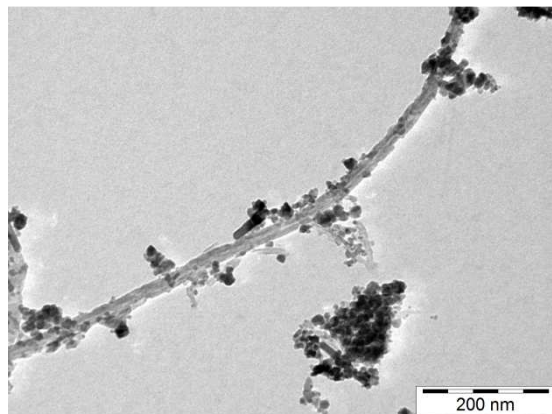
A szén nanocső tartalmú mintákról (19-21., M1-M7. ábra) készített felvételek mindenképpen alátámasztják, hogy sikerült részecskéket szintetizálni az előzetesen

funkcionalizált nanocsövek felületére. Az előző sorozatban megfigyelt érdekes formák döntően az 50-50 SnO_2 - TiO_2 / 10% MWCNT (19. ábra) kompozit esetében láthatóak.



18. ábra 100-0 SnO_2 - TiO_2 minta

TEM felvétele

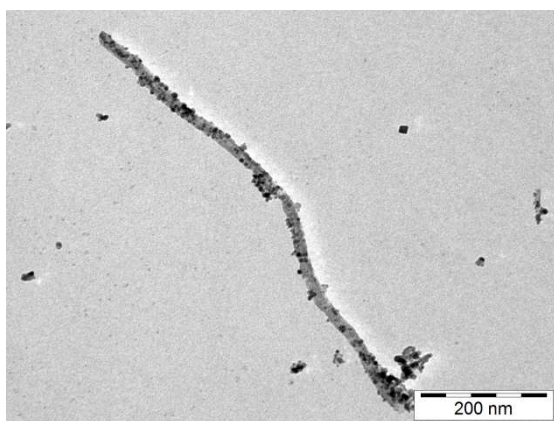


19. ábra 50-50 SnO_2 - TiO_2 / 10% MWCNT

minta TEM felvétele

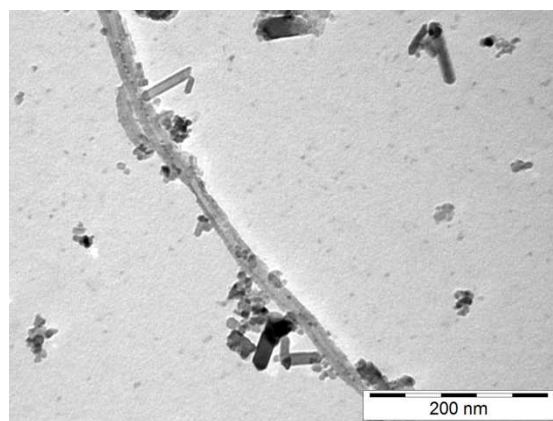
A $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$ (M8. ábra) esetében látható, hogy a részecskék szegregáltan helyezkednek el. Abban az esetben, ha a rendszer tartalmaz SnO_2 -ot is nagyobb aggregátumok képződése figyelhető meg a 25-75 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$ (M9. ábra) és 50-50 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$ (M10. ábra) minták esetében. A 75-25 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$ (M11. ábra) katalizátornál csak kisebb méretű aggregátumok vannak jelen.

Az egymás utáni lecsapás során is sikerült mind a titán-dioxid, mind az ón-dioxid részecskéket kialakítani a szén nanocsövek felületén. Ezen sorozat esetében a 25-75 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2 (21. ábra) mintára volt jellemző a nagyobb méretű kristályok megjelenése



20. ábra 75-25 SnO_2 - TiO_2 / 10% MWCNT

minta TEM felvétele



21. ábra 25-75 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2

minta TEM felvétele

5.3. A minták fajlagos felülete

Az előállított minták adszorpciók ágából számolt, visszamért anyagmennyiségre vonatkoztatott fajlagos felületeit az alábbi táblázat tartalmazza. A szén nanocső tartalmú minták esetében a fajlagos felület értékek nagyobbak adódtak, a MWCNT-et nem tartalmazó katalizátorokhoz képest. A referenciával összevetve a mintáink fajlagos felülete jóval kisebbnek, annak harmadának - ötödének adódott.

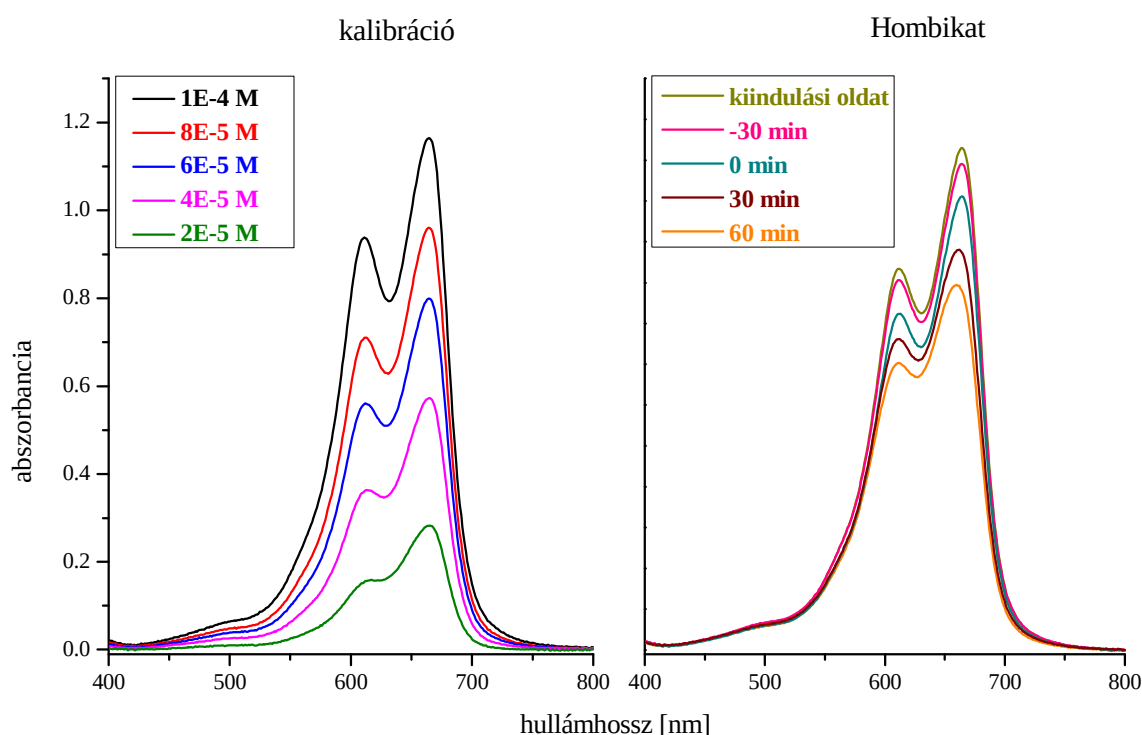
minta	$a_s (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	minta	$a_s (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
100-0 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	76	100-0 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	88
75-25 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	83	75-25 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	77
50-50 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	56	50-50 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	69
25-75 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	105	25-75 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	56
0-100 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$	123	0-100 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$	88
100-0 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ /10% MWCNT	103	100-0 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{ MWCNT})^{\text{SnO}_2}$	69
75-25 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ /10% MWCNT	98	75-25 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{ MWCNT})^{\text{SnO}_2}$	90
50-50 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ /10% MWCNT	90	50-50 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{ MWCNT})^{\text{SnO}_2}$	101
25-75 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ /10% MWCNT	104	25-75 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{ MWCNT})^{\text{SnO}_2}$	97
0-100 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ /10% MWCNT	116	0-100 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{ MWCNT})^{\text{SnO}_2}$	111
Hombikat	300	(gyártó által szolgáltatott adat)	

