

Kristálycukorból szintetizált széngömb templát segítségével előállított TiO_2 gömbhéj-szerkezetek jellemzése és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálata

KISS GABRIELLA ILONA

Bevezetés és irodalmi áttekintés

Napjainkban számos környezeti probléma jelent a kutatóknak megoldandó kihívást, így többek között a hulladékkezelés és a légszennyezés mellett a megfelelő, tiszta ivóvíz biztosítása is komoly feladatot jelent. A vizet elszennyező szerves vagy szervetlen anyagok, mikroorganizmusok eltávolítására nem mindig jelentenek megoldást az általánosan alkalmazott fizikai, kémiai és biológiai tisztítási módszerek. Amennyiben a szennyezők igen stabilak, vagy a korábban említett módszerekkel nem távolíthatók el, akkor alkalmazhatók a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások (advanced oxidation processes, AOP). Ezen módszerek olyan oxidatív kémiai reakciókon alapulnak, melyek során reaktív gyökök képződnek, amelyek aztán a szennyezőket nem szelektív módon oxidálni képesek. A gyökök előállítása történhet pl. heterogén fotokatalízissel is.

A heterogén fotokatalízis jelensége a félvezető anyagokhoz köthető. Összefoglalva arról van szó, hogy ha egy félvezető anyagot megfelelő hullámhosszúságú fényvel megvilágítunk, akkor egy elektron a vegyértéksávból a vezetési sávba kerül, átlépve az ún. tiltott sávot, mely tulajdonképpen a vegyértéksáv teteje és a vezetési sáv alja közötti energiakülönbség. Minimálisan ez az energia az, amit közölni kell az elektronnal ahhoz, hogy a vegyértéksávból képes legyen a vezetési sávba jutni. Így maga után hagy egy elektronhiányt, ún. lyukat (h^+). Abban az esetben, ha a képződött elektron-lyuk párok nem rekombinálnak, és képesek a részecske felületére migrálni, akkor az ott adszorbeálódott molekulákból gyökök képződését generálhatják.

Ahhoz, hogy a gerjesztést követően redoxireakciók mehessenek végbe, a töltésátmenet sebességének versenyképesnek kell lennie az elektron-lyuk pár rekombinációjának sebességével, valamint a félvezető vegyértéksávja potenciáljának pozitívabbnak, a vezetési sáv potenciáljának negatívabbnak kell lennie a redoxirendszer akceptor-, illetve donorszintje potenciáljánál. Oxigén jelenlétében a fénybesugárzás segítségével generált elektron a felületen adszorbeált oxigént szuperoxid-gyökion képződésével redukálja. A gerjesztés során létrejött lyukak pedig vízmolekulával vagy hidroxidionnal reagálva

hidroxilgyököt képezhetnek. A heterogén fotokatalízis során a rendszert legalább két fázis alkotja a folyamat lejátszódásakor, a fotokatalizátor általában szilárd anyag, a lebontani kívánt vegyület pedig gáz vagy folyadék fázisú. A fotokatalízis során legalább két folyamat játszódik le párhuzamosan: a félvezető fotokatalizátor részecske felületén adszorbeálódott molekulák oxidációja, melyben a fotogenerált lyukak kapnak szerepet, valamint egy elektronakceptor vegyület (jellemzően a felületen adszorbeált O_2) redukciója a fény által gerjesztett elektronok által.¹ Ezek a reakciók vezetnek a gyökkanionok ($\bullet OH$, $\bullet O_2^-$) képződéséhez.²

A szerves anyagok lebontásakor alkalmazott fotokatalizátor meg kell, hogy feleljen néhány, a felhasználás szempontjából lényeges paraméternek. Olcsónak, könnyen előállíthatónak vagy jól hozzáférhetőnek kell lennie, nem jelenthet terhelést az élő szervezetekre, vagy a környezetre. A kémiai stabilitást elengedhetetlen kiemelni, emellett lényeges, hogy a vegyület ne legyen hajlamos fotokorrózióra. Ideális esetben az a félvezető megfelelő fotokatalitikus alkalmazásra, amelynél a tiltott sáv energiája kisebb, mint 3,5 eV, egészen pontosan a látható fény (~1,8–3,1 eV) tartományába esik. Ezen paramétereknek a félvezető oxidok közül a TiO_2 felel meg leginkább, ez a titánnak – mely egyébként a Földön a negyedik leggyakoribb fém és a kilencedik leggyakoribb elem – a természetben három módosulatban (rutil, anatáz és brookit) előforduló oxidja. Megfelelő alternatívának tűnhet a ZnO is, ám ez a vegyület kémiai és fotokémiai kevésbé stabilis, így fotokatalizátorként történő alkalmazása is nehezebb.³ A TiO_2 módosulatai közül termodinamikailag a rutil a legstabilisabb, a másik két módosulat hevítve rutillá alakul, a következő átalakulások lehetségesek: 1) az anatáz brookiton át rutillá, 2) a brookit anatázon át rutillá, 3) az anatáz rutillá és 4) a brookit rutillá alakulhat.⁴ Ezekben az átalakulásokban a részecskeméret nagy szerepet játszik. Megfigyelték, hogy 50 nm-nél kisebb részecskék esetében például az anatáz forma stabilisabbnak bizonyult, és csak magas hőmérsékleten (700°C felett) alakult át rutillá.⁵ A három polimorf szerkezete [TiO_6] oktaéderekkel írható le, a szerkezetek a torzulásokban és a kapcsolódásuk mintázatában térnek el egymástól.⁶ A TiO_2 kereskedelmi forgalomban is elérhető formái közül fotokémiai célokra gyakran alkalmazott referenciaanyag az AEROXIDE TiO_2

¹ PELAEZ ET AL. 2012, 331.

² MILLS – LEHUNTE 1997, 1.

³ HOFFMANN ET AL. 1995, 69.

⁴ CHEN – MAO 2007, 2891.

⁵ HWU ET AL. 1997, 355.

⁶ CARP – HUISMAN – RELLER 2004, 33.

P25, mely ~85–90 % anatázt és ~10–15 % rutilt tartalmaz. A fotokémiai vizsgálatok során a TiO_2 rutil és anatáz módosulatát használják. Általánosságban elmondható, hogy az anatáz fotoaktívabb a rutilnál ezen bontási tesztreakciók során, ennek oka lehet az eltérő tiltottsáv-energia, valamint az anatáz kevésbé zárt szerkezete.⁷

A TiO_2 fotokatalitikus aktivitásának növelése igen érdekes kutatási probléma. A két, ebben ígéretesnek mutakozó irányvonal a dópolás, valamint a különböző morfológiájú TiO_2 szerkezetek kialakítása lehet, így számos különleges morfológiájú TiO_2 (szubmikronos) szerkezet kialakítására (nanocsövek, nanorudak...) találhatunk példát a szakirodalomban.⁸ Új megközelítést jelentenek az üreges gömbök, melyeknek számos előnyös tulajdonsága van. Így például sűrűségük kicsi, viszonylag nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, felületi permeabilitásuk jó, emellett jó hatékonysággal gyűjtik magukba a fényt, ami bennük többször szenved visszaverődést.⁹ Így lehetséges, hogy velük nagyobb fotokatalitikus aktivitás érhető el. Számos eljárás alkalmazható az előállításukra, az elmúlt években pl. szilika és polisztirol részecskéket is használtak templátként. Az ily módon előállított gömböknél szükséges volt a felületi módosítás, illetve az előállítás a környezetre nézve ártalmas volt.¹⁰

