



SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉS INFORMATIKAI KAR

ALKALMAZOTT ÉS KÖRNYEZETI KÉMIAI TANSZÉK

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Nitrogénnel adalékolt TiO_2 nanorészecskék
alacsony hőmérsékletű előállítása titanát
nanocsövekből

BUCHHOLCZ BALÁZS

VEGYÉSZ MSC, II. ÉVFOLYAM

TÉMAVEZETŐ:

DR. KÓNYA ZOLTÁN

DR. HASPEL HENRIK

SZEGED

2014

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés	3
2	Célkitűzés.....	4
3	Irodalmi áttekintés	5
3.1	A titanát nanocsövekről	5
3.2	A TiO ₂ és a TiONT fotokatalitikus aktivitása	6
3.3	TiONT fotoérzékenyítése	8
3.4	Nitrogén-adalékolás	8
4	Kísérleti rész	10
4.1	Felhasznált vegyszerek	10
4.2	Vizsgálati módszerek.....	10
4.2.1	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és határolt területű elektrondiffrakció (SAED).....	10
4.2.2	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS)	10
4.2.3	Röntgendiffraktometria (XRD)	11
4.3	TiONT előállítása	11
5	Eredmények és értékelésük.....	13
5.1	Titanát nanocsövek adalékolása nitrogénnel	13
5.2	Részecskeméret és morfológia vizsgálata	13
5.2.1	Transzmissziós elektronmikroszkópia	13
5.2.2	Pásztázó elektronmikroszkópia	18
5.3	Fázisátalakulások jellemzése – röntgendiffraktometria	20
6	Összefoglalás	25
	Köszönetnyilvánítás	26
7	Irodalomjegyzék	27

1 Bevezetés

Napjainkban a felmerülő környezetvédelmi problémák megoldása kiemelt fontosságú kutatási terület. A károsanyag-kibocsátás, a meg nem újuló energiaforrásaink felhasználásának csökkentése, valamint a szennyező anyagok ártalmatlanítása az egyes önálló tudományterületek (pl. kolloidkémia, mikrobiológia, gyógyszerkémia stb.) összefonódásával fokozható. A nanotechnológia, mely a nanométeres mérettartományba eső, a tömbi fázistól eltérő fizikai-kémiai, élettani, stb. hatásokat mutató anyagok előállításával, jellemzésével és felhasználási lehetőségeinek feltárásával foglalkozik, egy viszonylag fiatal, multidiszciplináris tudományterület.

Ha a tömbi fázisból kiindulva csökkentjük egy anyag méretét, annak fajlagos felülete, valamint a határfelületen található atomok aránya jelentősen megnő. Az így kialakult határfelületek kutatása új irányt ad a heterogén katalízissel foglalkozó kutatásoknak: a már ismert katalizátorok méretcsökkentése a mai napig népszerű téma, amit az ezzel foglalkozó folyóiratok tudományos hatástényezőjének fokozatos növekedése is mutat.

A heterogén katalízis területén belül a már korábban is nagy népszerűségnek örvendő fotokatalízis is továbbfejlődött. A korábbi kutatások jelentős része az elektromágneses sugárzás ultraibolya tartományában aktív katalizátorok vizsgálatával foglalkozott. Leggyakrabban a titán-dioxid módosulatok fotokatalitikus aktivitását próbálták meg gyakorlati célokra, pl. szennyvíztisztításra felhasználni, az ún. nagyhatékonyságú oxidációs eljárások segítségével.

Már a '80-as évek második felében sikerült jelentős lépéseket tenni annak érdekében, hogy a TiO_2 esetében kisebb energiájú besugárzással, már a látható fény tartományában is hasonló eredményeket érhessenek el. Ezek a kutatások vezettek a ma már kereskedelmi forgalomban is kapható öntisztuló felületek kifejlesztéséhez, melyek a rájuk adszorbeálódott szerves vegyületeket elbontják, a mikroorganizmusokat pedig inaktíválják, mindezt direkt energiaközlés nélkül.

A legújabb kutatások már a fotokatalizátorok elektrongerjesztéséhez szükséges energia hangolásával, valamint a lejátszódó reakciók szelektivitásával foglalkoznak. Ezt a részecskék méretének, alakjának, valamint szerkezetének szabályozásával érik el.

2 Célkitűzés

A titán-dioxid fotokatalitikus aktivitásának javítására népszerű megoldás az anionos adalékolás (dópolás, dotálás). Ennek hatására a tiltott sáv energia csökken, az elektronoknak a vegyértéksávból a vezetési sávba ugrásához kisebb energiára van szükség. Így nagyobb hullámhosszú, már a látható fény tartományába eső elektromágneses sugárzás is elegendő a gerjesztéshez.

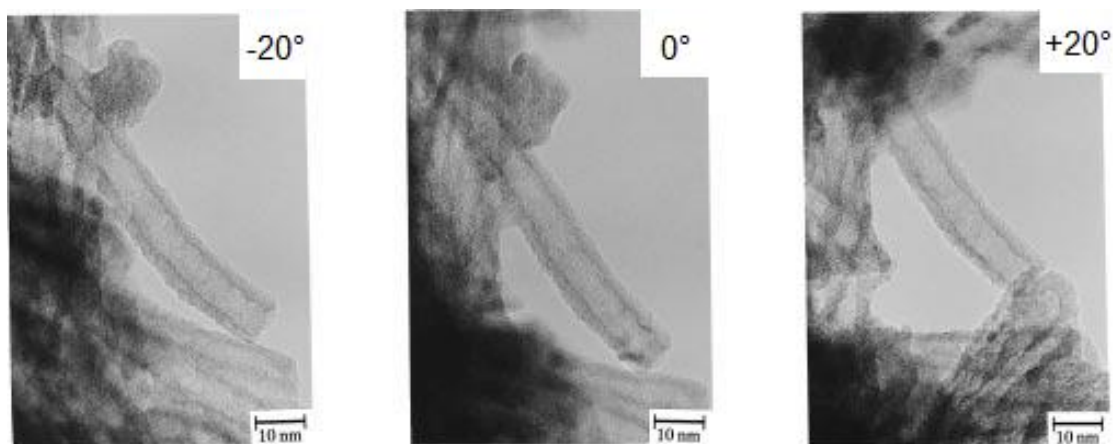
Munkánk során nitrogénnel adalékolt TiO_2 nanorészecskék szintézisét tűztük ki célul, az Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék által több mint egy évtizede kutatott titanát nanocsövek protonált formáját prekursorként felhasználva. Az adalékolást egy új, az eddig ismert megoldásoknál kisebb energiaigényű módszerrel kíséreltük meg.

Vizsgálataink fő tárgya a karbamidból fejlesztett ammóniagáz hatása a titanát nanocsövek szerkezetére és morfológiájára az adalékolási idő függvényében, valamint az így előállított nanoszerkezetek hőstabilitásának feltárása.

3 Irodalmi áttekintés

3.1 A titanát nanocsövekről

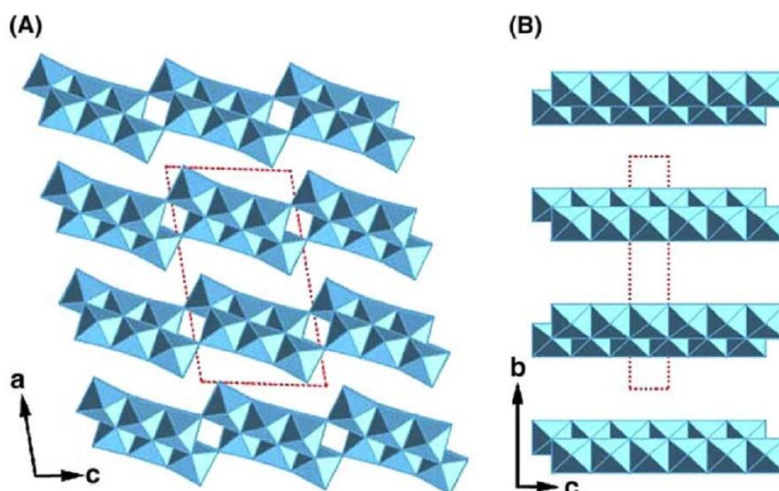
A titanát nanocsövek (TiONT) felfedezése *Kasuga* nevéhez köthető.¹ Munkatársaival nagy fajlagos felületű TiO_2 -ot szerettek volna előállítani, így javítva annak fotokatalitikus tulajdonságait. A felületnövelést az általuk szintetizált néhány száz nanométer méretű titán-dioxid szilícium-dioxiddal való adalékolásával kívánták elérni, de a szerkezetbe beépült SiO_2 mennyiségével a TiO_2 fotokatalitikus aktivitása fokozatosan csökkent. Miután a szilícium-dioxidot nátrium-hidroxiddal kioldották a rendszerből, morfológiai változást tapasztaltak: ~8 nm átmérőjű, és ~100 nm hosszúságú csőszerű képződmények jelentek meg a mintában, mint ahogy az az 1. ábrán is látható. Megállapították, hogy ez az eddig ismeretlen nanoszerkezet SiO_2 jelenléte nélkül is kialakul, szerkezetét pedig az elektrondiffrakciós felvételekből a titán-dioxid anatáz formájaként azonosították. Ezt később a *Peng* csoport EELS vizsgálattal korrigálta. Az általuk javasolt, és a mai napig elfogadott összetétel a $\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ (nátrium trititanát).² Az anyag pontos szerkezete még napjainkra sem ismert. A javasolt szerkezetet a 2a ábra szemlélteti, melyet gyakran a 2b ábrán látható lepidokrit torzult oktaédes szerkezetéhez hasonlítanak.³ Utóbbi elgondolás ugyanakkor kérdéses, miután elméleti vizsgálatok⁴ kimutatták, hogy a lepidokrit nanocsövek stabilitása sokkal kisebb, mint a trititanaté.



1. ábra A titanát nanocsövekről készült első TEM felvételek.¹ A mintatartót $\pm 20^\circ$ -kal elforgatva a tubuláris morfológia bizonyítható.

Az elmúlt másfél évtizedben a titanát nanocsövek kitüntetett figyelmet kaptak az anyagtudomány területén,⁵ napjainkra számos kedvező tulajdonsága vált ismertté. Felhasználható, mint adszorbens,⁶ nagy fajlagos felületű és pórustérfogatú katalizátor hordozó,^{7,8} ioncserélő képessége⁹ miatt esetleg a vízlágyításban is lehet szerepe a jövőben. A

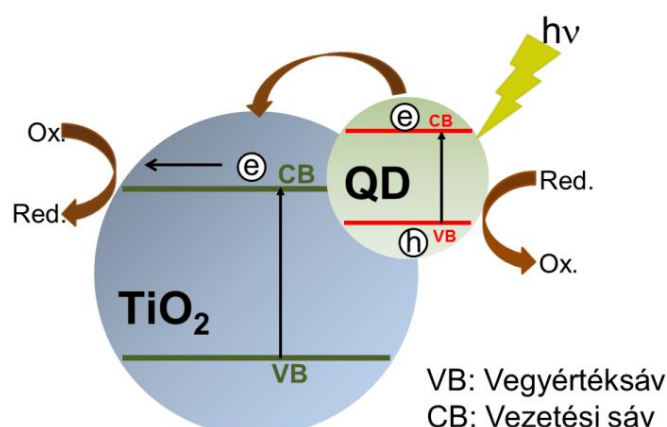
lítium-ion akkumulátorok¹⁰ és az elektrokémiai eszközök¹¹ fejlesztésében, az orvosi biológiában,¹² valamint a fotokatalízis^{13,14} területén is kitüntetett szerepe van.