3. táblázat Az előállított minták fajlagos felülete

5.4. Fotokatalízis

A fotokatalízis során a metilénkék koncentrációjának változását UV-Vis spektrofotometriás mérésekkel követtük nyomon. Ilyen meghatározások során zavaró lehet, ha olyan köztitermékek keletkeznek, melyeknek szintén van elnyelése az adott

tartományban. Ha összehasonlítjuk a különböző koncentrációjú metilénkék oldatokból álló kalibrációhoz tartozó abszorbancia görbéket a Hombikattal végzett fotokatalízist követően rögzített spektrumokkal (22. ábra), megállapíthatjuk, hogy feltételezhetően nem keletkezett a reakció során olyan közti termék, amely befolyásolná az el nem bomlott metilénkék meghatározását.

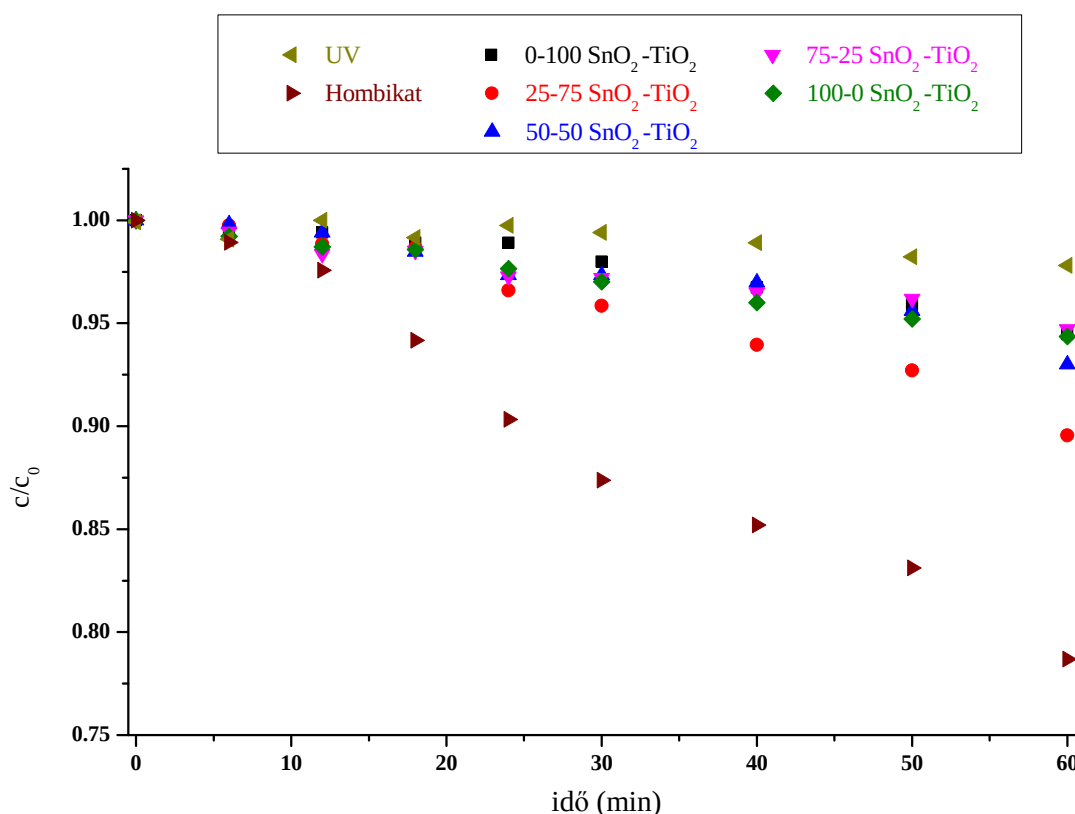


22. ábra A kalibráció soráni, illetve a Hombikattal végzett bontást követő minták abszorbancia spektruma

Fotokatalitikus mérések során a vizsgált anyag bomlásfolyamatának közelítő leírására legtöbbször a Langmuir-Hinshelwood mechanizmust alkalmazzák.^[25, 34] Az L-H modellt felhasználva pszeudo elsőrendű sebességi egyenlettel jellemezhetjük a koncentrációváltozást a fotokatalízis során.

Ezt figyelembe véve a c/c_0 vs. idő diagramokra exponenciális görbét illesztettünk, melyek hatványkitevőjéből kiszámítható a folyamat látszólagos sebességi együtthatója. Mivel a heterogén fotokatalitikus folyamat a katalizátor felületén játszódik le így vehetjük ezen együtthatók és a fajlagos felület hányadosát, ezzel megkaptuk a fajlagos látszólagos sebességi együtthatókat. Ezen értékeket összehasonlítva jellemezni tudjuk a fotokatalitikus reakciók hatékonyságát.