A kompozitok előállítása során templátként alkalmazhatók az ún. széngömbök (carbon (nano) spheres, C(N)S) is, melyek új megközelítést jelentenek a korábbi gömb templátokhoz képest, ugyanis felületük hidrophil, és hidroxil-, valamint karbonilcsoportokat tartalmaz, így a felületkezelés szükségtelen.¹¹ Ide soroljuk azokat a szénformákat, melyek gömb, vagy közel gömb alakot vesznek fel a szintézis során (a fullerének nem tartoznak ide). Jellemzésük során több szempont szerint sorolhatjuk őket csoportokba: a gömbök lehetnek tömörek vagy üregesek; rétegeik rendeződhetnek véletlenszerűen, koncentrikusan vagy sugárirányban; átmérőjük kapcsolatban áll grafitosságukkal; emellett a szintézismódszer szerint is csoportosíthatjuk őket.¹² Átmérőjük igen széles tartományban, a néhány nm-estől a mikronos méretekig változhat, fajlagos felületük szintén széles tartományban mozog, ezekre nagy befolyással van a választott szintézismódszer. A gömbök növekedése méretüktől és az alkalmazott előállítási módszertől függően más-

⁷ IBHADON – FITZPATRICK 2013, 189.

⁸ NAKATA – FUJISHIMA 2012, 169.

⁹ NAKATA – FUJISHIMA 2012, 169.

¹⁰ KIM ET AL. 2003, 780; KONDO ET AL. 2008, 547; CHEN ET AL. 2010, 1872

¹¹ SUN – LI 2004, 597; AO ET AL. 2008, 2574; CHEN ET AL. 2009, 971.

¹² DESHMUKH – MHLANGA – COVILLE 2010, 1.

más lehet: a kisebb méretű CNS-ök lánc formában, kémiai kötésekkel kapcsolódhatnak össze, míg a nagyobb méretű gömbök diszkrét szerkezetek, melyek egymással van der Waals-kötések révén kapcsolódhatnak.

A széngömbök képződésének mechanizmusa még nem pontosan ismert, de befolyásolja többek között a szénforrás, a katalizátor és a reakció körülményei is. A CS-ök képződésének egy javasolt, lehetséges mechanizmusa a következő: a folyamat első szakasza a polimerizációs szakasz, ahol a kiindulási cukorból oligoszacharidok, valamint aromás vegyületek képződnek. Egy kritikus telítettségi szintet elérve, a karbonizációs lépésben göcképződés kezdődik meg, majd ezután a keletkezett részecskék növekedése következik.¹³ A széngömbök előállításai módjai közül (mint pl. az ívkisülés, a lézeres abláció, a katalitikus vagy katalizátor nélküli CVD) a hidrotermális előállítást emelem ki. E módszer során fém autoklávban, viszonylag alacsony hőmérsékleten és magas nyomáson dolgozunk. A szénforrás alkalmas megválasztásával pedig az előállítás „zöld” lehet. Így például a kísérleteim során kristálycukorból indultam ki, az előállítás nem igényelte szerves oldószerek, iniciátorok használatát, nem használtam toxikus anyagokat.

Számos üreges szerkezetet szintetizáltak már templát segítségével korábban. Kang és munkatársai előállítottak tiszta, illetve Eu^{3+} -dópolt $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ üreges szerkezeteket, melyek egy lehetséges alkalmazása fotokatalizátorként történhet. A templátként szolgáló széngömböket hidrotermális úton készítették, 1,4 M-os glükózoldatból kiindulva. Így a kapott széngömbök átmérője 150–200 nm-esnek adódott. Erre a $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ bevonatot $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, illetve $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ alkalmazásával készítették el, a templátot pedig kalcinálással távolították el a mintából.¹⁴ Témaválasztásom szempontjából a TiO_2 gömbök előállításának szakirodalmi előzményeit mutatom be részletesebben. A széngömb templátot Ao és munkatársai szintén glükózoldatból (0,8 M) kiindulva szintetizálták¹⁵ hidrotermális úton. A TiO_2 bevonatot $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ segítségével készítették, majd hőkezeléssel távolították el a templátot. Eredményül anatóz fázisú TiO_2 -ot kaptak. Ennek fotokatalitikus aktivitását (a P25-tel is összevetve) metilénkék bontásával vizsgálták. Zheng és munkatársai szintén üreges oxidgömböket állítottak elő széngömb templát felhasználásával. A gömböket 1 M-os koncentrációjú szacharóz oldatból készítették. A SiO_2 , TiO_2 és SnO_2 gömbhéjak előállítását úgy végezték, hogy a tetraetil-ortoszilikát (TEOS) prekuzort etanolhoz (10 V/V%-os, pH = 2) csepegtették, majd intenzív keverés

¹³ SUN – LI 2004, 597.

¹⁴ KANG ET AL. 2014, 178.

¹⁵ AO ET AL. 2008, 2574.

után hozzáadták a 2 μm átmérőjű szén-gömböket. A további (24 órás) keverés után újradiszpergálták, mosták, centrifugálták és szárították a mintákat, majd hőkezeléssel távolították el a szén templátot belőlük.¹⁶ A fotokatalízisben történő potenciális alkalmazásuk okán meg kell említeni a két félvezető alkotta kompozitokat, pl. ide tartoznak a – szintén üreges morfológiájú – WO_3/TiO_2 szerkezetek,¹⁷ melyeket Lv és munkatársai készítettek. Itt a CS templát szintézise során 0,8 M koncentrációjú glükózoldatból indultak ki, a félvezető bevonatot TiO_2 és $(\text{NH}_4)_6\text{W}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ felhasználásával alakították ki. 180–250 nm-es szén-gömböket sikerült így előállítaniuk. A templátot sikeresen eltávolították hőkezeléssel, az ez után felvett röntgendiffraktogramon a WO_3 és a TiO_2 jelein kívül más reflexió nem volt azonosítható. A metilénkék bontása során, látható fénnel történő megvilágítás mellett eredményesnek bizonyult az így készített kompozit. A képződő elektron-lyuk pár szeparációját ugyanis segíti a két oxid érintkezése, mivel a WO_3 vezetési sávjának energiája alacsonyabb, mint a TiO_2 esetében, így a TiO_2 -ban keletkezett elektron képes átjutni a WO_3 vezetési sávjához.¹⁸ Mivel a párhuzamosan képződő lyukak az elektronokkal ellentétesen mozognak, így a lyuk pedig a TiO_2 -ra kerül, hatékonyabb töltésszeparációt, és így emelkedett fotohatékonyságot eredményezve.¹⁹

Célkitűzés

Munkám során a következő célokat tűztem ki:

- szén nanogömbök (carbon nano spheres, CNS) előállítása kristálycukorból, lehetőleg minél kisebb átmérőjű, és homogén méreteloszlású minták szintetizálása
- a kapott gömbök tisztítása, szerkezetvizsgálata
- az előállítás során alkalmazott paraméterek változtatása hatásának feltérképezése a szén-gömbök méretére, méreteloszlására vonatkozóan
- $\text{Ti}(\text{OBU})_4$ prekursor felhasználásával üreges megfelelő rétegvastagságú TiO_2 szerkezetek előállítása, morfológia vizsgálata
- referenciaként tömör TiO_2 szerkezetek előállítása
- az üreges TiO_2 gömbhéjak fotokatalitikus sajátságainak feltérképezése fenol bontásával, a kapott eredmény összevetése a referenciaanyaggal.