2. ábra A trititanát (a) és a lepidokrit szerkezeti modellje. A vörös vonalak jelölik az elemi cellákat.³

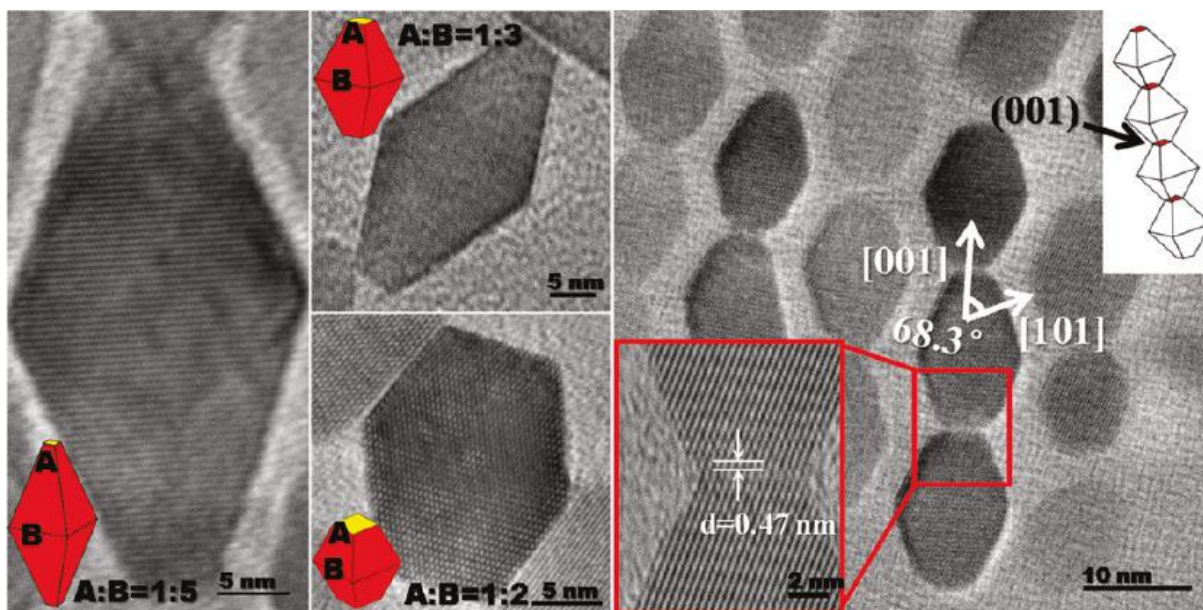
3.2 A TiO_2 és a TiONT fotokatalitikus aktivitása

A titanát nanocsöveket a titán-dioxidhoz hasonlóan TiO_6 oktaéderek építik fel, melyek az előbbi esetében torzult szimmetriájú.¹⁵ Mivel a TiO_2 indirekt tiltott sáv energiája relatíve nagy (a rutilé 3,0 eV, az anatázé 3,2 eV, de az utóbbi ionmobilitása nagyobb¹⁶), fotokatalizátorként csak az UV tartományban alkalmazható.¹⁷ A fotokatalitikus aktivitás javítására több módszer is ismert. Mint ahogy az a 3. ábrán is látható, a kiindulási anyagot érzékenyíthetjük félvezető nanoanyagokkal.



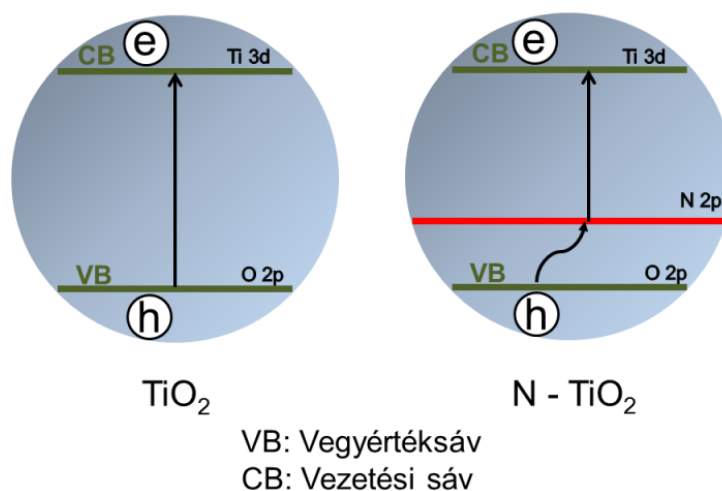
3. ábra Kvantum dottal érzékenyített titán-dioxid részecske sematikus sáv szerkezete. Gerjesztés hatására a kvantum dotban egy elektron-lyuk pár képződik, az elektron pedig a TiO_2 vezetési sávjára ugrik, mert energiaszintje alacsonyabban van, mint a félvezető nanorészecskének.

Ezt megvalósíthatjuk pl. hangolható exciton Bohr sugarú kvantum dotokkal,¹⁸ esetleg CdS ¹⁹ vagy CdSe ²⁰ nanorészecskékkel. Egy másik megoldás a részecskék méretének,²¹ illetve alakjának szabályozása,^{22,23} melynek az optikai és katalitikus tulajdonságok²⁴ szelektívvé tételében van további jelentősége. Különböző méretű és formájú anatóz nanorészecskék előállíthatók pl. hidrotermális reakcióval is. Ez esetben 170°C-on a reakció előrehaladtával változnak a morfológiai tulajdonságok,²⁵ míg szabályosabb alakú, pl. a 4. ábrán látható nanobipiramisok is szintetizálhatók 250°C-on mikroemulziós módszerrel.²⁶



4. ábra Mikroemulziós módszerrel előállított méretkontrollált anatóz TiO_2 nanorészecskék TEM felvételei.²⁶

A legelterjedtebb módszer a TiO_2 fotokatalitikus aktivitásának növelésére azok adalékolása vagy ko-adalékolása.²⁷ Az adalékolás történhet átmeneti fém kationokkal, (pl. Fe^{3+} , Mo^{5+} , Os^{3+} , Re^{5+} , V^{4+} , Rh^{3+} ²⁸ és Cr^{3+} ²⁹) és/vagy nemfémes elemekkel³⁰ (pl. B,³¹ C,³² N,³³ S³⁴). A nitrogénnel adalékolt titán-oxidokban a kiépülő szennyezési sávok hatására lecsökken a tiltott sáv szélessége, ahogy azt szematikusan az 5. ábra szemlélteti. Ezek a rendszerek képesek szerves szennyezők lebontására a látható fény tartományába eső elektromágneses sugárzás hatására is,^{35,36} míg hőstabilitásuk jelentősen jobb az átmeneti fémekkel adalékolt változataikhoz képest.³⁷ A nitrogén-adalékolás általában magas hőmérsékleten történik. Titán-dioxid esetében a legkevésbé energiaigényes szintézist 500°C-on sikerült megvalósítani.³⁸ A felületaktív anyagok nélküli, alacsony hőmérsékletű módszerek kifejlesztésével új lehetőségek nyílnak meg az ilyen aktív nanorendszerek kontrollált szintézisében.



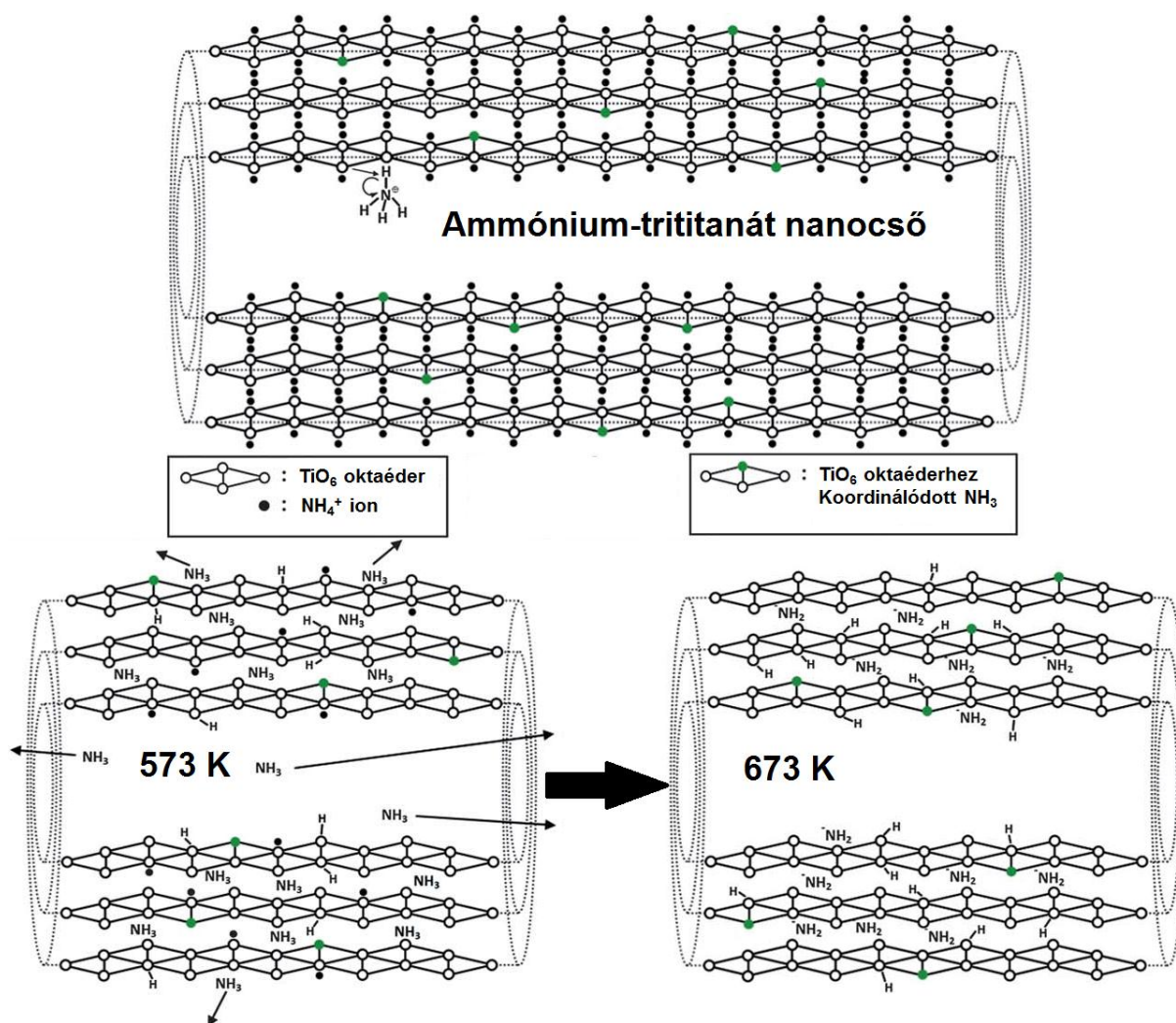
5. ábra A tiszta és a nitrogénnel adalékolt titán-dioxid sávszerkezetének sematikus ábrája. Adalékolás hatására a vegyérték- és vezetési sáv közötti távolság, így a tiltott sáv energia lecsökken.