A 23. ábrán a különböző mól arányú $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ katalizátorok fotokatalitikus méréseinek az eredménye látható. A grafikon alapján egyértelműen megállapítható, hogy az előállított katalizátorok elősegítik a metilénkék bontását és a koncentráció csökkenés nem csak az UV megvilágítás következménye. Referenciaként kereskedelmi forgalomban kapható tiszta anatóz összetételű Hombikat UV 100-at alkalmaztunk. A katalizátorok esetében a legnagyobb koncentráció csökkenést a 25-75 arányú összetétel esetében tapasztaltuk. Az $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2 / 10\% \text{ MWCNT}$ és a $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{ MWCNT})^{\text{SnO}_2}$ katalizátorok méréseinek eredményei az M13-M15. ábrán láthatóak.

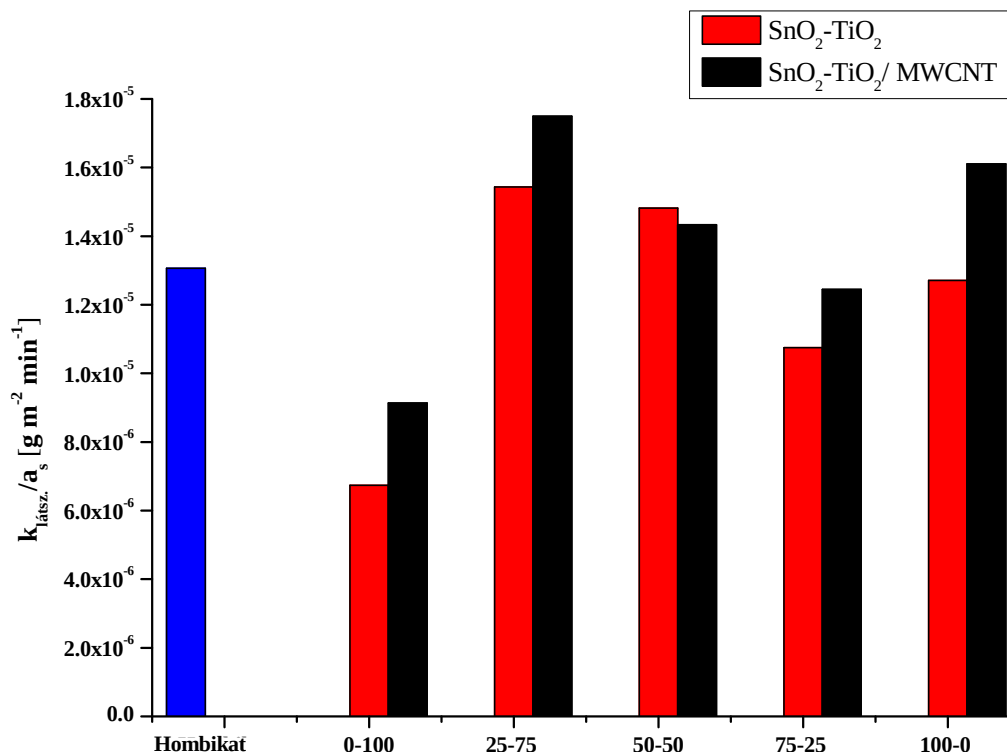


23. ábra $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ minták relatív koncentráció vs. idő görbéi

Az alábbi oszlop diagramon (24. ábra) a fajlagos látszólagos sebességi együtthatókat ábrázoltuk a fotokatalízis során használt katalizátor függvényében. Minden esetben jobb hatékonyságot értünk a 0-100 összetételű mintákhoz képest, tehát az ón-dioxid tartalmú kompozitoknak nagyobb a fotokatalitikus aktivitása. Mindkét sorozat esetében a 25-75 arányú összetétel bizonyult a leghatékonyabbnak.

Amennyiben a szén nanocsövek hatását vizsgáljuk, azt a következtetést tudjuk levonni, hogy a legtöbb esetben nagyobb hatékonyságot értünk el a fotokatalitikus reakció során, mint az azonos összetételű szén nanocsövet nem tartalmazó katalizátor

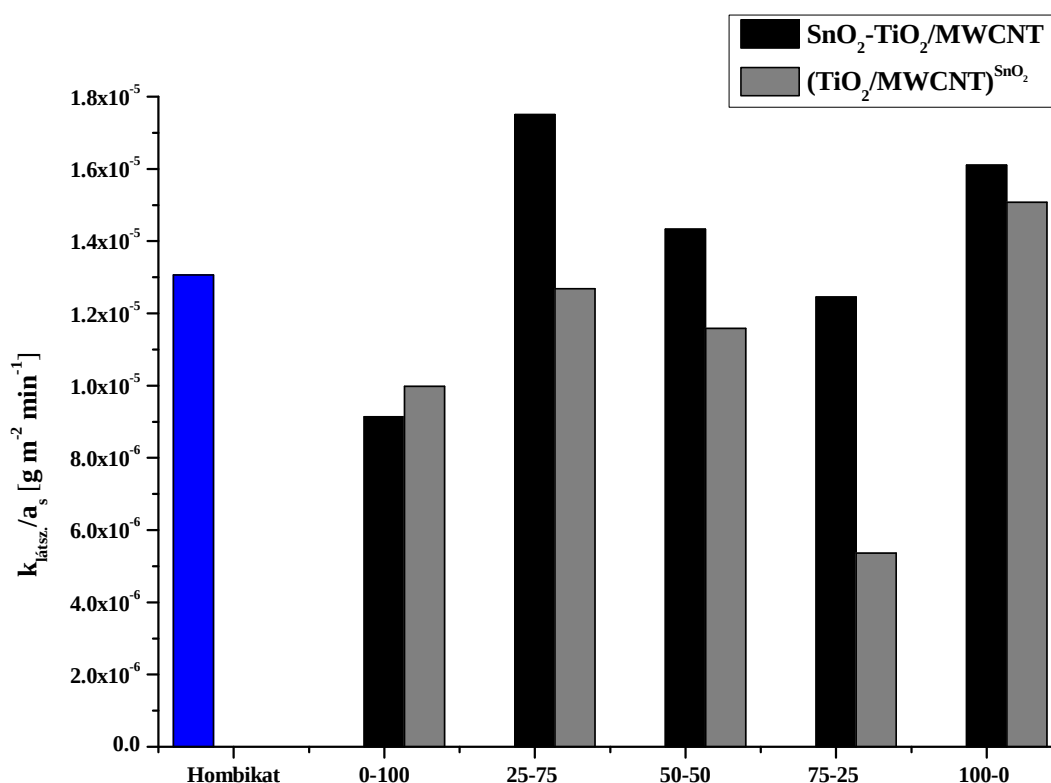
esetében. Több esetben sikerült meghaladni a referenciaként, használt Hombikat fotokatalitikus aktivitását a metilénkék bontása során.