¹⁶ ZHENG ET AL. 2006, 2991.

¹⁷ LV ET AL. 2011, 329.

¹⁸ KELLER – BERNHARDT – GARIN 2003, 129.

¹⁹ LI ET AL. 2001, 209; AKURATI ET AL. 2008, 53.

Kísérleti rész

Az általam szintetizált széngömbmintákat és a rajtuk kialakított TiO₂ gömbhéjakat a következő módszerekkel vizsgáltuk, illetve méréseket végeztünk el rajtuk:

- pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)
- röntgendiffraktometria (XRD)
- Raman-spektroszkópia
- Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)
- termogravimetria (TG)
- fajlagos felület meghatározás
- teljes szerves széntartalom meghatározás (TOC)
- nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC)

A munkához kapcsolódó kísérletek során elsőként a szintézis paramétereinek változtatásának hatását igyekeztem feltérképezni. Így több mintasorozatot készítettem, ezek elnevezése a következő séma alapján történt: *vizsgált paraméter-CNS-az adott paraméter aktuális értéke*. Ehhez vizsgáltam a szintézis idejének hatását oly módon, hogy 0,15 M koncentrációjú szacharózoldatokból kiindulva, különböző időtartamokig ($t = 3; 6; 12; 18; 24$ óra, *t-CNS* sorozat) tartottam a 180°C-ra fűtött szárítószekrényben az autoklávot ($V = 175$ mL). Emellett vizsgáltam az ionerősség hatását a szintézis végterméke átlagos részecskeméretének hatására, ennek során a kiindulási 0,15 M-os szacharózoldatban 1,5 M-os NaCl-koncentrációt állítottam be ($V_{\text{autokláv}} = 175$ mL). Valamint vizsgáltam az autokláv töltöttségének hatását a részecskék méretére és méreteloszlására, ehhez az edény ($V = 175$ mL) töltöttségét 10–90 % között változtattam (*V-CNS* sorozat). Emellett kíváncsi voltam arra is, hogy a kiindulási szacharózoldat pH-jának megváltoztatása eredményez-e jelentős változást/javulást a részecskék méretét, illetve méreteloszlását tekintve, így elvégeztem savas ($\text{pH} = 3$) és lúgos ($\text{pH} = 12$) oldatból is (*pH-CNS* sorozat, $V_{\text{autokláv}} = 275$ mL). A pH beállításához sósavat ($c = 2$ M), valamint nátrium-hidroxidot ($c_{\text{törzs}} = 19,4$ M) használtam.

A *t-CNS*, *V-CNS*, *pH-CNS* sorozatok esetében először meleg vizes mosást alkalmaztam, majd amikor a PVDF (Millipore, Durapore PVDF membrán, $d = 47$ mm, pórusméret: $0,1 \mu\text{m}$) membránon átfolyt szűrlet már tiszta volt, 5, 15, majd pedig 45 V/V%-os etanollal mostam a mintákat, mindegyik oldószerrelgyel három alkalommal. Ezután pedig újabb meleg vizes mosás

következett. A *pH-CNS-12* minták esetében a szűrés igen nehézkes volt, így a tisztítás háromszori desztillált vízben, majd egyszeri 45 V/V% etanolt tartalmazó mosófolyadékban történő felszuszpendálással, illetve centrifugálással ($t = 20$ perc, 4000 rpm) történt. Csak ezután szűrtem le és mostam meleg vízzel a mintákat. Ezzel a szintézis során képződő egyéb aromás vegyületeket és oligoszacharidokat eltávolítottam a mintákból.

Ezután a mintákat szárítószekrényben, 70°C -on, egy éjszakán át (18 óra) szárítottam, a részecskék morfológiáját SEM felvételekkel igazoltuk, a SEM felvételek alapján méreteloszlást számoltam, és hisztogramokat készítettem az adott előállítás során kapott részecskék méreteloszlásának szemléltetésére.

A következő lépésben a TiO_2 bevonatot alakítottam ki a gömbökön (szol-gél módszer). Ennek során a prekursor etanolos oldatát választótölcsér segítségével adagoltam a széngömbök etanolos szuszpenziójához, folyamatos keverés mellett.

A félvezető oxidréteg kialakítására végül a 12-es pH-jú kiindulási oldatból szintetizált széngömböket választottam ki. A bevonás során a széngömbök 2 g-ját szuszpendáltam fel 130 mL abszolút etanolban, ultrahangos rázókádba helyezve az elegyet 5 percre, melyhez 0,640 mL vizet adtam azért, hogy a szuszpenzióba ezután kerülő prekursor hidrolízisét szabályozzam. Ezután $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ etanolos oldatát (11,81 mmol prekuzort adtam hozzá 70 mL abszolút etanolhoz) választótölcsérből csepegtettem hozzá a széngömbszuszpenzióhoz, folyamatos, intenzív kevertetés mellett. A *pH-CNS-12-TiO₂* minta esetében a $n(\text{Ti}):n(\text{H}_2\text{O}) = 1:3$ molarányt alkalmaztam. A csepegtetés végeztével még egy órán át hagytam keveredni a szuszpenziót, majd leszűrtem, és háromszori 10 mL-es etanolos mosással tisztítottam. A bevonást ezen lépések szerint három alkalommal végeztem el. A három kísérletben összesen kapott kb. 7 g anyagot egyesítve újból felszuszpendáltam 200 mL abszolút etanolban, 1,92 mL víz hozzáadásával, majd 12 mL $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ -ot adtam 210 mL abszolút etanolhoz ($c(\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4) = 0,16 \text{ M}$), és ezt az oldatot csepegtettem a széngömbszuszpenzióhoz folyamatos kevertetés mellett. A csepegtetés végeztével még egy órát kevertettem az oldatot, majd 20 mL etanollal mostam a mintát három alkalommal.

Egy éjszaka száradás (70°C) után hőkezelés következett annak érdekében, hogy a templát széngömböket eltávolítsam a mintákból, valamint kristályos TiO_2 réteget kapjak eredményül. A felfűtés $5^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ sebességgel történt a 400 ; 500 ; 600 és 700°C -on, 4 órán át végzett hőkezelés során. Ezután a röntgendiffraktogram felvételével, valamint SEM felvételek készítésével vizsgáltuk a minták összetételét, morfológiáját, a részecskék méretét.