3.3 TiONT fotoérzékenyítése

A titánát nanocsövek tiltott sáv energiája még a prekursorához, a TiO_2 -hoz képest is igen nagy. Bavykin és munkatársai szerint³⁹ ez a kétdimenziós réteges trititanátéval megegyező érték (3,87 eV). Ha a TiONT-t hőkezelésnek vetjük alá, a trititanát anatóz TiO_2 kristályszerkezetté alakul át, miközben a csöves morfológia továbbra is megmarad. Tekintettel arra, hogy egy félvezető részecskékkel dekorált titánát nanocső az átkristályosodás hőmérsékletén, környezeti atmoszférán könnyen oxidálódhat,⁴⁰ a kalcinálásnak kell lennie az első érzékenyítő lépésnek. Ezen kívül, ha fémionnal adalékolunk TiONT-t, a kapott termék szerkezete és stabilitás akár jelentősen megváltozhat.⁴¹ Az ilyen jellegű módosításokkal kapott fotokatalizátor-jelöltek szerkezeti és morfológiai vizsgálata tehát kiemelkedő fontosságú.

3.4 Nitrogén-adalékolás

A trititanát nanocsövek nitrogén-adalékolására napjainkra több módszer is ismert. Jiang⁴² szolvotermális módszert fejlesztett ki, a nitrogénforrás pedig NH_4Cl volt. Chang⁴³ kihasználva a TiONT ioncserélő képességét, a Na^+ ionokat NH_4^+ -ra cserélte. Emellett több kölcsönhatást is azonosítottak az ammónium-trititanát és a nitrogénforrás, az ammóniagáz között. Alacsonyabb, 300°C -os hőmérsékleten az NH_3 nyomásától a nanocsövek feldarabolódtak, vagy csak rövidebbek lettek, 400°C -ra emelve pedig, ahogy az a 6. ábrán látható, NH_2 csoportok koordinálódtak a szerkezetet alkotó TiO_6 oktaéderekhez.



6. ábra Az ammónium-trititanát és az NH_2 csoportok kialakulása a hőkezelés hatására.⁴³

*Zhou*⁴⁴ a nitrogént már a prekursor TiO_2 szerkezetébe építette be, majd a *Kasuga-féle*⁴⁵ szintézissel alakította át nanocsövekké. *Li* először kálium-hexatitanát nanoszálak K^+ ionjait NH_4^+ -ra cserélte le, majd hidrotermális úton átkristályosította TiO_2 -dá, melybe a nitrogén beépült. *Chen*³¹ az adalékolást az 1D titán-dioxid nanoszerkezet fotoérzékenyítésekor magas hőmérsékleten, ammóniaáramban valósította meg.

Az általunk kidolgozott adalékolási módszer már alacsony (200°C) hőmérsékleten lehetővé teszi szabályozható mennyiségű nitrogén beépítését a titanát nanocsövek szerkezetébe. A nitrogénforrásként alkalmazott ammóniagáz a reakcióterben fejlődik karbamid hőbontásával.

4 Kísérleti rész

4.1 Felhasznált vegyszerek

A szintézis, illetve az adalékolás során az 1. táblázatban kigyűjtött vegyszereket használtuk.

Vegyszer	Gyártó	Tisztaság/összetétel
Titán(IV)-oxid (anatáz)	Sigma-Aldrich	99,8%
Nátrium-hidroxid, szemcsés	Molar	99,93%
Sósav	Molar	37 w/w%
Karbamid	Molar	99,46%
Desztillált víz	-	2×

1. táblázat A kísérleti munka során használt vegyszerek adatai.

4.2 Vizsgálati módszerek

4.2.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és határolt területű elektrondiffrakció (SAED)

A transzmissziós elektronmikroszkóp működési elve nagymértékben hasonló az optikai mikroszkópokéhoz. Fényforrás helyett azonban elektronágyút alkalmazunk, üveglencsék helyett pedig mágneses térrel kialakított lencsék fókuszálják az elektronokat. Ez a módszer lehetővé teszi a nanométeres mérettartományba eső anyagok morfológiájának és kristályszerkezetének tanulmányozását. Az elektronok mintán való áthaladásakor állítanak elő valódi, nagyított képet. Az elektronsugár a 100-400 kV tartományba esik.

Amennyiben az objektívlencse hátsó fókusz síkjában található apertúrát eltávolítjuk, a mintával találkozó elektronok diffrakciót szenvednek. Ez polikristályos anyagok esetén gyűrűkként jelennek meg. Ezzel az eljárással lehetőségünk van akár csak egy nanoobjektum szerkezetének vizsgálatára, így a mintában található kristályfázisok inhomogenitásának feltérképezésére is.

Munkánk során egy FEI Tecnai G² 20 X-Twin elektronmikroszkópot használtunk 200 kV gyorsítófeszültség alkalmazása mellett.

4.2.2 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és energiadiszperzív röntgenspektrometria (EDS)

A titán-oxid nanorészecskék alakváltozást egy Hitachi S-4700 pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk 10 kV gyorsítófeszültséggel, másodlagos elektron detektor alkalmazásával.

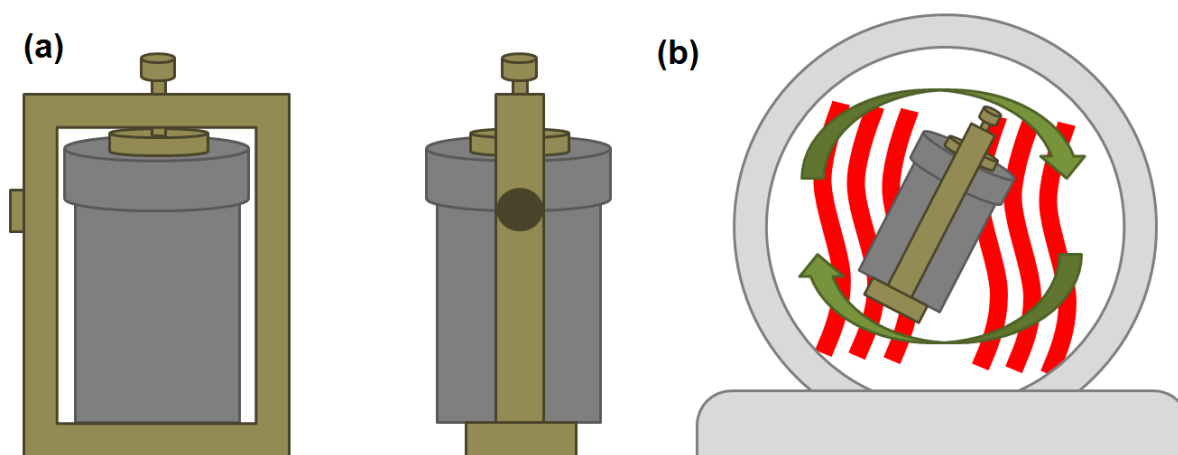
A mintáink nitrogéntartalmát a pásztázó elektronmikroszkópba épített EDS detektorral határoztuk meg. A vizsgálati módszer elve az elektrongerjesztéssel járó karakterisztikus röntgensugárzás detektálása. Méréseinket egy Röntec QX2 spektrométerrel, 20 kV-os gyorsítófeszültség mellett végeztük.

4.2.3 Röntgendiffraktometria (XRD)

A hidrotermális szintézissel előállított, majd nitrogénnel adalékolt és hőkezelt titanát nanocsövek szerkezetének azonosításához porröntgen-diffrakciót alkalmaztunk. A diffraktogramokból lehetőségünk volt az egyes kristályfázisok mennyiségi fáziselemzésére. Vizsgálatainkat egy Rigaku Miniflex II asztali XRD berendezéssel végeztük, szilícium egykristály mintatartó használatával. A diffraktogramokat a $2\Theta = 5\text{-}60^\circ$ -os tartományban rögzítettük, a röntgensugárzás hullámhossza $0,154\text{ nm}$ ($\text{CuK}\alpha$) volt.

4.3 TiONT előállítása

Titanát nanocsövek előállításához a *Kasuga* által közölt eljárást úgy módosítottuk, hogy rövidebb szintézisidő alatt teljes konverzióval kapjuk meg a terméket. Egy tipikus szintézis során 50 g TiO_2 port kevertettünk 1 dm^3 10 M-os NaOH oldatban, majd az így kapott fehér szuszpenziót egy poli(tetrafluoretilén) (PTFE) betétes rozsdamentes acélautoklávba töltöttük (átmérő 120 mm , magasság 250 mm). A reakcióelegyet $24\text{ órán át } 130^\circ\text{C-on}$ tartottuk, miközben az autoklávot a hossz tengelyére merőleges irányban folyamatosan forgattuk 3 1/perc sebességgel. A kísérleti összeállítást a 7. ábra szemlélteti.



7. ábra A PTFE betétes acélautokláv (a) és a hidrotermális szintézis gyakorlati megvalósításának (b) sematikus ábrája.

A rendszert a reakció lejátszódása után szobahőmérsékletre hűtöttük, majd a terméket desztillált vízzel semleges kémhatására mostuk. Ezt követően szárítószekrényben 60°C-on 48

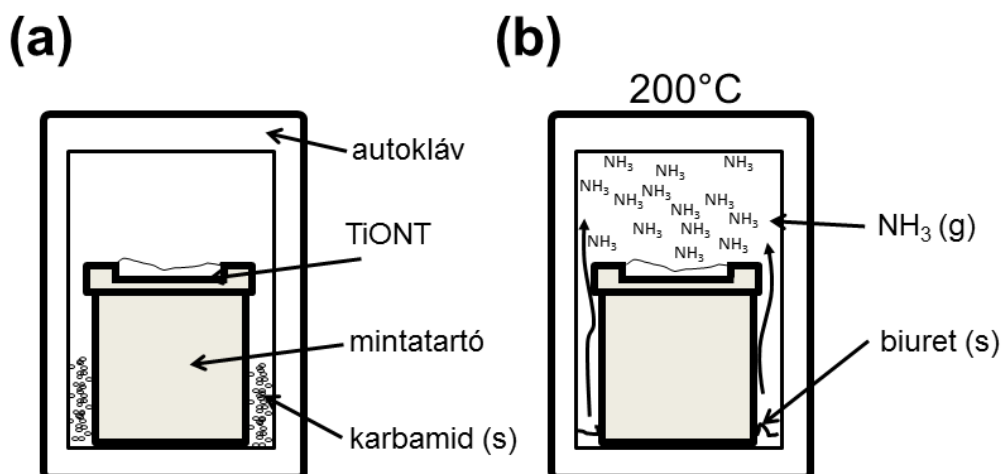
órán át szárítottuk és dörzsmozsárban porítottuk. Az így kapott anyag a nátrium-trititanát ($\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$) nanocső (NaTiONT).

A NaTiONT Na^+ -ion tartalma befolyásolja annak hőkezelés hatására történő átkristályosodását.⁵ Ez a kation azonban könnyen lecserélhető protonra, amitől a nanocső képes anatáz, illetve rutil TiO_2 -dá alakulni a megfelelő hőmérsékleten történő kalcinálás során. A protonálás a NaTiONT 0,01 M-os sósavval való mosásával történt a mintát üvegszűrőben tartva. A sósavas kezelést 1 hétig folytattuk, majd a visszamaradt NaCl-ot desztillált vízzel mostuk ki a rendszerből. A mosás sikerességéről AgNO_3 csapadékképződési reakcióval győződünk meg. A mintát 2 napon át szárítottuk 60°C -on. Az így előállított termék a protonált trititanát nanocső (HTiONT, továbbiakban csak TiONT).