24. ábra A fajlagos látszólagos sebességi együtthatók a katalizátor függvényében az együtt lecsapós minták esetében

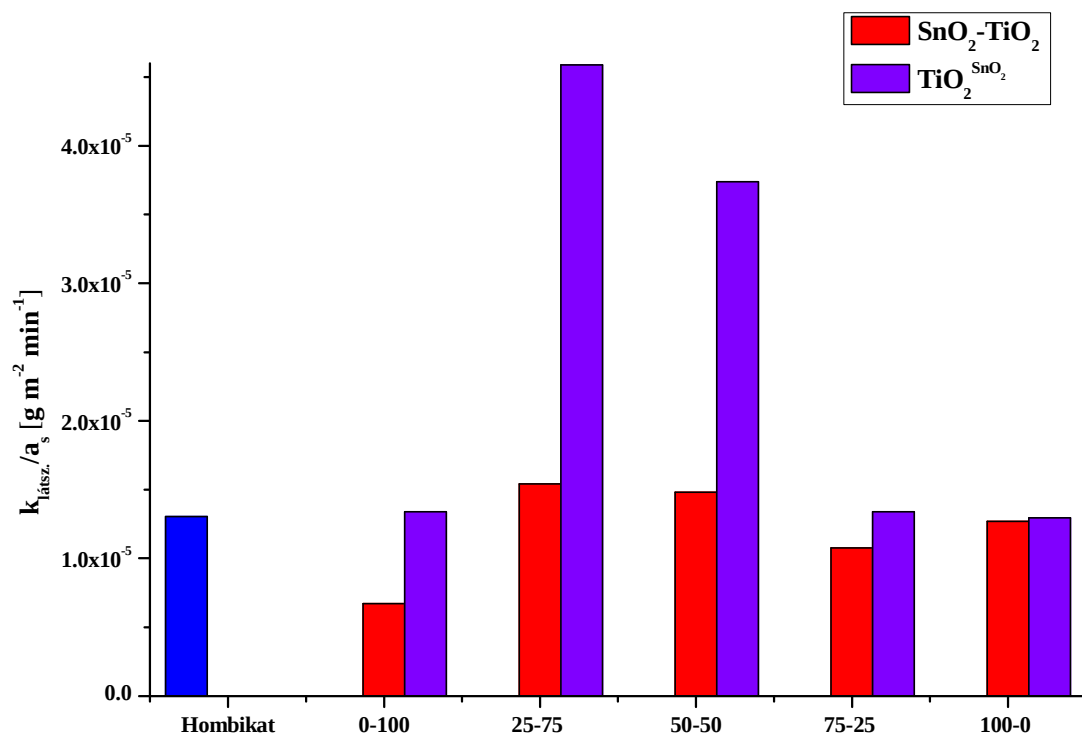
Az egymás utáni lecsapással előállított minták esetében is elvégeztük a fotokatalitikus méréseket. A vizsgálatok alapján megállapítható (25. ábra), hogy az egymás utáni lecsapással előállított mindkét oxidot tartalmazó, szén nanocső tartalmú minták fotokatalitikus aktivitása minden esetben elmarad az azonos összetételű együtt lecsapással szintetizált mintákhoz képest. A 0-100 és 100-0 összetétel esetén – nem meglepő módon – nincs számottevő eltérés a kapott eredményekben, ugyanis a csak egyfajta oxidot tartalmazó rendszerek esetében nincs különbség az előállítás menetében.

A referenciával összevetve a 100-0 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2 minta esetében sikerült nagyobb hatékonyságot elérni, a 25-75 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2 kompozit megközelíti, míg a többi katalizátor elmarad a Hombikat fotokatalitikus aktivitásától.



25. ábra A fajlagos látszólagos sebességi együtthatók a különböző módszerrel előállított MWCNT tartalmú katalizátorok esetében

A szén nanocsövet nem tartalmazó minták esetében nem szerencsés a különböző módszerrel előállított katalizátorok összehasonlításából messzemenő következtetéseket levonni, ugyanis a röntgendiffraktogramok (10. ábra) alapján megállapítottuk, hogy a $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$ katalizátorok az anatáz mellett rutilt is tartalmaznak. Ez hatással van a fotokatalitikus aktivitásra, ha a két módosulat együtt van jelen a hatékonyság növekszik.^[9] A teljesség kedvéért ebben az esetben is ábrázoltuk a fajlagos látszólagos sebességi együtthatókat. (26. ábra) Látható, hogy az egymás utáni lecsapás során előállított katalizátorok hatékonysága akár kétszer, háromszor is nagyobb lehet, mint az azonos összetételű együtt lecsapásos minta. A minták mindenesetben ugyanolyan arányban (37%-ban) tartalmaznak rutilt az anatáz mellett, ugyanis az összes katalizátor előállításához szükséges mennyiségű TiO_2 -ot egyszerre szintetizáltuk. Ennek tudatában kijelenthetjük, hogy ezen sorozat esetében is a 25-75 mól arányú összetétel bizonyult a leghatékonyabbnak.



26. ábra A fajlagos látszólagos sebességi együtthatók a különböző módszerrel előállított szén nanocsövet nem tartalmazó katalizátorok esetében

6. Összefoglalás

Kutatómunkám keretében különböző mól arányú ón-dioxid–titán-dioxid / többfalú szén nanocső kompozitok előállításával és fotokatalitikus vizsgálatával foglalkoztam. A minták szintézise savkatalizált szol-gél eljárással történt, együtt és egymás utáni lecsapás módszereinek alkalmazásával. A mintákról hőkezelést követően felvett röntgendiffraktogramok alapján megállapítottuk, hogy sikeresen előállítottuk az oxidokat. A transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alátámasztják, hogy a szén nanocsövek felületén megtalálhatóak az ón-dioxid – titán-dioxid részecskék. A katalizátorok fajlagos felületét N_2 adszorpcióval határoztuk meg a BET módszer alapján.