Ezután végül a fotokatalitikus aktivitásuk meghatározása következett. Ezt az üreges TiO_2 minták esetében fenol (PH) bontásával vizsgáltam, fotokatalitikus habreaktorban. Állandó hőmérsékleten (25°C -on termosztálva), folyamatos oxigénbuborékolatás mellett 6 W teljesítményű UV-A lámpa használatával zajlottak a mérések mindegyik minta vizsgálata során. A modellvegyület fotokatalitikus bontás következtében történő koncentrációcsökkenését HPLC segítségével követtem, a kiindulási oldat PH-ra nézve $1 \cdot 10^{-4}$ M, a tesztelt fotokatalizátorra nézve pedig 0,5 g/L koncentrációjú volt.

A bontási tesztet elvégeztem az általam szintetizált referencia, valamint a különböző hőmérsékleteken hőkezelt TiO_2 minták (a későbbi jelölés a hőkezelés hőmérsékletét tartalmazza) esetében is. A referenciaként szolgáló minta előállítása során széngömböt nem tartalmazott a rendszer azért, hogy lássuk, a templát segítségével képződő, üreges TiO_2 gömbök hatékonyabbak-e fotokatalízis terén, mint a gömb templát nélkül képződött TiO_2 . Egyébként az előállítás ugyanolyan metódus szerint zajlott, mint a templátot tartalmazó minták esetében. A fotokatalitikus tesztek során fenolt alkalmaztam modellvegyületként, melynek a bontások során történő koncentrációcsökkenését szintén HPLC segítségével követtem.

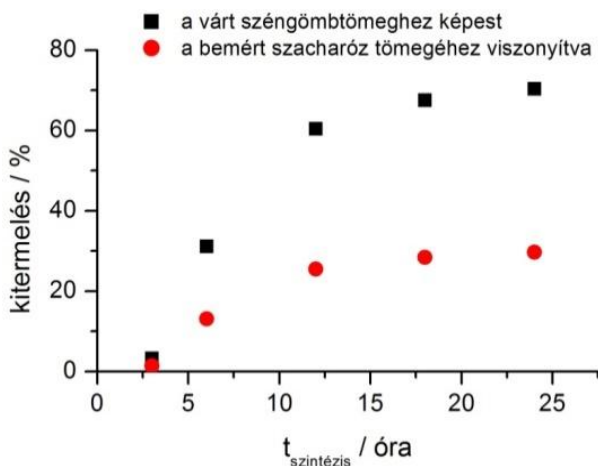
A fotokatalízis megkezdése előtt az elegyet 5 percig kezeltem ultrahangos kádban a fotokatalizátor megfelelő szuszpendáltatása érdekében. A mintákat összesen két óra időtartamig vettem különböző (10–30 perces) időközönként a rendszerből. Az első 30 perc (sötét szakasz) az adszorpciós-deszorpciós egyensúly beálltának kivárását szolgálta; $t = 0$ időpillanatnak a lámpa bekapcsolását tekintettem; a reakciót ettől kezdve 90 percig követtem. A mintákat ezután centrifugáltam ($t = 15$ perc, 14000 rpm), majd a felülúszót fecskendőszűrőn (Whatman Anotop 25 Plus, $0,02 \mu\text{m}$) átszűrtem, hogy az esetlegesen még az oldatban maradt fotokatalizátorszemcsék később ne okozzanak problémát a HPLC-s meghatározás során.

Az eredmények bemutatása

A szintézis idejének méretbefolyásoló hatását vizsgálva öt mintát (t -CNS sorozat) készítettem el, minden esetben $c_{\text{szacharóz}} = 0,15$ M koncentrációjú oldatból indultam ki. Az előállítás minden esetben 180°C -on történt, mivel az irodalomban is nagyrészt ezen, vagy e körüli hőmérsékleteken (170 – 190°C) dolgoztak. Az autokláv ($V = 175$ mL) az egyes előállítások során 3; 6; 12; 18;

valamint 24 órát töltött szárítószekrényben a korábban említett 180°C-os hőmérsékleten.

A $C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow{12-S} + 11 H_2O$ szerint egy mólnyi szacharóz 12 mólnyi szén eredményez a folyamatban. Így a bemért szacharózmennyiségekből kiszámolt, várt szénegőmtömeghez, valamint magához a bemért szacharóztömeghez tudtam viszonyítani a kapott templátmennyiséget százalékosan, melyet az 1. ábrán tüntettem fel.



1. ábra: A kitermelés változása a szintézis idejének növekedésével.

Az 1. ábrán látható, hogy legjobb kitermeléssel a 24 óra alatt történt szintézis jellemezhető, itt kb. a 70%-a képződött a várt mennyiségnek, a bemért kristálycukornak kb. 30%-a alakult szénegőmbbé. A görbe telítési jellegű. A kezdeti alacsony kitermelés magyarázható azzal, hogy a már említett képződési mechanizmus szerint ennyire kis időtartamok alatt (3–6 óra) a karbonizációs lépés már megkezdődik, tehát jelen vannak (valószínűleg kisebb mennyiségben) göcök, melyeken a méretnövekedés megindulhat, ám ez idő alatt jelentősebb méretnövekedés nem tud lezajlani. A telítési szakasz jelenlétét pedig az magyarázza, hogy a folyamat előrehaladtával a szacharóz elfogy az oldatból.

A mintákról készült SEM felvételeken látott gömb részecskék átmérőjét az ImageJ programmal lemérve, majd összegezve kaptam az 1. táblázatban bemutatott átlagos átmérő értékeket és azok szórását.

minta neve	$t_{\text{szintézis}} / \text{óra}$	d / nm	SD / nm
t-CNS-3	3	333	64
t-CNS-6	6	584	73
t-CNS-12	12	688	257
t-CNS-18	18	720	246
t-CNS-24	24	598	218

1. táblázat: A szintézis ideje változtatásának hatása a kapott részecskék méretére.

A *t-CNS* mintasorozatból a *t-CNS-24* minta esetében elemanalízis vizsgálatára is sor került. A minta három különböző helyén végzett mérések átlagaként az adódott, hogy a minta 79% szenet, illetve 21% oxigént tartalmaz. Ez valószínűleg a gömbök felületén lévő oxigén-tartalmú funkciós csoportok (hidroxil-, karbonil-, karboxilcsoportok) jelenlétéhez köthető.

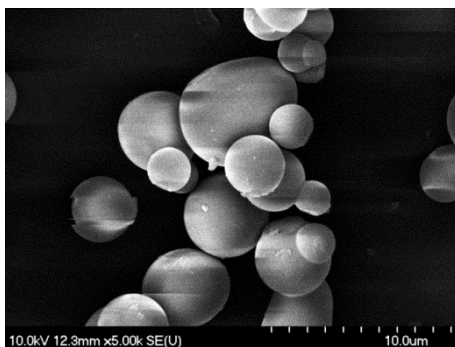
A további paraméterekre vonatkozó vizsgálatokat a $t = 12$ h szintézisidő alkalmazásával végeztem, ugyanis – amint korábban látható volt – e fölött már nem nő jelentősen a kitermelés, viszont ez az időtartam mégis gördülékenyebb tette a munkát, mint pl. egy $t = 24$ óráig tartó előállítás.