5 Eredmények és értékelésük

5.1 Titanát nanocsövek adalékolása nitrogénnel

Az általunk használt nitrogénforrás karbamid hőbontásával fejlesztett ammóniagáz volt. Minden kísérlet során 1 g TiONT-et és 12 g karbamidot használtunk fel, a két komponenst pedig egy speciális geometriájú hőálló és a reakció szempontjából inertnek tekinthető mintatartóban szeparáltunk el egymástól. A kísérleti elrendezést a 8a ábra szemlélteti. A mintatartót egy 0,4 dm³-es PTFE-betétes rozsdamentes acélautoklávba helyeztük, melyet 200°C-on tartottunk 2, 4, 8, 12 és 24 órán át. A 8b ábrán a karbamid hőbomlása, majd a reakció során felszabaduló NH₃ gáztérben való feldúsulása, és TiONT-vel való érintkezése látható. Az ammóniagáz általunk becsült nyomása a reakció hőmérsékletén ~130 Pa.



8. ábra A nitrogén-adalékolás sematikus ábrája. Az autoklávba helyezett mintatartó elszeparálja egymástól a karbamidot és a TiONT-t (a), így 200°C-on csak a felszabaduló ammóniagáz érintkezik a nanocsövekkel.

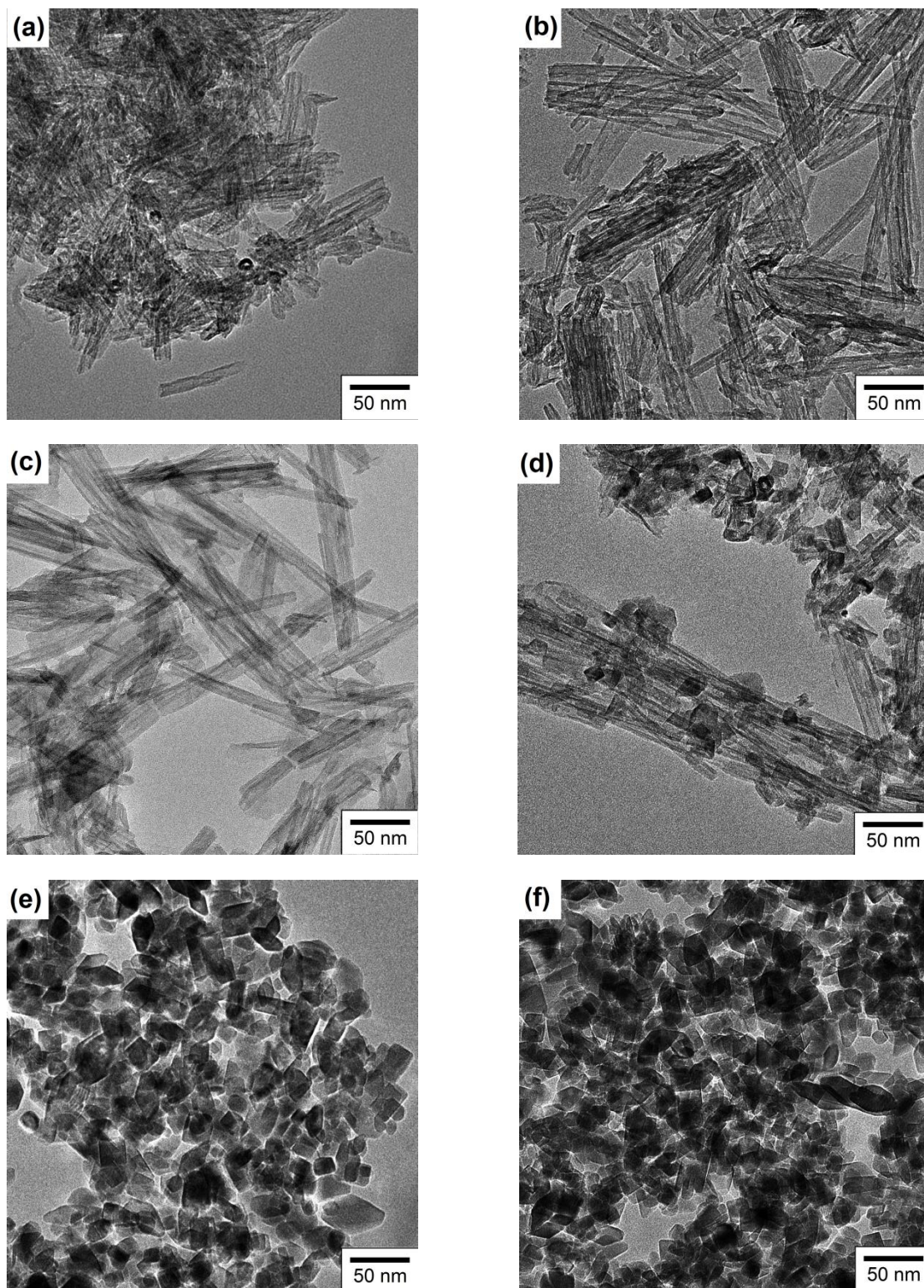
Mind az adalékolt, mind a kiindulási nanocsöveket 1 órás hőkezelésnek vetettük alá 400-900°C közötti hőmérsékleteken.

5.2 Részecskeméret és morfológia vizsgálata

5.2.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia

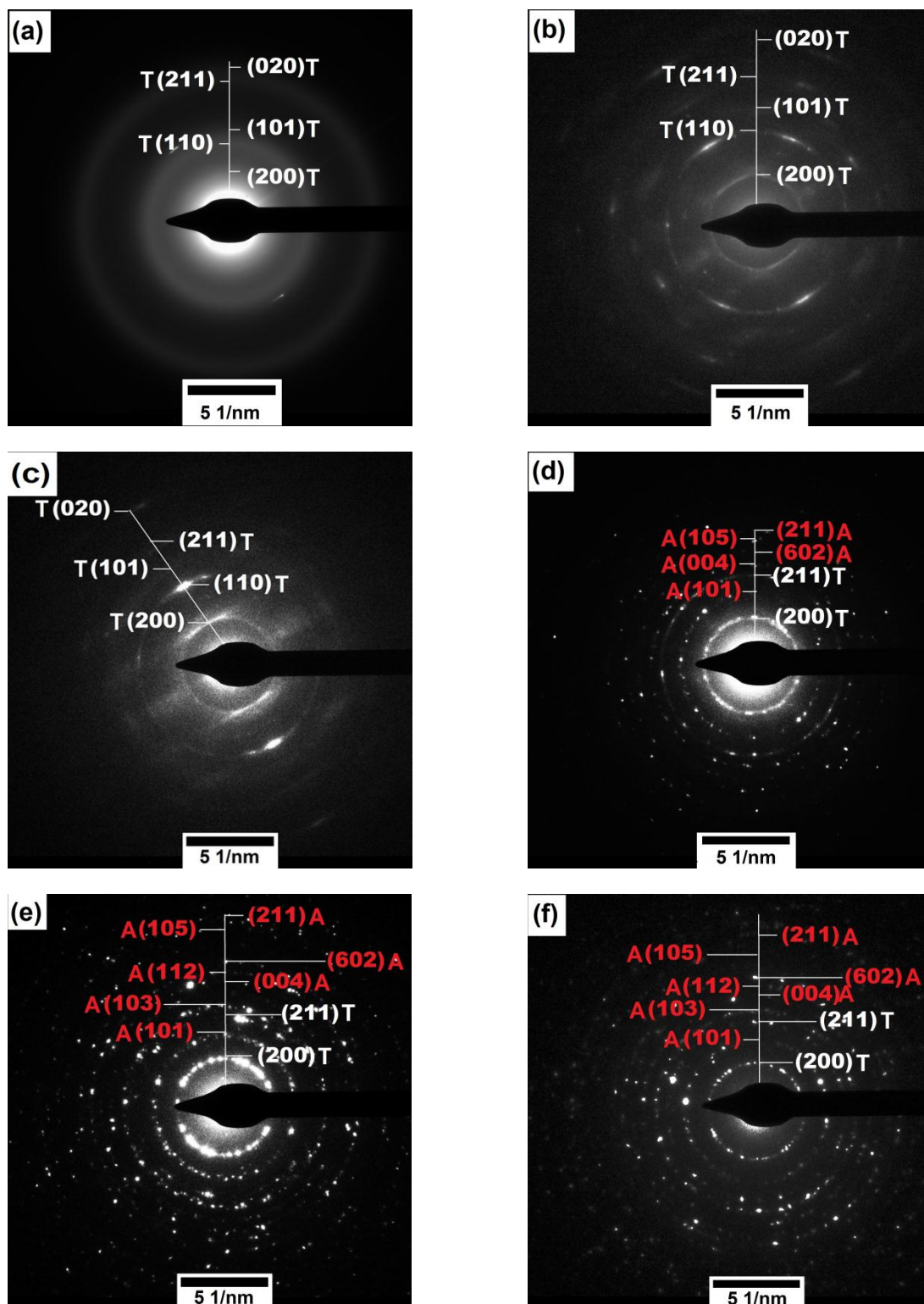
Az 9. ábrán a kiindulási és az adalékolt nanocsövek morfológiai változása figyelhető meg. Az 9a ábrán látható hidrotermális úton előállított TiONT nyitott végű, csöves szerkezetű, a csövek hossza 110-120 nm, belső átmérőjük 6-7 nm, külső átmérőjük 14-15 nm közé esik. A növekvő nitrogén adalékolási idő hatását az 9b-f ábrák szemléltetik. A 2 és 4 órás adalékolás után nem tapasztalható változás, majd 8 óra elteltével a 9d ábrán látható, hogy a csöves

morfológia mellett közel 25 nm hosszú részecskék és csődarabkák jelennek meg. Növelve az adalékolási időt, a 9e-f ábrákon megfigyelhető, hogy a TiONT 20-30 nm-es mérettartományba eső kocka, illetve oktaéderes részecskékké kristályosodik át.



9. ábra A kiindulási (a) és a 2 (b), 4 (c), 8 (d), 12 (e), 24 (f) órás nitrogén-adalékolásnak alávetett TiONT-k TEM felvételei.

A 9. ábrán látható nanoszerkezeteket határolt területű elektrondiffrakcióval is megvizsgáltuk. Az eredmények a 10. ábrán láthatók.



10. ábra A kiindulási (a) és a 2 (b), 4 (c), 8 (d), 12 (e), 24 (f) órás nitrogén-adalékolásnak alávetett TiONT-k SAED felvételei. A trititanát fázishoz tartozó diffrakciók Miller-indexei fehér, az anatóz TiO₂ piros színnel jelölve.

A 10a-c ábrákon látható diffrakciós gyűrűk a trititanát fázishoz tartoznak. Összevetve a 9a-c ábrákkal megállapítható, hogy az adalékolás első 4 órájában sem szerkezeti, sem morfológiai változás nem történik. A 10d ábrán tűnnek fel először anatóz TiO_2 diffrakciós gyűrűk, melyekből arra következtethetünk, hogy a 9d ábrán a nanocsövek mellett látható részecskék fázisátalakuláson mentek keresztül. A 10e-f ábra ezt a feltételezést tovább erősíti. Itt a diffrakciós gyűrűk intenzitása jelentősen megnő, a 8 óra adalékolás után készített felvételen láthatóhoz képest. Ez jól egyezik a 9e-f ábrákon látható jelenséggel, miszerint a csöves morfológia helyett kizárólag izomorf nanorészecskéket láthatunk. Ezek már bizonyítottan átkristályosodási folyamat eredményei. Rutil TiO_2 fázis ugyanakkor nem alakul ki a fenti szintéziskörülmények között,⁵ az csak a későbbi hőkezelések során jelenik meg.