A mintákat heterogén fotokatalitikus reakciókban teszteltük, melynek során a metilénkék bontását vizsgáltuk. Méréseink alapján megállapítottuk, hogy gyakorlatilag minden minta nagyobb aktivitást mutatott, mint a 0-100 összetételű kompozit. A leghatékonyabbnak a 25-75 arányú összetétel bizonyult, mind a szén nanocsöveket nem tartalmazó, mind a szén nanocsöveket tartalmazó minták esetén. Több mintával sikerült a referenciaként alkalmazott kereskedelmi forgalomban kapható Hombikat UV 100-hoz képest nagyobb fotokatalitikus aktivitást elérnünk.

Az együtt lecsapással előállított szén nanocsövet tartalmazó minták esetében azt a megfigyelést tehetjük, hogy a szén nanocsövek jelenléte a legtöbb katalizátor esetében növeli a fotokatalitikus reakció során mutatott aktivitást a szén nanocsövet nem tartalmazó mintákhoz képest. Megállapítottuk, hogy a szintézis menete befolyásolja az előállított szén nanocső tartalmú minták fotokatalitikus aktivitását.

Az eredményekből arra következtethetünk, hogy az együtt lecsapott minták esetében a TiO_2 -ba beépülő ón kedvezőbb hatást fejt ki, mint a TiO_2 mellett lévő SnO_2 részecskék. Ennek oka lehet az ón részleges szubsztitúciója (a hasonló méret miatt) a titán helyére a titán-dioxid rácsában mellyel új felületi aktív hely jöhet létre. A pontos megértéshez azonban további vizsgálatok szükségesek.

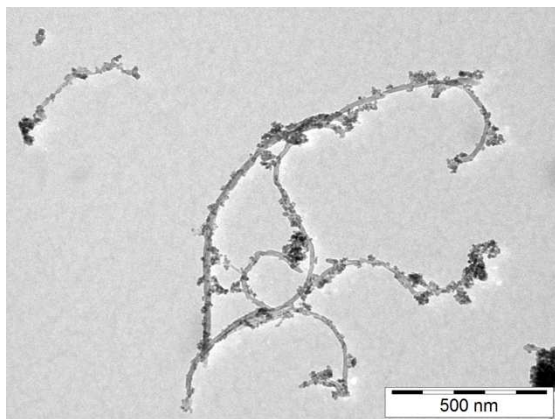
Összegezve a különböző módszerrel elért katalizátorok esetében kapott eredményeket és figyelembe véve a $TiO_2^{SnO_2}$ minták mérése során kapott kiugró fotokatalitikus aktivitásokat, további terveink között szerepel olyan együtt lecsapós kompozitok szintézise, melyekben tudatosan állítjuk elő az anatáz és rutil tartalmú kompozitokat. Továbbá a fotokatalitikus méréseket nem csak a metilénkéssel, hanem más próba molekulákkal (pl. oxálsav, fenol) is szeretnénk elvégezni.

7. Irodalomjegyzék

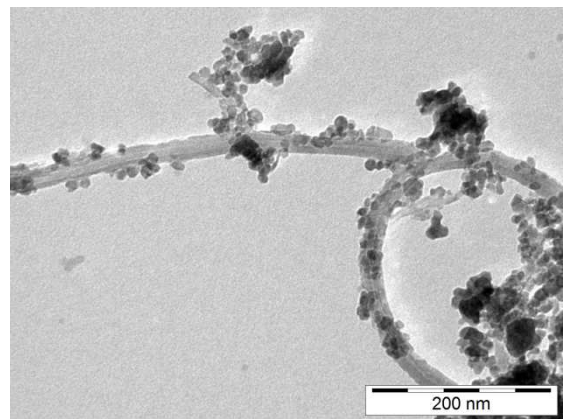
- [1] Illisz István, Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (előadás jegyzet)
- [2] S. Iijima, *Nature* **1991**, 354, 56-58.
- [3] Z. Kónya, L.P: Bíró, K Hernádi, A kémia újabb eredményei 90. kötet
- [4] W. Krätschmer, L. Lamb, K. Fostiropoulos, D. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354-358.
- [5] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert, R. Smalley, *Chemical Physics Letters* **1995**, 243, 49-54.
- [6] M. Joseyacaman, M. Mikiyoshida, L. Rendon, J. Santiesteban, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 62, 202-204.
- [7] V. Ivanov, J. Nagy, P. Lambin, A. Lucas, X. Zhang, D. Bernaerts, G. Vantendeloo, S. Amelinckx, J. Vanlanduyt, *Chemical Physics Letters* **1994**, 223, 329-335.
- [8] C. Howard, *US Patent* 5,753,088 **1998**.
- [9] S. Bakardjieva, J. Šubrt, V. Štengl, M. J. Dianez, M. J. Sayagues, *Applied Catalysis B: Environmental* **2005**, 58, 193-202.
- [10] Dillon C, Gennett T, Jones K M, *Adv. Mater* **1999**, 11, 1354.
- [11] Y. Zhang, Z. Shi, Z. Gu, S. Iijima, *Carbon* **2000**, 38, 2055-2059.
- [12] K. Hernádi, A. Fonseca, J. B. Nagy, D. Bemaerts, A. Fudala, A. A. Lucas, *Zeolites* **1996**, 17, 416-423.
- [13] K. Hernádi, A. Siska, L. Thiên-Nga, L. Forró, I. Kiricsi, *Solid State Ionics* **2001**, 141–142, 203-209.
- [14] Ali E. Aliev, Jiyoung Oh, Mikhail E. Kozlov, Alexander A. Kuznetsov, Shaoli Fang, Alexandre F. Fonseca, Raquel Ovalle, Márcio D. Lima, Mohammad H. Haque, Yuri N. Gartstein, Mei Zhang, Anvar A. Zakhidov and Ray H. Baughman, *Science* 20 **2009**, 323.
- [15] Sági András, **2012**, Ph. D.Értekezés.
- [16] K. H. A. Fujishima , *Nature* **1972**, 37.
- [17] M. A. Henderson, *Surface Science Reports* **2011**, 66, 185-297.
- [18] L. Zhang, V. M. Menendez-Flores, N. Murakami, T. Ohno, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, 258, 5803-5809.
- [19] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, *Adv Mater* **2009**, 21, 2233-2239.