A töltöttség hatásának felderítésére irányuló vizsgálatoknál az addig is alkalmazott 0,15 M szacharózkoncentrációt alkalmaztam. A töltöttség szintjét 10–90% között változtattam. A minták elektronmikroszkópos felvételein látott részecskéket lemérve kaptam a 2. táblázatban bemutatott átlagos átmérőket és a rájuk vonatkozó szórást minden mintára. A szintézis időtartama itt is $t = 12$ óra volt ($V_{\text{autokláv}} = 175$ mL). Azt tapasztaltam, hogy a folyadéktérfogat kezdeti növekedése közvetlenül eredményezi a kapott részecskék méretének növekedését is. Azonban számos mintánál, külön kiemelve a nagyobb töltöttségűek közül az 50 és a 80%-os mintákat, igen heterogén volt a részecskék méreteloszlása, valamint a klávbán lévő oldattérfogat növekedésével egyre kevésbé volt jellemző a gömb szerkezet részecskékre, nagyobb mennyiségben képződtek aggregátumok, nem szabályos morfológiával rendelkező részecskék.

minta neve	töltöttség / %	d / nm	SD / nm
V-CNS-10	10,0	300	64
V-CNS-20	20,0	539	368
V-CNS-30	30,0	597	119
V-CNS-40	40,0	695	170
V-CNS-50	50,0	566	262
V-CNS-60	60,0	307	45
V-CNS-70	70,0	565	293
V-CNS-80	80,0	584	336
V-CNS-90	90,0	584	223

2. táblázat: Az autokláv-töltöttség változtatásának hatása a részecskeméretre.

Az ionerősséget az erre a vizsgálati célra szánt mintában NaCl-dal állítottam be, a só koncentrációja a rendszerben $c = 1,5 \text{ M}$ volt, egy jellegzetes SEM felvételt a 2. ábrán mutatok be.



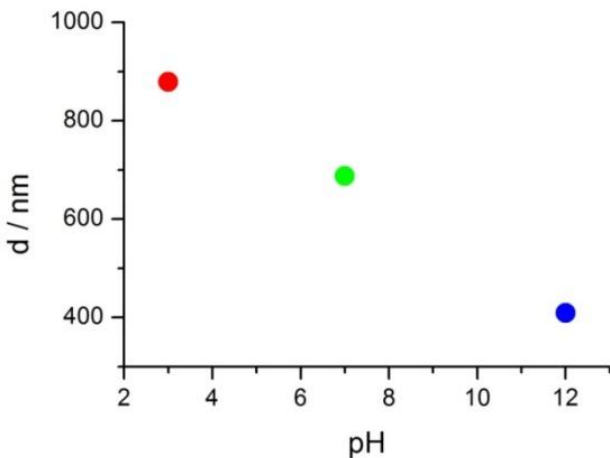
2. ábra: A $c_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ M}$ sókoncentráció alkalmazásával előállított széngömbök elektronmikroszkópos felvétele.

Ennek hatására azt tapasztaltam, hogy kevés számú, igen nagy méretű gömbök tudtak képződni a rendszerben, a SEM felvételek alapján számolt átlagos átmérő $d = 3563 \text{ nm}$ -nek adódott, a relatív szórás 30% volt. Emellett a képződött szerkezetek alakja kevésbé volt gömb. Az oldatban ugyanis így jelenlévő ionok képesek a részecske felületi töltését kompenzálni, így az kifelé semleges. Ennek az „árnyékolásnak” lehet az az eredménye, hogy a részecskék mérete ugrásszerűen növekszik gyakorlatilag egy nagyságrendet. Ezért később

ebben az irányban nem végeztem további kísérleteket, ugyanis a több mikronos gömbök szintetizálása helyett a méret csökkentése volt a célom.

A pH hatását savas és lúgos közegű reakcióelegyek előállításával is vizsgáltam egyaránt, összehasonlítva az eredményeket a semleges oldatból készített gömbökkel. Azt tapasztaltam, hogy a gömbök átlagos átmérője $d = 879$ nm-nek adódott, ami a NaCl-tartalmú mintát nem számítva a legmagasabb érték volt addig.

A lúgos közegű szintézist először $\text{pH} = 12$ értéken végeztem el. Ennek eredménye az eddigiektől jelentősen eltért, már az autokláv ($V_{\text{autokláv}} = 275$ mL) felnyitásakor látható volt a különbség, ugyanis nem a korábbi sötétsárga folyadékban lévő fekete anyagot kaptam, hanem egy sötétbarna szuszpenziót, mely igen nehezen volt szűrhető. A tisztítási lépésben így inkább a centrifugálást alkalmaztam, és csak a legutolsó mosás után szűrtem le a mintát. A részecskék alig aggregálódtak, amely a későbbi bevonás céljából fontos volt, és homogén méreteloszlás jellemezte a mintát. Ezzel a módszerrel végeztem el összesen 8 előállítást, a tisztítást, szárítást a korábban leírtak szerint végezve. A következő, 3. ábrán, valamint a 3. táblázatban bemutatom a reakcióelegyen beállított pH hatását a gömbök méretére.



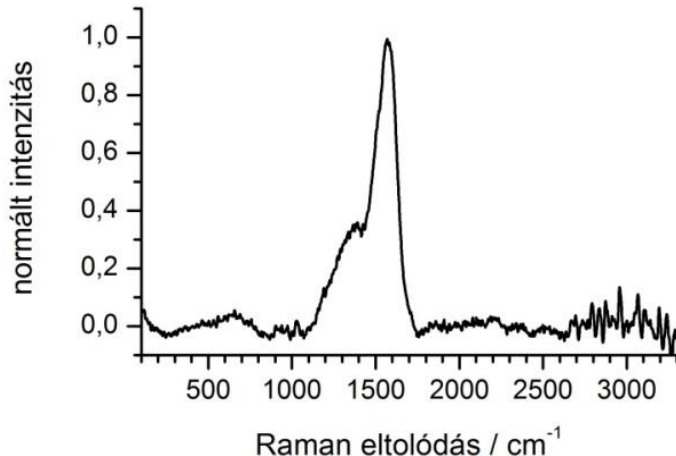
3. ábra: A szintetizált széngömbök méretének változása a pH függvényében.

minta neve	pH	d / nm	SD / nm
pH-CNS-3	3	879	264
pH-CNS-7	7	688	257
pH-CNS-12	12	410	92

3. táblázat: A pH változtatásának hatása a részecskeméretre.

Az átlagos részecskeméret a *pH-CNS-12* mintáknál összesítve $d = 410$ nm-nek adódott, a relatív szórás 22%. Ez a méret ígéretesnek tűnt a bevonás céljára, ugyanis az irodalom jegyez ilyen átmérőjű polisztirol gömböket, melyeket később templátként tudtak alkalmazni.²⁰ A *pH-CNS-12* mintáknál az elemanalízis eredménye szénre 77%-nak, oxigénre pedig 23%-nak adódott, ami oxigéntartalmú funkciós csoportok jelenlétére utalhat a felületen.