Az egyes minták nitrogéntartalmát EDS elemanalízissel határoztuk meg. Az eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

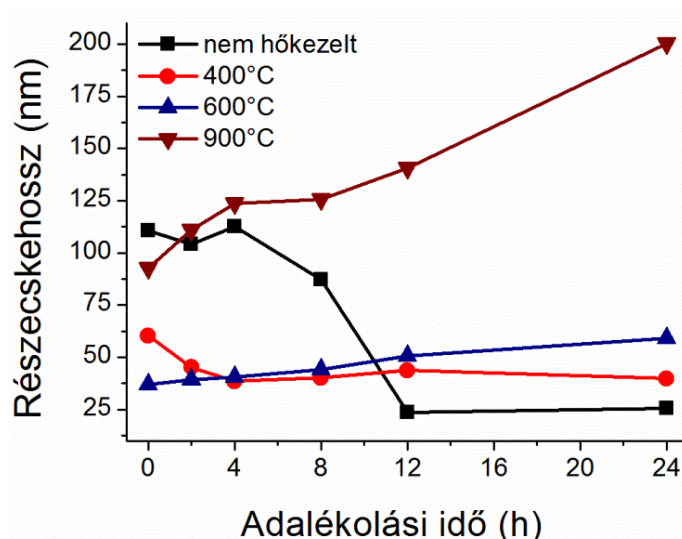
Adalékolási idő (h)	Nitrogéntartalom (atom%)
2	0,11
4	0,13
8	0,70
12	6,30
24	6,60

2. táblázat Az egyes minták EDS szerinti nitrogéntartalma az adalékolást követően.

A közelmúltban megjelent, különböző nitrogénnel adagolt titán-oxidokkal foglalkozó közleményekben a röntgen-fotoelektron spektroszkópiával^{45,46,47} mért nitrogéntartalom 0,5-2,5 atom% között változik. Ez jól korrelál az általunk mért értékekkel. Az irodalomban két lehetséges módja ismeretes a nitrogén titanát szerkezetekbe való beépülésének. *Bertóti* szerint a nitrogén szubsztituálhatja az oxigént, és az így elérhető fém/nitrogén arány ~ 0.6 .⁴⁸ A másik megjelenési forma a Ti-O-N helyzet.^{45,49,50} Kísérleteinkben a nitrogénforrás a karbamidból felszabaduló ammóniagáz volt, mely a nanocső felületén adszorbeálódhat vagy a trititanát rétegek közé behatolva elősegítheti annak ammónium-titanáttá alakulását.^{43,45} A 12 és 24 órán át adalékoló minták esetében bekövetkező átkristályosodást okozhatja még a rétegek közötti ammóniagáz nyomása, esetleg a *Li és munkatársai* által is tapasztalt fázisátalakuláshoz hasonló folyamat.⁵¹

Jól ismert, hogy a TiONT szerkezete hőkezelés hatására megváltozik.^{49,50} Alacsonyabb, $\sim 400^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleten az anatóz, magasabb hőmérsékleten ($\sim 900^\circ\text{C}$) rutil TiO_2

kristályszerkezet alakul ki.^{52,53} Ezt az átkristályosodást rendszerint morfológiai átalakulások kísérik. Ennek mértékét az átlagos részecskehossz változásával jellemeztük. A TEM felvételek segítségével meghatároztuk a nem hőkezelt és a 400, 600 és 900°C-on 1 órán át kalcinált mintáink méretét. A részecskeméret változását az adalékolási idő függvényében az 11. ábrán ábrázoltuk.

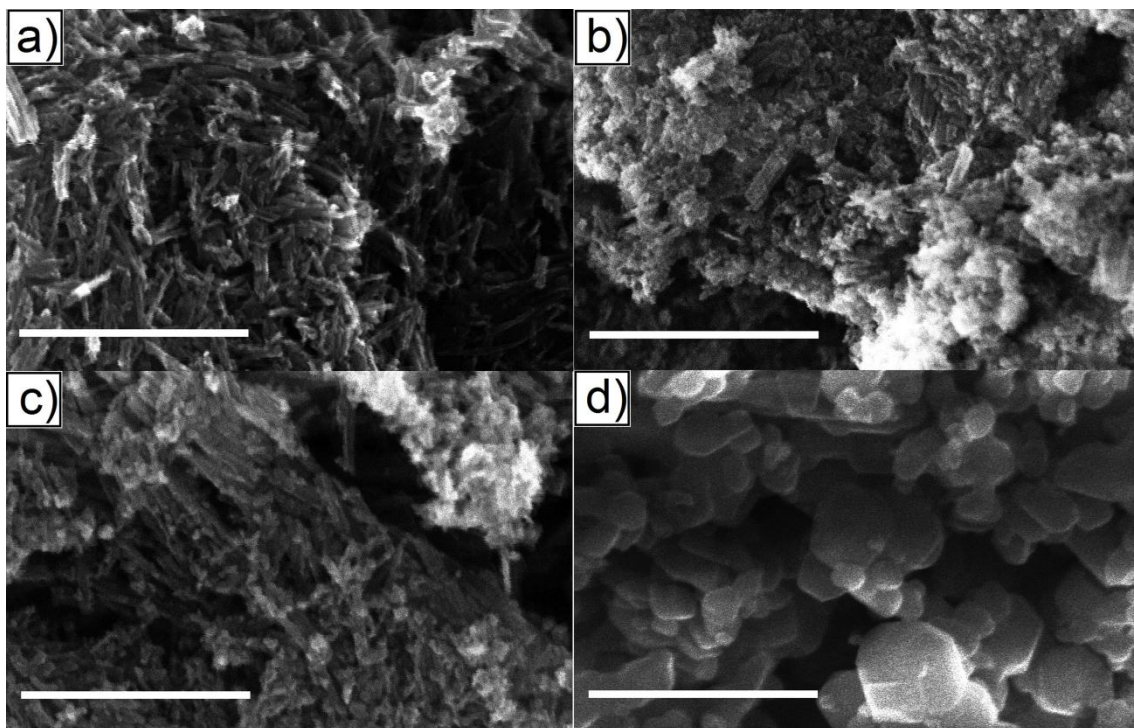


11. ábra A nem hőkezelt, valamint a 400, 600 és 900°C-on 1 órán át kalcinált minták átlagos részecskehossz-változása az adalékolási idő függvényében. A görbék nem illesztések eredményei.

A nem hőkezelt minták esetében az 9b-c ábrákon már láhattuk, hogy a 2 és 4 órás adalékolás nem okozott morfológiai vagy méretbeli változást. A kezdeti ~110 nm-es részecskehossz 8 óra után ~85 nm-re csökkent. Ennek oka a mintában megjelenő izomorf részecskék és csődarabkák melyek az 9d ábrán láthatóak, és hosszuk jelentős mértékben eltér a kiindulási nanocsövektől. A 12 és 24 órás adalékolás hatására az átlagos részecskehossz 25 nm körüli értékre csökkent, miközben a tubuláris morfológia teljesen eltűnt. Ezekben a mintákban a 9e-f ábrákon megfigyelhető kocka és oktaéderszerű részecskék a dominánsak. Ezek mérete 10-20, valamint 40-50 nm közé esik. A 400 és 600°C-on hőkezelt minták méretváltozása meglehetősen hasonló. Míg 400°C-on a kezdeti rúdszerű morfológia a 2 órás adalékolás hatására izomorf részecskékké omlik össze, ez az eredmény a nem adalékolt minták esetében minimum 600°C-on érhető el. Az 900°C-on kalcinált minták mérete monoton nő az adalékolási idő növelésével. A kezdeti ~95 nm-es átlagos részecskehossz a 24 órás adalékolás után eléri a 200 nm-t. Némely definíció szerint ez már a nano mérettartományon kívülre esik.

5.2.2 Pásztázó elektronmikroszkópia

A nitrogén-adalékolás, valamint a hőkezelés morfológiára gyakorolt további hatásának kvantitatív vizsgálatát a részecskék SEM felvételekből meghatározott kerekdedség elemzésével egészítettük ki. A 12a ábrán a kiindulási, a 12b-d ábrákon pedig a 400, 600 és 900°C-on hőkezelt TiONT minták pásztázó elektronmikroszkópos képe látható.



12. ábra A kiindulási és a 400, 600, valamint a 900°C-on hőkezelt TiONT SEM felvételei. A skála minden esetben 500 nm.

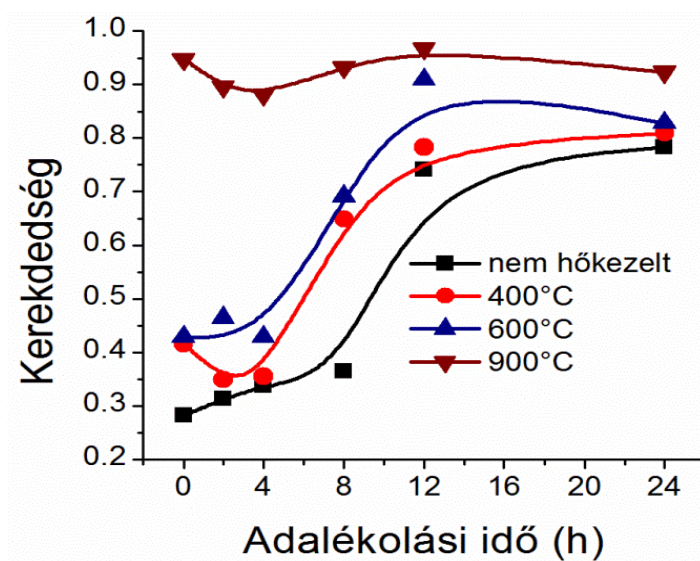
A részecskék alakját jellemző C kerekdedség (circularity) dimenzió nélküli szám, mely az alábbi képlettel számítható:^{54,55}

$$C = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{P^2} \quad (1)$$

ahol A a részecske vetületének területe, P pedig a vetületi körvonalának, azaz a kerületének a hossza. Egy tökéletes kör kerekdedsége 1. Minél kisebb ez az érték, annál inkább tér el a vizsgált objektum vetületének alakja a kör alakjától.

A nitrogén-adalékolás, valamint a hőkezelés kerekdedségre gyakorolt hatását a 13. ábra foglalja össze. Jól látható, hogy mind az adalékolás, mind a hőkezelés megváltoztatja a részecskék vetületi alakját. A kiindulási nanocsövek 1D nanoszerkezetek, tehát csak a tér egy irányában lépik át a 100 nm-es mérettartományt. Az ilyen anyagokat szokás a hossz-átmérő- vagy oldalarányal (aspect ratio) jellemezni. Ez a TiONT esetében ~8 körüli érték, míg

tökéletes körnél 1, aminek következtében a kiindulási nanocső kerekdedsége alacsony érték (0,28). Az adalékolás első 8 órájában ez 0,35-ig emelkedik. A kevésbé intenzív változás oka az 9d ábrán is megfigyelhető vegyes morfológia, melyben a tubuláris alak a meghatározó. Az adalékolási idővel a *C* érték jelentősen megnő (~0,75), majd látható, hogy 12 óra után a további változás minimális. A 400 és 600°C-on hőkezelt minták kerekdedségének lefutása igen hasonló. A megugró *C* változás a magasabb hőmérsékleten kalcinált minták esetében már valamivel rövidebb adalékolási időnél elkezdődik. A 900°C-on hőkezelt minták vetületi alakja az adalékolási időtől függetlenül a tökéletes körhöz nagyon közeli ~0,95 értéket vesz fel.