- [20] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *Journal of Catalysis* **2001**, 203, 82-86.
- [21] R. I. Bickley, T. Gonzalezcarreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, *J.Solid State Chem.***1991**, 92, 178
- [22] X. Xia, Z. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L. Ma, *Carbon* **2007**, 45, 717-721.
- [23] A Kongakanand, P V Kamat, *ACS Nano* **2007**, 1.
- [24] W. Wang, P. Serp, P. Kalck, J. L. Faria, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, 235, 194-199.
- [25] Michael R. Hoffmann, Scot T. Martin, Wonyong. Choi, Detlef W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, **1995**, 95.
- [26] Csanády Andrásné, Kálmán Erika, Konczos Géza, Bevezetés a nanoszerkezetű anyagok világába.
- [27] Radnóczy György, A transzmissziós elektronmikroszkópia és elektrondiffrakció alapjai.
- [28] Burger Kálmán, Az analitikai kémia alapjai Kémiai és műszeres elemzés
- [29] E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seoa, L. Thiên-Nga, Cs. Mikó, R. Gaál, L. Forró, *Chemical Physics Letters* **2003**, 378, 9-17.
- [30] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2008**, 9, 1–12
- [31] L. Zhang, F. Lv, W. Zhang, R. Li, H. Zhong, Y. Zhao, Y. Zhang, X. Wang *Journal of Hazardous Materials* **2009**, 171, 294–300
- [32] E.M. El-Maghraby *Physica B* **2010**, 405, 2385–2389
- [33] Papp Zsolt, **2011**, Ph. D. Értekezés.
- [34] B. Ohtani, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2010**, 11, 157-178.

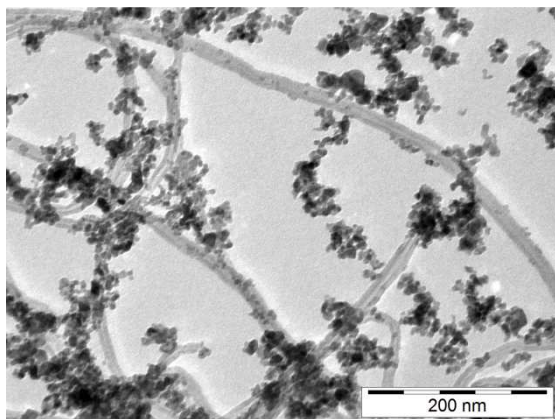
Melléklet



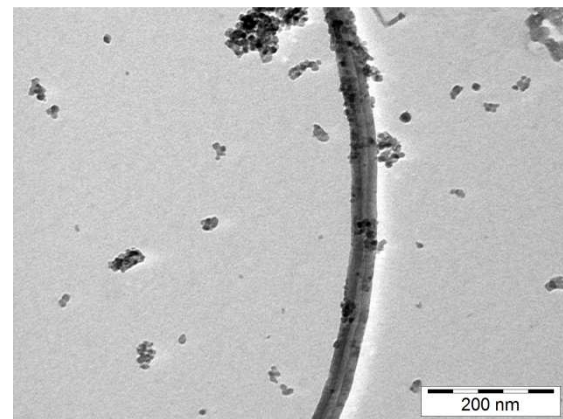
M1. ábra 0-100 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ / 10% MWCNT
minta TEM felvétele



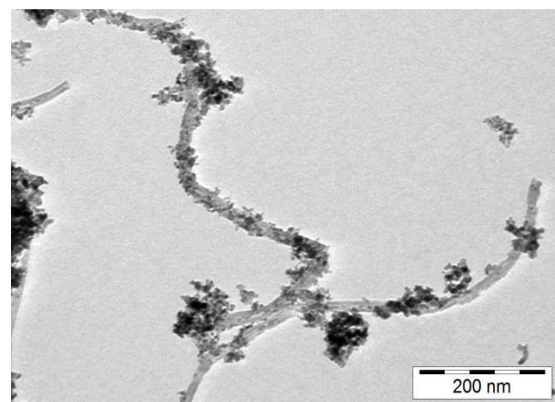
M2. ábra 25-75 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ / 10% MWCNT
minta TEM felvétele



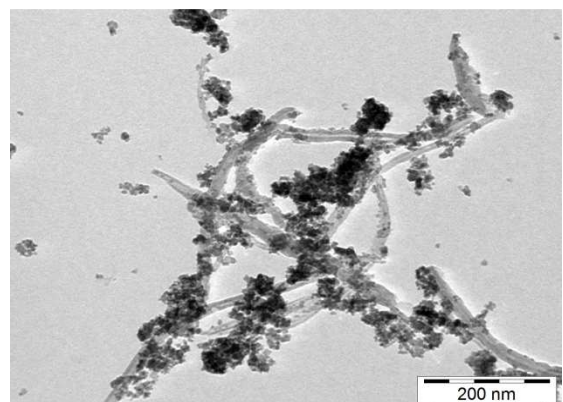
M3. ábra 100-0 $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ / 10% MWCNT
minta TEM felvétele



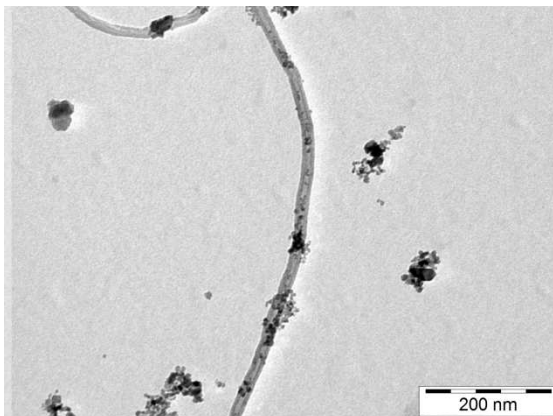
M4. ábra 0-100 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{MWCNT})^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



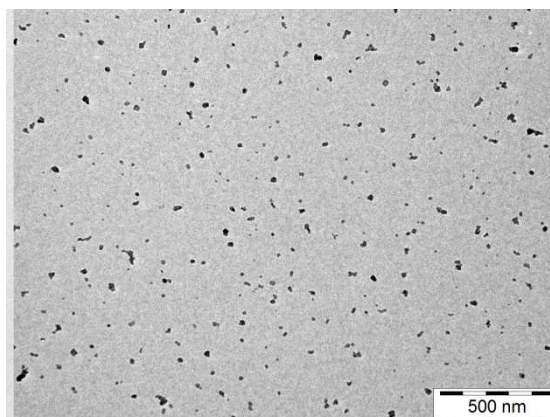
M5. ábra 50-50 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{MWCNT})^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