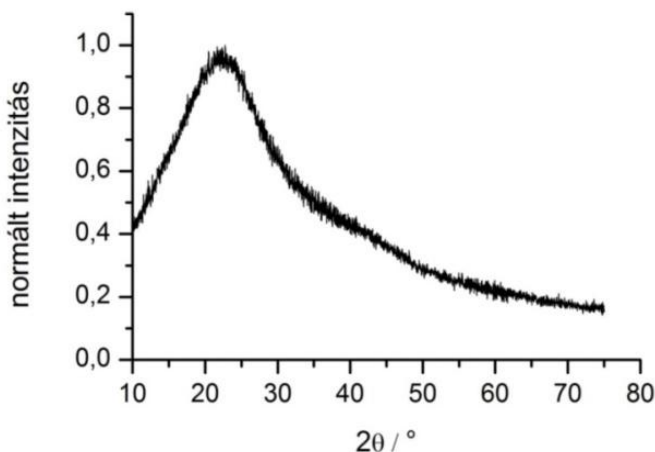
Mivel így sikeresen előállítottam a kívánt mérettartományba eső, viszonylag homogén méreteloszlású mintákat, így ezen *pH-CNS-12* mintáknál a szerkezetvizsgálat volt a következő lépés. A $d = 410$ nm-es átlagos átmérővel rendelkező gömbök fajlagos felülete $20 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódott. A *pH-CNS-12* minta Raman spektruma a 4. ábrán látható.



4. ábra: A pH-CNS-12 minta Raman spektruma.

²⁰ KONDO ET AL. 2008, 547.

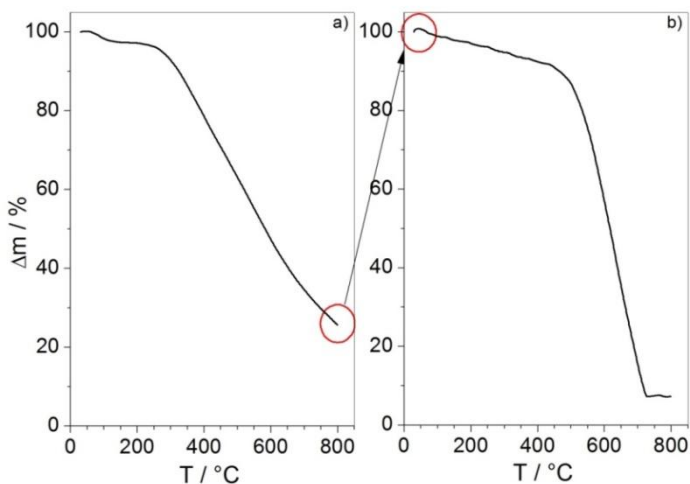
A spektrumon jól láthatóak a szenekre jellemző D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) és G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) sávok. Az intenzív G sáv a mintában lévő sp^2 hibridizációjú szénatomok jelenétéhez köthető, ami valamiféle konjugált, esetleg aromás jellegre utal. A jó grafitosságú szenekre jellemző 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$) sáv nem figyelhető meg a spektrumon. A két csúcs intenzitásának hányadosa a gömbök grafitosságát jellemzi. Mind a D, illetve a G sáv igen széles, ami többek között a minta amorf szerkezetére enged következtetni.



5. ábra: A pH-CNS-12 minta röntgendiffraktogramja.

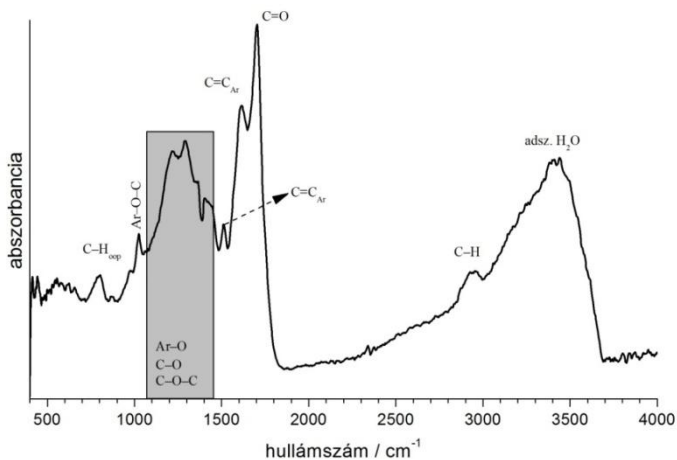
A *pH-CNS-12* minta röntgendiffraktogramja az 5. ábrán látható. Grafitos szerkezetre utaló intenzív reflexió $\sim 26^\circ$ -nál nem látható, valamint egyéb éles, kristályos anyag jelenlétére utaló reflexió sem figyelhető meg. Ezek alapján elmondható, hogy a mintában található szén-gömbök amorf szerkezetűek.

Az elvégzett termogravimetriás mérés során (6. ábra) azt tapasztaltuk, hogy a 30°C -tól 800°C -ig történő felfűtés során a *pH-CNS-12* gömbök nem égnek el teljesen. A tömegcsökkenés az első felfűtés során kb. 300°C körül kezdődött meg és a mérés végéig jó közelítéssel egyenletes volt. Az ekkor mért tömegcsökkenés körülbelül 75% volt a bemért mennyiséghez képest. A TG mérés maradékát ismét felfűtve azt tapasztaltam, hogy a tömegcsökkenés kezdete kb. 500°C -ra tolódott el az előző méréshez képest, mindazonáltal az intenzív tömegcsökkenés végén ($\sim 720^\circ\text{C}$) a hőmérséklet növelésével már nem volt tapasztalható további jelentős tömegváltozás.



6. ábra: A pH-CNS-12 minta termogravimetriás görbéje: a) első felfűtés; b) a maradék minta ismételt felfűtése.

A pH-CNS-12 mintáknál FT-IR mérésekre is sor került, egy spektrumot az irodalmi adatok²¹ alapján hozzárendelt funkciós csoportok feltüntetésével a 7. ábrán mutatok be.



7. ábra: A pH-CNS-12 minta infravörös spektruma.

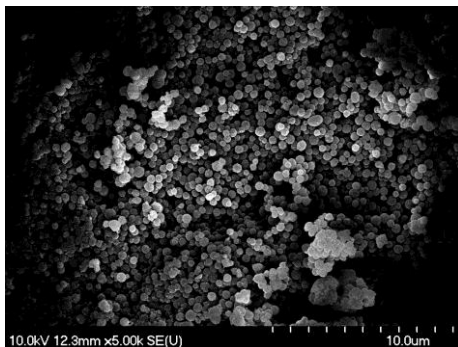
²¹ SUN – LI 2004, 597; CHEN ET AL. 2009, 971.

A minta spektrumában 3500 cm^{-1} hullámszám környékén a mintán adszorbeálódott víz jele látszik. 2950 cm^{-1} értéknél látható csúcs a C–H rezgéshez köthető. Az 1705 cm^{-1} és 1614 cm^{-1} értékeknél található csúcsokat a C=O és C=C_{Ar} rezgésekhez rendeltük. Az $1100\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ tartományban (szürkével kiemelt terület) lévő sávok megjelenéséért feltételezhetően a karbonsavakban, észterekben vagy aromás vegyületekben előforduló C–O csoportok felelősek. Az ebben a tartományban megjelenő C–OH vegyértékrezgés és –OH deformációs rezgés az –OH csoportok nagy számban való jelenlétére utal.