13. ábra A nem hőkezelt és a 400, 600, valamint a 900°C-on 1 órán át kalcinált minták kerekdedségének változása az adalékolási idő függvényében. A görbék nem illesztések eredményei.

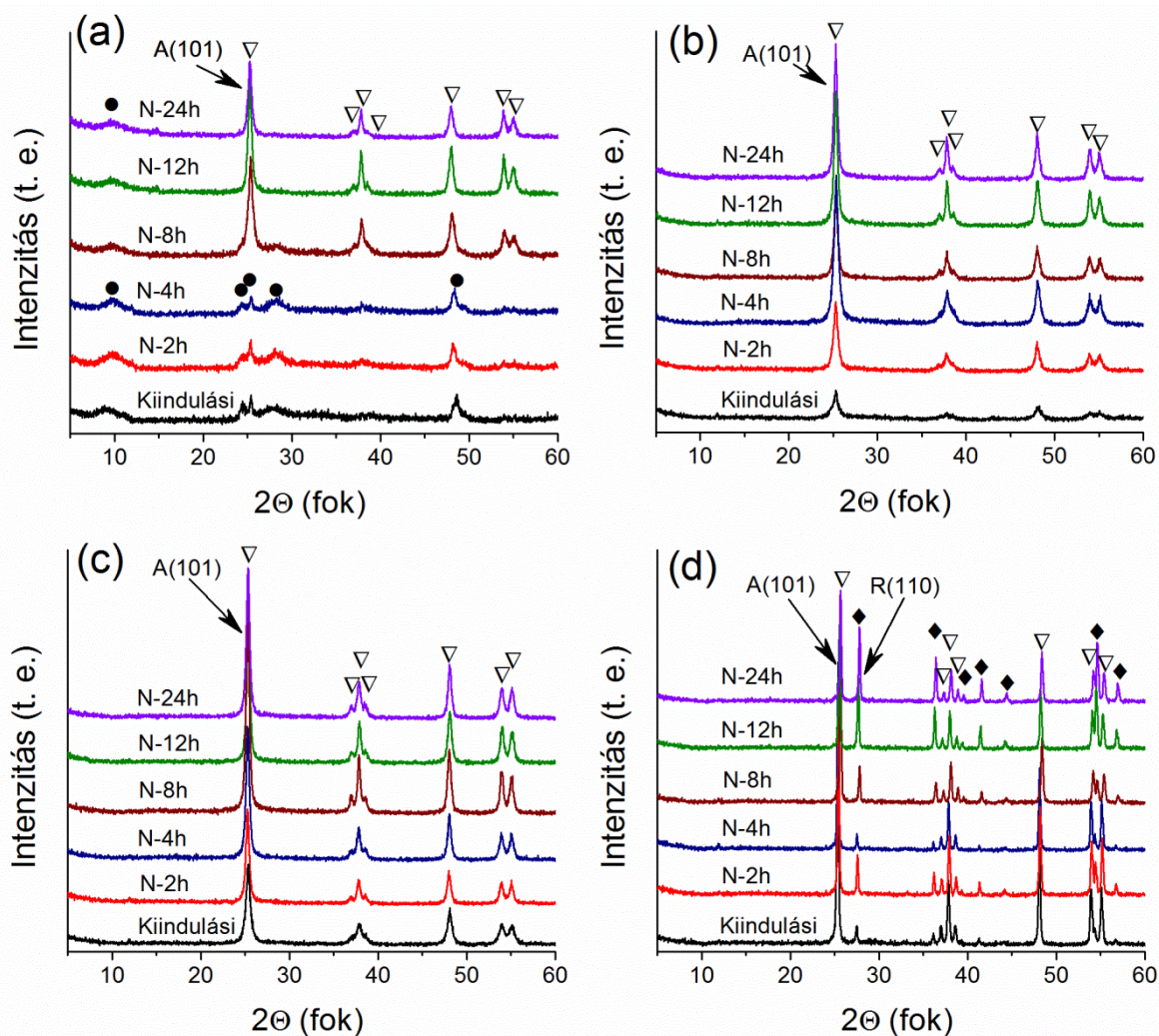
A mikroszkópiai vizsgálatokból tehát megállapítható, hogy mind a hosszabb adalékolási idő, mind a magasabb hőmérsékleten történő hőkezelés elősegíti a csöves morfológia átalakulását kisebb, szabályosabb nanorészecskékké. Ennek oka, hogy mind az adalékoló gáz, mind pedig a megfelelően magas hőmérséklet közvetlenül hatással van a réteges trititanát szerkezetére és elősegítik a nanocsövek összeomlását. A két kölcsönhatás egymást kompenzálja, ami magyarázatot ad az egyes kerekdedség görbék lefutásán megfigyelhető elcsúszásra, ahol magasabb hőmérsékleteken rövidebb adalékolási időnél kezdődik a *C* érték növekedése. A 900°C-on kalcinált minták esetében már nem tapasztalható ez a trend, a kerekdedség minden minta esetében nagy. Ebből arra következtethetünk, hogy az

alakváltozáshoz ezen a hőmérsékleten a nitrogén-adalékolásnak már nincs jelentős hozzájárulása.

A nitrogénnek a TiONT szerkezet összeomlásában játszott szerepe, illetve a pontos mechanizmus még nem ismert. *Chang és munkatársai* által végzett, és a 6. ábrán ismertetett kísérletek körülményei hasonlítanak a jelen munkában alkalmazotthoz. Bár esetükben az adalékolási idő lényegesen rövidebb (3 h vs. 12 h), a reakcióhőmérséklet pedig magasabb (300-400°C vs. 200°C) volt, az általuk elképzelt átkristályosodási mechanizmust véljük a jelen eredményekre legjobban adaptálhatónak. Tekintettel arra, hogy az ammóniagázt karbamid bomlásával nyerjük, izociánsav képződése sem zárható ki. Ez közvetlenül kölcsönhatásba léphet a nanocsővel, esetleg annak víztartalmával reagálva CO₂ fejlődhet, mely szintén szerepet játszhat a TiONT átkristályosodásában.

5.3 Fázisátalakulások jellemzése – röntgendiffraktometria

A trititanát/anatáz/rutil fázisátalakulások részletes vizsgálatát XRD mérések alapján végeztük el. A 14. ábrán a nitrogén-adalékolás hatása látható a nem hőkezelt titanát nanocsővek, valamint a 400, 600 és 900°C-on kalcinált minták esetében. A 14a ábrán látható kiindulási TiONT reflexiói jól egyeznek az irodalmi adatokkal.^{13,14,56} A 8 órás nitrogén-adalékolás után a trititanát mellett anatáz reflexiók is megjelennek (21-1272 sz. JCPDS kártya), melyek közt jelentős átfedés van. A 400 és 600°C-on hőkezelt minták esetében már adalékolás nélkül is megjelennek az anatáz reflexiók, ahogy az a 14b-c ábrákon is látható. Az adalékolási idő növelésével az (101) anatáz reflexió ($2\Theta = 25,7$) egyre élesedik, ami növekvő kristályossági fokra utal. Ez a változás a hőkezelés hőmérsékletének növelésével szintén tapasztalható. A rutil TiO₂ reflexiói (21-1276 sz. JCPDS kártya) 900°C-os kalcinálás után jelennek meg a 14d ábrán. Az adalékolási idő növelésével az (110) rutil reflexió ($2\Theta = 27,8$) intenzitása fokozatosan nő, ami arra utal, hogy a szerkezetbe egyre több nitrogén épül be.

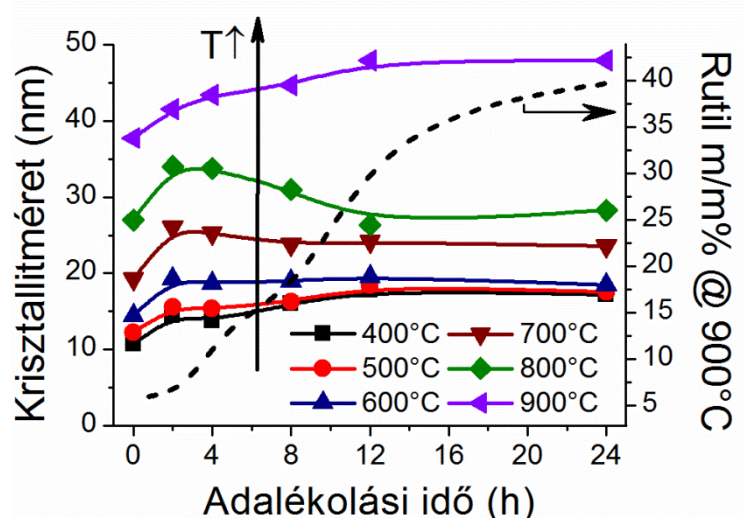


14. ábra Az egyes minták röntgendiffraktogramjai a hőkezelések előtt (a), valamint a 400 (b), 600 (c) és 900°C-on (d) hőkezelt minták esetében. A trititanát szerkezetéhez tartozó reflexiókat “●”, az anatázhoz “▽”, a rutilhoz pedig “◆” szimbólumok jelölik. A mennyiségi fáziselemzéshez használt reflexiók Miller-indexeit külön feltüntettük.

A nitrogén-adalékolás és a hőkezelések okozta kristályossági fok változása kvitatívan is megvizsgáltuk. Ehhez a Scherrer-egyenlet⁵⁷ segítségével meghatároztuk az anatáz krisztallitméretét az (101) Miller-indexű reflexióból:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta} \quad (2)$$

ahol K a Scherrer állandó ($K = 0,9$), λ a röntgensugárzás hullámhossza, β a reflexió félértékszélessége, Θ pedig az adott reflexió diffrakciós szöge. A krisztallitméret-változások függését a nitrogén adalékolási időtől a 15. ábrán foglaltuk össze.



15. ábra Az anatáz krisztallitméret-változása a nitrogén-adalékolással különböző hőmérsékleteken kalcinált minták esetében (bal tengely), valamint a rutil tömegfrakció változása a 900°C-on hőkezelt mintákban (jobb tengely). A görbék nem illesztés eredményei.