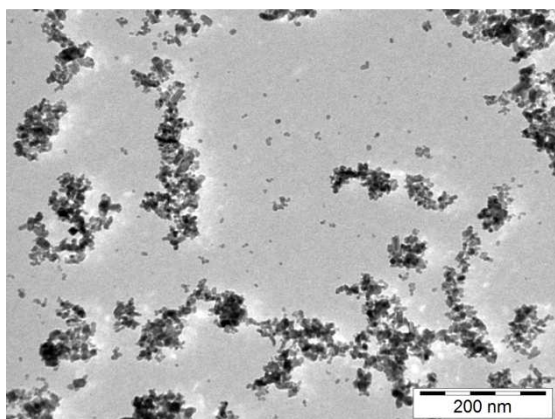
M6. ábra 75-25 $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{MWCNT})^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



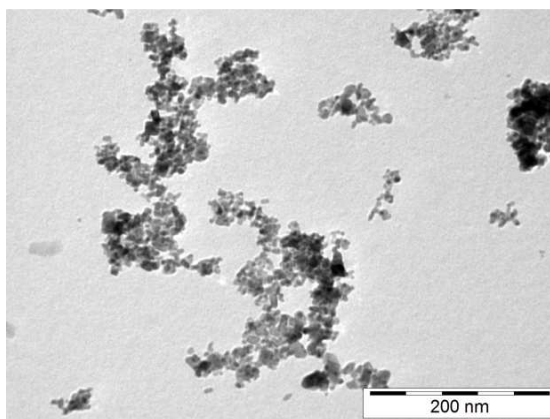
M7. ábra 100-0 (TiO_2 / 10% MWCNT) SnO_2
minta TEM felvétele



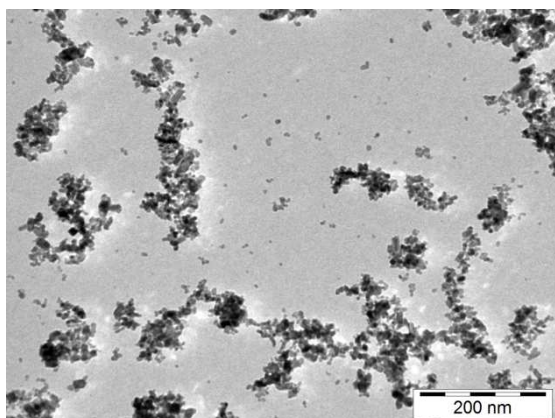
M8. ábra 0-100 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



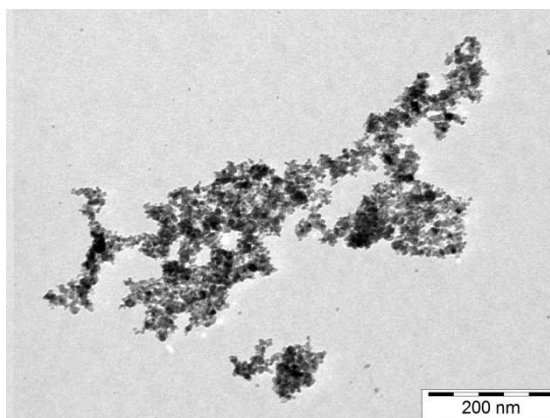
M9. ábra 25-75 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



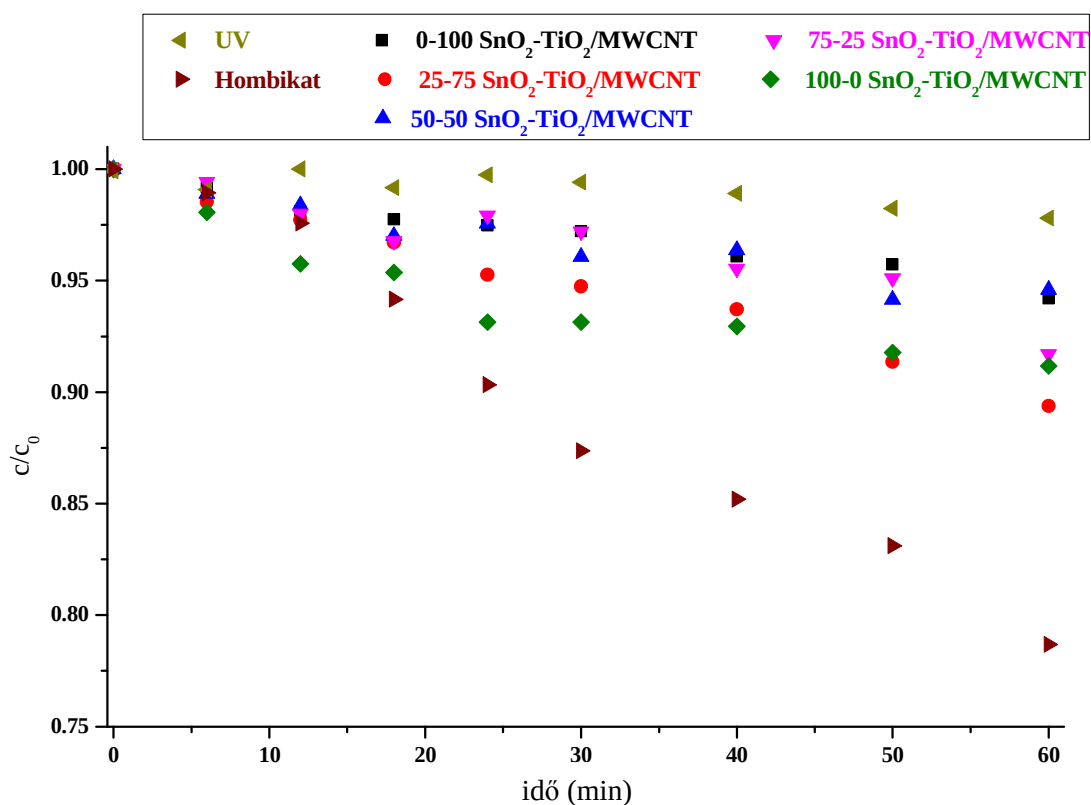
M10. ábra 50-50 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