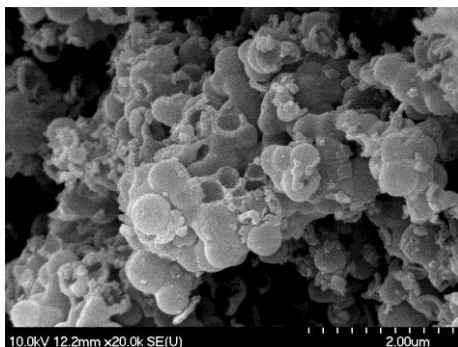
A Raman, XRD és FT-IR vizsgálatok eredményeit összevetve megállapítható, hogy a *pH-CNS-12* mintában található gömb morfológiájú részecskék amorf szerkezetűek, azonban tartalmaznak aromás gyűrűkre utaló jegyeket. Ezen felül a vizsgálatokból arra következtethetünk, hogy a szén gömbök felszínén oxigéntartalmú funkciós csoportok találhatóak.

A következő lépésben nagyobb térfogatban igyekeztem kialakítani a TiO₂ réteget a templáton. Három kísérletet végeztem el, mindegyik alkalommal 130 mL abszolút etanolban felfuszpendált 2 g *pH-CNS-12* szén-gömbhöz adagoltam a prekursor etanolos oldatát. Egy óra keveredés után mostam, szárítottam a mintát, majd hőkezelést követően SEM felvételeket készítettünk a mintákról, melyeken főleg törmelékes területek voltak láthatók, alig maradt épen üreges gömb, a nagyobb átmérőjű szén gömbök felületén kialakult TiO₂ rétegek mechanikailag kevésbé voltak stabilak. Kisebb átmérőjű gömbökből ezzel szemben több maradt épen. A következőkben a három bevonás eredményeképpen kapott, összesen majdnem 7 g még nem hőkezelt, bevont templátot háromszoros mennyiségű etanolban ismét felfuszpendáltam, és háromszorosára növelt mennyiségű Ti(OBu)₄-ot adtam hozzá folyamatos keverés mellett, kb. 2 mL/min sebességgel, hogy vastagabb, mechanikai hatásoknak jobban ellenálló bevonat alakulhasson ki. Az így ismételen bevont mintát egy óráig hagytam keveredni, majd háromszori etanolos (V = 20 mL) mosás után egy éjszakán át szárítottam (t = 18 óra, T = 70°C). Ennek kis részletét hőkezelttem (T = 500°C, t = 4 óra, v_{felűtés} = 5°C/perc). A SEM felvételek (8. ábra) üreges gömb struktúráját igazoltak, kevesebb volt a törmelékes terület, számos épen maradt, 400–500 nm-es gömböt lehetett megfigyelni a képeken, bár a hőkezelés utáni felvételen aggregálódott területek látszanak.

a)



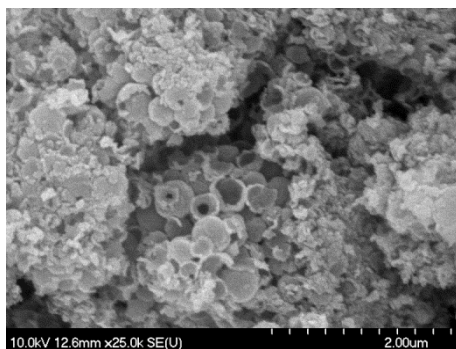
b)



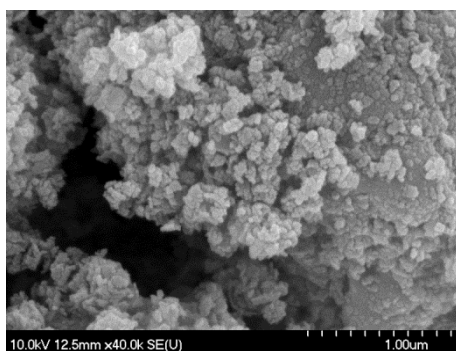
8. ábra: A két alkalommal bevont minta hőkezelés előtti (a) és hőkezelés ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{ óra}$, $v_{\text{felfűtés}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C/perc}$) utáni (b) SEM felvétele.

A következő lépésben a minta 1–1 g-os részleteit különböző hőmérsékleteken: 400 , 500 , 600 és $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on hőkezelttem, $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ felfűtési sebességgel, $t = 4$ óra időtartamig. A kapcsolódó SEM felvételeket a 9. ábrán mutatom be, látható a képeken, hogy minden esetben gömb szerkezetű TiO_2 -ot sikerült előállítanom, ez a legegységelműbben a $\text{TiO}_2\text{-}400$ és a $\text{TiO}_2\text{-}700$ minták képein látható.

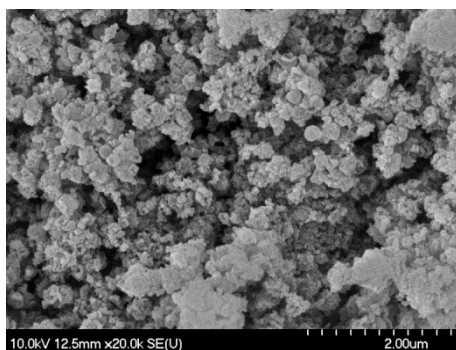
a) $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$



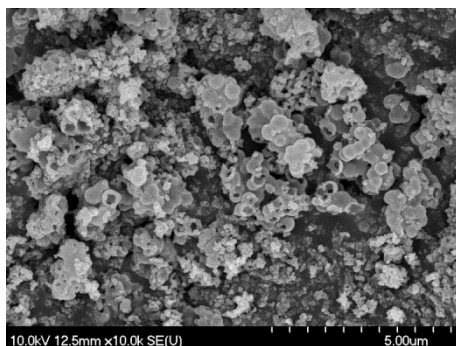
b) $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$



c) $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$

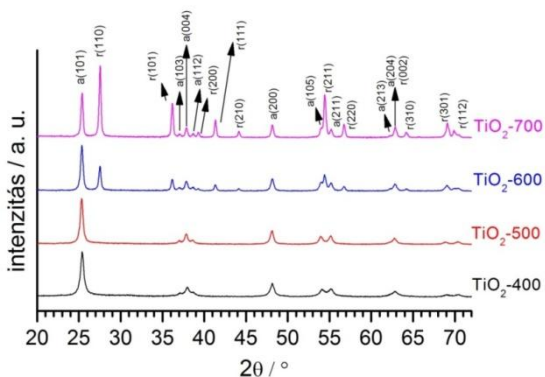


d) $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$



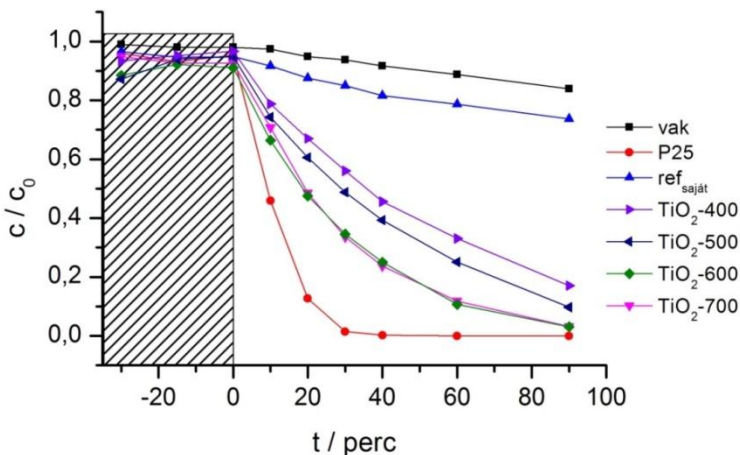
9. ábra: A különböző hőmérsékleteken hőkezelt (t = 4 óra, $v_{\text{felfűtés}} = 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{perc}$) üreges TiO_2 gömbhéjak elektronmikroszkópos felvételei.