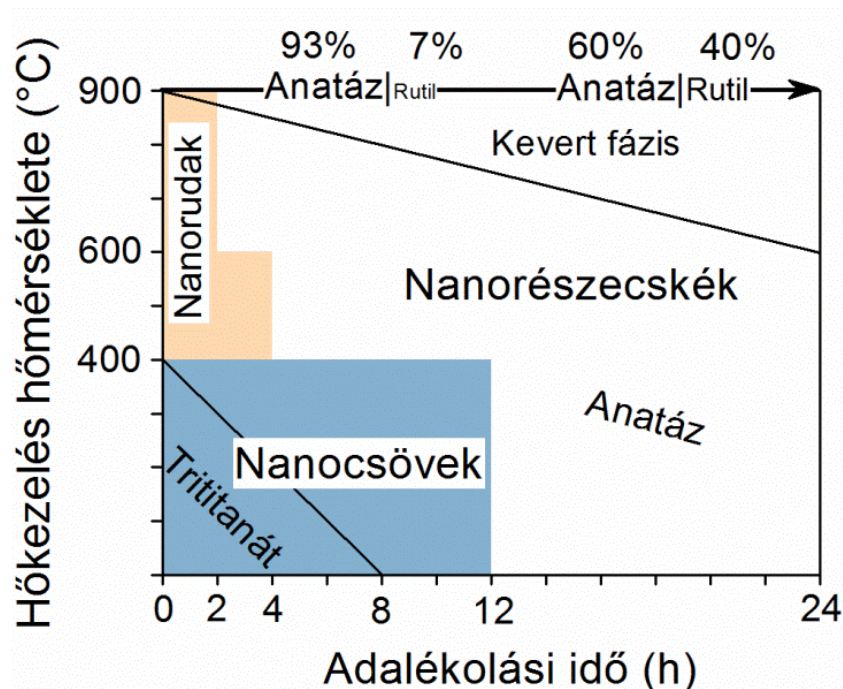
Jól látható, hogy a nem adalékolt minták esetében a krisztallitméret monoton növekszik; méretük 10 és 40 nm között változik. A 800°C alatti kalcinálási hőmérséklettartományban a 2 órás adalékolási idő elegendő a végső, 15-25 nm közé eső krisztallitméret eléréséhez. 800°C-os hőkezelés hatására L értéke csökkenni kezd a 4 órát meghaladó nitrogén-adalékolás hatására, majd 12 óra után éri el a végleges, ~27 nm méretét. A 900°C-on hőkezelt minták esetében a krisztallitméret fokozatosan nő: a kezdeti 38 nm-től a 12 órás adalékolás után eléri a maximális 48 nm-t. Az anatáz/rutil fázisátalakulásról kvantitatív információt kaphatunk, ha a 900°C-on kalcinált kiindulási és adalékolt mintákhoz tartozó diffraktogramok anatáz (101) és rutil (110) reflexiók integrált intenzitásából kiszámítjuk a rutil tömegfrakciók értékét:⁵⁸

$$W_R = \frac{A_R}{0,884 \cdot A_A + A_R} \quad (3)$$

ahol A_R a rutil (110) reflexiójának, A_A az anatáz (101) reflexiójának integrált intenzitása. A 0,884 együttható⁵⁹ értéke úgy kapható meg, hogy ismert tömegarányú anatáz és rutilport kevernek össze (általában 1:1), majd a röntgendiffraktogramjukból az előbbi reflexiók integrált intenzitásának arányát kiszámítják. Mennyiségi fáziselemzéshez porminták esetén a Rietveld-finomítást⁶⁰ szokás alkalmazni, de a TiO_2 ezen két módosulatának mennyiségi fáziselemzéséhez nagyszámú irodalmi hivatkozás mutat az általunk is használt képletre. A 15. ábrán szaggatott vonal jelöli a rutil tömegfrakciója változását az adalékolási idő függvényében.

A rutil fázis mennyisége a 900°C-on kalcinált minták esetében monoton növekszik az adalékolási idő növekedésével a kezdeti 7%-ról a végső 40%-ra. Ez az eredmény szintén arra utal, hogy a növekvő nitrogéntartalom elősegíti a trititanát/anatáz, majd magasabb hőmérsékleteken az anatáz/rutil fázisátalakulást, ahogy azt korábban a 14. és 15. ábra mutatta.

Vizsgálati eredményeinket a 16. ábrán látható „fázisdiagramban” foglaltuk össze. Ennek segítségével követhető az egyes kristályfázisok, valamint a morfológia átalakulása a nitrogén-adalékolási idő és a hőkezelés hőmérsékletének változtatásával. A fázisdiagram lehetővé teszi, hogy a további kísérleteinket tudatosan tervezve megbecsülhessük a nitrogénnel adalékolt titán-oxidok várható morfológiáját, fázisuk összetételét.



16. ábra A nitrogénnel adalékolt titán-oxidok morfológiájának és kristályszerkezetének változása az adalékolási idővel, valamint a hőkezelés hőmérsékletével.

A 16. ábrából megállapítható, hogy a nitrogén-adalékolt titanát nanocsövek csak viszonylag kis nitrogéntartalom és alacsony hőmérséklet mellett maradnak stabilak. Az adalékolási idő emelkedésével a trititanát fázis fokozatosan átalakul; a 12. óra után tisztán anatáz titán-dioxidot kapunk. Ezzel párhuzamosan a csöves morfológia izomorf nanorészecskékké bomlik fel. Ha a kiindulási TiONT-t hőkezelésnek vetjük alá, az mind az anyag morfológiájára, mind annak kristályszerkezetére hatással van. Alacsonyabb, 400°C-ot meg nem haladó hőmérsékletű hőkezelés esetén tubuláris morfológiájú anatáz nanoszerkezet alakul ki. Magasabb hőmérsékleteken először nanorudak jelennek meg, majd 900°C-on szabályos formájú, anatázt és rutilt vegyesen tartalmazó TiO_2 -ot kapunk. A 900°C-on

kalcinált mintákról minden esetben elmondható, hogy valamilyen arányban mindkét titán-dioxidot tartalmazzák. Ugyanitt a nitrogén-adalékolás idejének növekedése a rutil fázis kialakulását teszi kedvezményezetté az anatázzal szemben. Általános vonásként megfigyelhető, hogy minél nagyobb mennyiségű a szerkezetbe beépült nitrogén, illetve minél magasabb a kalcinálás hőmérséklete, annál könnyebben alakul át a trititanát előbb anatázzá, majd fokozatosan rutil szerkezetté. Eredményeink segítségével a titanát nanoszerkezetekkel foglalkozó kutatásokban a szintézisek során tudatosabban lehet szabályozni az előállítandó titán-oxidok szerkezetét, morfológiáját, fázisösszetételét és nitrogéntartalmát. Bár hasonló, jól tervezhető szintézisek ismertek korábbról a szakirodalomban, azonban ezen módszerek nehezen megvalósítható reakciókörülményeket (pl. nagy nyomás) vagy költséges vegyszereket (ionos folyadék, felületaktív anyagok) követelnek meg.^{61,62}

6 Összefoglalás

Munkánk során hidrotermális úton állítottunk elő titanát nanocsöveket (TiONT), melyeket protonálás után nitrogénnel adalékolunk különböző időtartamokon át. Nitrogénforrásként karbamid hőbontásával fejlesztett ammóniagázt használtunk. A TiONT az irodalmi adatokhoz képest igen alacsonynak számító 200°C-on átkristályosodott titán-dioxidá. Energiadiszipatív röntgenspektroszkópia alkalmazásával kimutattuk, hogy a nanocsövek szerkezetébe az adalékolási idő növelésével egyre több nitrogén épült be. Mintáinkat különböző hőmérsékleteken kalcináltuk, majd független vizsgálati módszerekkel tanulmányoztuk a nitrogéntartalom és hőkezelés okozta szerkezeti, morfológiai, valamint kristályfázis-összetételbeli változásokat.

Megállapítottuk, hogy a részecskék átlagos hossza, alakjának változása, kristályossági foka, kitüntetett krisztallitjainak mérete, valamint fázisösszetétele azonos trend szerint változik az adalékolási idő függvényében. Az irodalomból ismert nanocső, nanorúd, majd dimenzióit elvesztő részecske morfológiai átalakulási sorrend, valamint az emelkedő hőmérsékletű hőkezelés eredményeként megjelenő trititanát, anatóz, rutil szerkezeti átalakulás a kezdeti nitrogéntartalom függvényében felgyorsul. A 900°C-on kalcinált minták rutil/anatóz arányát kvantitatívan jellemeztük, mely szintén az utóbbi irányban mutatott változást.

Eredményeinket egy fázisdiagramban foglaltuk össze, mely a hőkezelés hőmérsékletének és a nitrogén-adalékolási időnek függvényében összegzi fenti tapasztalatainkat. Segítségével lehetővé válik a titán-oxid nanostruktúrák morfológiájának, szerkezete minőség- és mennyiségbeli, valamint nitrogéntartalmának kontrollálása.

Dolgozatunkat „Low-temperature conversion of titanate nanotubes into nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles” címmel a CrystEngComm című folyóiratban közzétettük.⁶³

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dr. Kónya Zoltánnak, aki tanszékvezőként lehetőséget biztosított dolgozatom elkészítésében, valamint témavezetőként regeteg szakmai tanáccsal látott el. Köszönet illeti másik témavezetőmet, Dr. Haspel Henriket, valamint Dr. Kukovecz Ákost, akik megalapozták bennem azt a tudományos szemléletet, amiben későbbi munkáim szeretném folytatni.

Köszönetet mondanék az Alkalmazott és Környezeti Kémia Tanszék dolgozóinak, akikhez mindig bizalommal fordulhattam az elmúlt évek folyamán.

7 Irodalomjegyzék

1. Kasuga, T.; Hiramatsu, M.; Hoson, A.; Sekino, T.; Niihara, K., Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* 1998, 14 (12), 3160-3163.
2. Chen, Q.; Du, G.; Zhang, S.; Peng, L.-M., The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 2002, 58 (4), 587-593.
3. Ma, R.; Bando, Y.; Sasaki, T., Nanotubes of lepidocrocite titanates. *Chemical Physics Letters* 2003, 380 (5), 577-582.
4. Szieberth, D.; Ferrari, A. M.; D'Arco, P.; Orlando, R., Ab initio modeling of trititanate nanotubes. *Nanoscale* 2011, 3 (3), 1113-1119.
5. Bavykin, D. V., Titanate and titania nanotubes: synthesis, properties and applications. Royal Society of Chemistry: 2010.
6. Bavykin, D. V.; Lapkin, A. A.; Plucinski, P. K.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C., Reversible storage of molecular hydrogen by sorption into multilayered TiO₂ nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (41), 19422-19427.
7. Bavykin, D. V.; Parmon, V. N.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C., The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* 2004, 14 (22), 3370-3377.
8. Kiss, E. E.; Bošković, G. C., Impeded solid state reactions and transformations in ceramic catalysts supports and catalysts. *Processing and Application of Ceramics* 2012, 6 (4), 173-182.
9. Bavykin, D. V.; Walsh, F. C., Kinetics of alkali metal ion exchange into nanotubular and nanofibrous titanates. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (40), 14644-14651.
10. Kavan, L.; Kalbac, M.; Zúkalová, M.; Exnar, I.; Lorenzen, V.; Nesper, R.; Graetzel, M., Lithium storage in nanostructured TiO₂ made by hydrothermal growth. *Chemistry of Materials* 2004, 16 (3), 477-485.
11. Jian, G.; Qingxian, H.; Sheng, L.; Zhou, D.; Qiuyun, F., Effect of solid content variations on PZT slip for tape casting. *Processing and Application of Ceramics* 2012, 6 (4), 215-221.
12. Liu, A.; Wei, M.; Honma, I.; Zhou, H., Direct electrochemistry of myoglobin in titanate nanotubes film. *Analytical chemistry* 2005, 77 (24), 8068-8074.