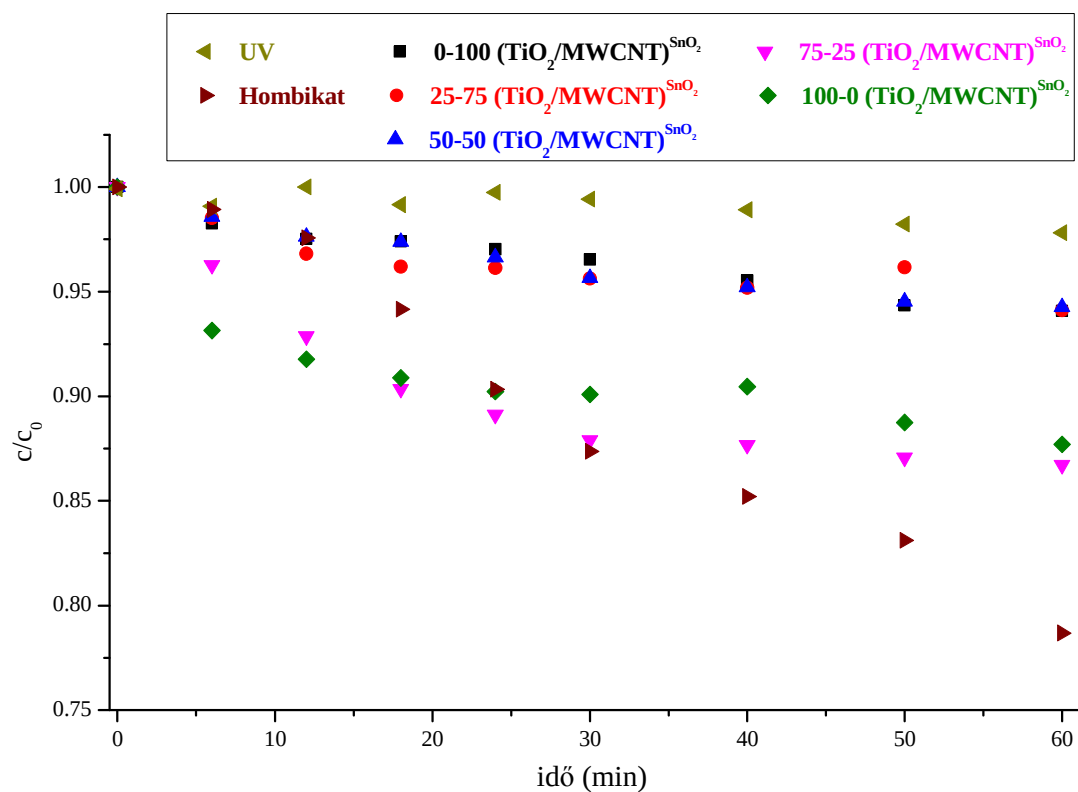
M11. ábra 75-25 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



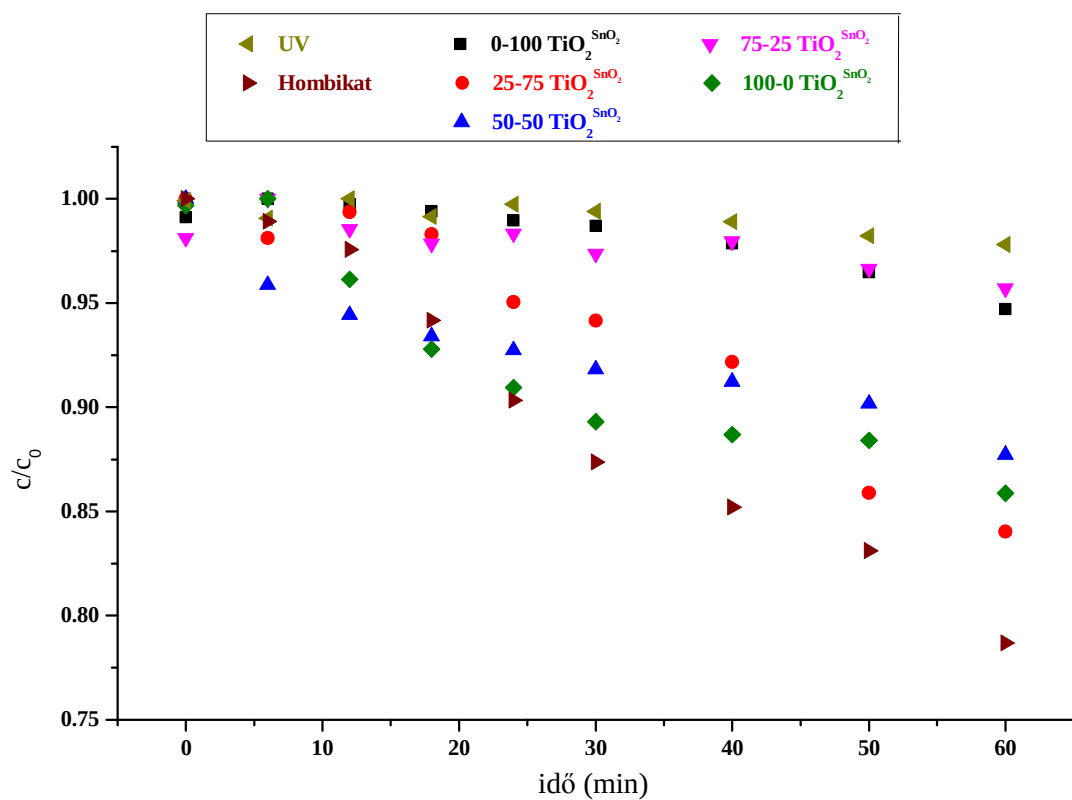
M12. ábra 100-0 $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$
minta TEM felvétele



M13. ábra $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ / 10% MWCNT minták relatív koncentráció vs. idő görbéi



M14. ábra $(\text{TiO}_2 / 10\% \text{MWCNT})^{\text{SnO}_2}$ minták relatív koncentráció vs. idő görbéi



M15. ábra $\text{TiO}_2^{\text{SnO}_2}$ minták relatív koncentráció vs. idő görbéi

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Dr. Kónya Zoltán tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy tudományos diákköri munkámat az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszékén készíthettem el.

Köszönettel tartozom témavezetőimnek, Dr. Hernádi Klára egyetemi tanárnak, hogy bekapcsolódhattam a kutatásokba, és Réti Balázs Ph.D. hallgatónak, hogy a kísérleti munka és a kiértékelés során mindvégig számíthattam a segítségére.

Továbbá szeretnék köszönetet mondani Magyar Melinda és Németh Krisztián Ph.D. hallgatóknak, illetve Berki Péter és Pállai Zoltán hallgatótársaimnak, akiktől munkám során rengeteg segítséget kaptam.