13. Hodos, M.; Horváth, E.; Haspel, H.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Kiricsi, I., Photosensitization of ion-exchangeable titanate nanotubes by CdS nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 2004, 399 (4), 512-515.
14. Kukovecz, Á.; Hodos, M.; Kónya, Z.; Kiricsi, I., Complex-assisted one-step synthesis of ion-exchangeable titanate nanotubes decorated with CdS nanoparticles. *Chemical Physics Letters* 2005, 411 (4), 445-449.
15. Kukovecz, Á.; Hodos, M.; Horvath, E.; Radnóczy, G.; Kónya, Z.; Kiricsi, I., Oriented crystal growth model explains the formation of titania nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (38), 17781-17783.
16. Tang, H.; Prasad, K.; Sanjines, R.; Schmid, P.; Levy, F., Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *Journal of Applied Physics* 1994, 75, 2042.
17. Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates Jr, J. T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews* 1995, 95 (3), 735-758.
18. Kongkanand, A.; Tvrđy, K.; Takechi, K.; Kuno, M.; Kamat, P. V., Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130 (12), 4007-4015.
19. Tachibana, Y.; Umekita, K.; Otsuka, Y.; Kuwabata, S., Charge recombination kinetics at an in situ chemical bath-deposited CdS/nanocrystalline TiO₂ interface. *The Journal of Physical Chemistry C* 2009, 113 (16), 6852-6858.
20. Kim, J.; Choi, S.; Noh, J.; Yoon, S.; Lee, S.; Noh, T.; Frank, A. J.; Hong, K., Synthesis of CdSe-TiO₂ Nanocomposites and Their Applications to TiO₂ Sensitized Solar Cells. *Langmuir* 2009, 25 (9), 5348-5351.
21. Aprile, C.; Corma, A.; Garcia, H., Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: from subnanometric to submillimetric length scale. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2008, 10 (6), 769-783.
22. Jun, Y.-w.; Casula, M. F.; Sim, J.-H.; Kim, S. Y.; Cheon, J.; Alivisatos, A. P., Surfactant-assisted elimination of a high energy facet as a means of controlling the shapes of TiO₂ nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* 2003, 125 (51), 15981-15985.
23. Bian, Z.; Tachikawa, T.; Majima, T., Superstructure of TiO₂ Crystalline Nanoparticles Yields Effective Conduction Pathways for Photogenerated Charges. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2012, 3 (11), 1422-1427.

24. Shao, B.; Zhao, Q.; Guo, N.; Jia, Y.; Lv, W.; Jiao, M.; Lu, W.; You, H., YF3: Eu³⁺ Micro-Single Crystals: Fine Morphological Tuning and Luminescence Properties. *Crystal Growth & Design* 2013, 13 (8), 3582-3587.
25. Mao, Y.; Wong, S. S., Size-and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128 (25), 8217-8226.
26. Chen, C.; Hu, R.; Mai, K.; Ren, Z.; Wang, H.; Qian, G.; Wang, Z., Shape evolution of highly crystalline anatase TiO₂ nanobipyramids. *Crystal Growth & Design* 2011, 11 (12), 5221-5226.
27. McFarland, E. W.; Metiu, H., Catalysis by Doped Oxides. *Chemical Reviews* 2013, 113 (6) 4391–4427.
28. Choi, W.; Termin, A.; Hoffmann, M. R., The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98 (51), 13669-13679.
29. Borgarello, E.; Kiwi, J.; Graetzel, M.; Pelizzetti, E.; Visca, M., Visible light induced water cleavage in colloidal solutions of chromium-doped titanium dioxide particles. *Journal of the American Chemical Society* 1982, 104 (11), 2996-3002.
30. Zhang, J.; Wu, Y.; Xing, M.; Leghari, S. A. K.; Sajjad, S., Development of modified N doped TiO₂ photocatalyst with metals, nonmetals and metal oxides. *Energy & Environmental Science* 2010, 3 (6), 715-726.
31. Chen, X.; Burda, C., The electronic origin of the visible-light absorption properties of C-, N-and S-doped TiO₂ nanomaterials. *Journal of the American Chemical Society* 2008, 130 (15), 5018-5019.
32. Likodimos, V.; Han, C.; Pelaez, M.; Kontos, A. G.; Liu, G.; Zhu, D.; Liao, S.; de la Cruz, A. A.; O'Shea, K.; Dunlop, P. S. M.; Byrne, J. A.; Dionysiou, D. D.; Falaras, P., Anion-Doped TiO₂ Nanocatalysts for Water Purification under Visible Light. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2013.
33. Chen, D.; Jiang, Z.; Geng, J.; Wang, Q.; Yang, D., Carbon and nitrogen co-doped TiO₂ with enhanced visible-light photocatalytic activity. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, 46 (9), 2741-2746.
34. Yang, K.; Dai, Y.; Huang, B., Understanding photocatalytic activity of S- and P-doped TiO₂ under visible light from first-principles. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (51), 18985-18994.

35. Wang, Y.; Feng, C.; Zhang, M.; Yang, J.; Zhang, Z., Enhanced visible light photocatalytic activity of N-doped TiO₂ in relation to single-electron-trapped oxygen vacancy and doped-nitrogen. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010, 100 (1), 84-90.
36. Wang, Y.; Feng, C.; Zhang, M.; Yang, J.; Zhang, Z., Visible light active N-doped TiO₂ prepared from different precursors: Origin of the visible light absorption and photoactivity. *Applied Catalysis B: Environmental* 2011, 104 (3–4), 268-274.
37. Cong, Y.; Zhang, J.; Chen, F.; Anpo, M., Synthesis and characterization of nitrogen-doped TiO₂ nanophotocatalyst with high visible light activity. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (19), 6976-6982.
38. Ou, H.-H.; Lo, S.-L.; Liao, C.-H., N-Doped TiO₂ Prepared from Microwave-Assisted Titanate Nanotubes (Na_xH_{2-x}Ti₃O₇): The Effect of Microwave Irradiation during TNT Synthesis on the Visible Light Photoactivity of N-Doped TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115 (10), 4000-4007.
39. Bavykin, D. V.; Gordeev, S. N.; Moskalenko, A. V.; Lapkin, A. A.; Walsh, F. C., Apparent two-dimensional behavior of TiO₂ nanotubes revealed by light absorption and luminescence. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (18), 8565-8569.
40. Qi, L.; Cölfen, H.; Antonietti, M., Synthesis and characterization of CdS nanoparticles stabilized by double-hydrophilic block copolymers. *Nano letters* 2001, 1 (2), 61-65.
41. Rónavári, A.; Buchholcz, B.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z., Structure and stability of pristine and Bi and/or Sb decorated titanate nanotubes. *Journal of Molecular Structure* 2013.
42. Jiang, Z.; Yang, F.; Luo, N.; Chu, B. T.; Sun, D.; Shi, H.; Xiao, T.; Edwards, P. P., Solvothermal synthesis of N-doped TiO₂ nanotubes for visible-light-responsive photocatalysis. *Chemical communications* 2008, (47), 6372-6374.
43. Chang, J.-C.; Tsai, W.-J.; Chiu, T.-C.; Liu, C.-W.; Chao, J.-H.; Lin, C.-H., Chemistry in a confined space: characterization of nitrogen-doped titanium oxide nanotubes produced by calcining ammonium trititanate nanotubes. *Journal of Materials Chemistry* 2011, 21 (12), 4605-4614.
44. Zhou, Q.; Mao, J.; Xiao, J.; Xie, G., Determination of paraquat and diquat preconcentrated with N doped TiO₂ nanotubes solid phase extraction cartridge prior to capillary electrophoresis. *Analytical Methods* 2010, 2 (8), 1063-1068.

45. Wang, J.; Tafen, D. N.; Lewis, J. P.; Hong, Z.; Manivannan, A.; Zhi, M.; Li, M.; Wu, N., Origin of photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO₂ nanobelts. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131 (34), 12290-12297.
46. Gai, L.; Duan, X.; Jiang, H.; Mei, Q.; Zhou, G.; Tian, Y.; Liu, H., One-pot synthesis of nitrogen-doped TiO₂ nanorods with anatase/brookite structures and enhanced photocatalytic activity. *CrystEngComm* 2012, 14 (22), 7662-7671.
47. Dong, P.; Wang, Y.; Liu, B.; Guo, L.; Huang, Y.; Yin, S., Photocatalytic Activity of (B, N) Codoped Titanate Nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society* 2012, 95 (1), 82-84.
48. Bertóti, I., Nitrogen modified metal oxide surfaces. *Catalysis Today* 2012, 181 (1), 95-101.
49. Pótári, G.; Madarász, D.; Nagy, L.; László, B.; Sápi, A.; Oszkó, A.; Kukovecz, A.; Erdőhelyi, A.; Konya, Z.; Kiss, J., Rh-Induced Support Transformation Phenomena in Titanate Nanowire and Nanotube Catalysts. *Langmuir* 2013, 29 (9), 3061-3072.
50. Szirmai, P. t.; Horváth, E.; Náfrádi, B. I.; Micković, Z.; Smajda, R.; Djokić, D. M.; Schenk, K.; Forró, L. s.; Magrez, A., Synthesis of Homogeneous Manganese-Doped Titanium Oxide Nanotubes from Titanate Precursors. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 117 (1), 697-702.
51. Li, J.; Yu, Y.; Chen, Q.; Li, J.; Xu, D., Controllable synthesis of TiO₂ single crystals with tunable shapes using ammonium-exchanged titanate nanowires as precursors. *Crystal Growth & Design* 2010, 10 (5), 2111-2115.
52. Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C., Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials* 2006, 18 (21), 2807-2824.
53. Li, J.; Tang, Z.; Zhang, Z., Layered hydrogen titanate nanowires with novel lithium intercalation properties. *Chemistry of Materials* 2005, 17 (23), 5848-5855.
54. Cox, E., A method of assigning numerical and percentage values to the degree of roundness of sand grains. *Journal of Paleontology* 1927, 1 (3), 179-183.
55. Alshibli, K. A.; Alsaleh, M. I., Characterizing surface roughness and shape of sands using digital microscopy. *Journal of computing in civil engineering* 2003, 18 (1), 36-45.
56. Horváth, E.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z.; Kiricsi, I., Hydrothermal conversion of self-assembled titanate nanotubes into nanowires in a revolving autoclave. *Chemistry of Materials* 2007, 19 (4), 927-931.

57. Patterson, A., The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical review* 1939, 56 (10), 978.
58. Zhang, H.; Banfield, J. F., Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000, 104 (15), 3481-3487.
59. Gribb, A. A.; Banfield, J. F., Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist* 1997, 82 (7), 717-728.
60. Rietveld, H., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica* 1967, 22 (1), 151-152.
61. Penn, R. L.; Banfield, J. F., Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochimica et cosmochimica acta* 1999, 63 (10), 1549-1557.
62. Kovalenko, M. V.; Bodnarchuk, M. I.; Lechner, R. T.; Hesser, G.; Schäffler, F.; Heiss, W., Fatty acid salts as stabilizers in size-and shape-controlled nanocrystal synthesis: the case of inverse spinel iron oxide. *Journal of the American Chemical Society* 2007, 129 (20), 6352-6353.
63. Buchholcz, B.; Haspel, H.; Kukovecz, Á.; Kónya, Z., Low-temperature conversion of titanate nanotubes into nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles. *CrystEngComm* 2014, 16 (32), 7486-7492.