A hőkezelés eredményeképpen a bemért mintarészlet tömegének átlagosan 27%-át kaptam. Rögzítettük a minták röntgendiffraktogramját (10. ábra) itt a mért intenzitásokat az anatáz (101) értékeire normalizáltam. Látható, hogy a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével az anatáz TiO_2 mellett a rutil fázis megjelenik a mintákban. Az ábrán feltüntettem az adott reflexióhoz tartozó módosulat Miller-indexeit. A $62,8\text{ }^{\circ}2\theta$ -nál látott reflexió nem egyértelműen sorolható az anatáz vagy a rutil fázishoz, így mindkét lehetséges módosulat indexelését feltüntettem.



10. ábra: A különböző hőmérsékleteken hőkezelt üreges TiO_2 gömbök röntgendiffraktogramjai, a megfelelő módosulatok feltüntetésével.

A fotokatalitikus aktivitás vizsgálatát modellvegyület bontásával vizsgáltam. Vizsgáltam a fenol bomlását fotokatalizátor alkalmazása nélkül, az általam szintetizált anatóz fázisú TiO_2 alkalmazásával, valamint az AEROXIDE TiO_2 P25 alkalmazásával. Ezt követően pedig a négy különböző hőmérsékleten hőkezelt üreges gömb minta tesztelését végeztem el. A kapott bomlásgörbéket összefoglalóan a 11. ábrán mutatom be, ahol a fekete sávozott terület az adszorpció-deszorpció egyensúly beálltának idejét ($t = 30$ perc) jelöli, itt még nem világítottam meg a reakcióelegyet.



11. ábra: A fotokatalitikus bontás következtében lecsökkenő fenolkoncentráció ábrázolásával kapott bomlásgörbék.

Látható, hogy az előállított minták mindegyike jelentős fotokatalitikus aktivitást mutat. Összehasonlítva a saját referenciával, a széngömb templát segítségével szintetizált üreges gömbök minden esetben hatékonyabbnak bizonyultak, mint a nem üreges TiO_2 ; a TiO_2 -600 és TiO_2 -700 minták kifejezetten ígéretesek, mivel a mérés végére a kezdeti fenolmennyiség 97%-át elbontották.

A bontási tesztek kiindulási oldatait, valamint a mérés utáni szuszpenziók lecentrifugált részleteit TOC mérésnek vetettük alá. A 4. táblázatban a TOC és a fenol HPLC-s meghatározása során kapott eredményeket tüntettem fel. Emellett szerepelnek a táblázatban a fenol adszorpciójára vonatkozó adatok, valamint a számolt látszólagos sebességi állandók is (elsőrendű kinetikát

feltételezve, a $-\ln(c/c_0)$ vs. t kapcsolatra illesztett egyenes meredekségéből meghatározva).

A 4. táblázatban összefoglalt eredményeket elemezve megállapíthatjuk, hogy a fotokatalitikus aktivitás a hőkezelés hőmérsékletének növekedésével növekszik. Ebben a növekedésben megfigyelhető egy „ugrás”. Ez a hirtelen fotokatalitikus aktivitásnövekedés egybeesik a TiO_2 rutil fázisának megjelenésével. Ez alapján leszögezhető, hogy valóban kedvező lehet az anatáz és a rutil TiO_2 módosulat társítása. A TOC eredményeket szemügyre véve, egyértelműen kitűnik, hogy a CNS templát segítségével előállított minták minden esetben jelentősen csökkentették a fotokatalitikus bontásnál használt fenol oldat teljes szerves széntartalmát. Érdekes megfigyelés, hogy a TiO_2 -400 minta – bár ez a minta szinte a leginkább gömbös morfológiájú – a többi mintához képest viszonylag alacsony fotokatalitikus aktivitást mutat (a fenol koncentrációjának csökkentésére nézve), de a vizsgált fenol oldat teljes szerves széntartalmát a többi mintához hasonló mértékben csökkenti. Ebből arra következtethetünk, hogy a fenol bomlása során keletkező köztitermékek fotokatalitikus bomlása valamilyen módon kedvezményezettebb, mint magáé a fenolé.

	adszorbeált	$k_{\text{fát}} / 10^{-2} \text{ perc}^{-1}$	TOC csökkenés
vak	2%	0,2	4%
ref _{saját}	4%	0,4	5%
TiO_2 -400	3%	1,9	58%
TiO_2 -500	5%	2,2	63%
TiO_2 -600	9%	3,2	75%
TiO_2 -700	7%	3,4	65%
P25	4%	12,3	83%

4. táblázat: Az üreges TiO_2 gömbök fotokatalitikus aktivitása.

Összefoglalás

Összefoglalva munkámat megállapítom, hogy a célkitűzésnek megfelelően sikeresen előállítottam amorf szén nanogömböket, megvizsgáltam a főbb szintézisparaméterek hatását a képződött széngömbök méretére és méreteloszlására, valamint sikerült az irodalmi tapasztalatok alapján ígéretesnek tűnő, átlagosan 400 nm átmérőjű részecskéket előállítanom. Ezek morfológiai vizsgálata után templátként felhasználva üreges TiO_2

gömbhéjszerkezeteket szintetizáltam, majd hőkezeléssel – melynek hatását a képződött TiO_2 módosulatra ugyancsak igyekeztem felderíteni – sikeresen eltávolítottam a templátot. A széngömbök és a TiO_2 szerkezetek sajátságait több módszerrel is megvizsgáltam.

Az üreges TiO_2 gömbhéjak fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatához fenol modellvegyület alkalmazásával fotokatalitikus bontási reakciókat hajtottam végre. A modellvegyület koncentrációcsökkenését a fotokatalitikus bontás során vett minták HPLC segítségével történő analizisével követtem. Megállapítottam, hogy mindegyik üreges minta mutat fotokatalitikus aktivitást, jobb hatékonysággal bontották el ugyanis a fenolt, mint a hasonló módon, ám templát nélkül szintetizált referenciaminta. Továbbá, hogy a TiO_2 üreges szerkezetek nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutatnak, amennyiben az anatóz fázisú titán-dioxid mellett a rutil fázis is jelen van.

Irodalom

- AKURATI ET AL. 2008 = Akurati, K. K. et al.: Flame-made WO_3/TiO_2 nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental* 79 (2008) 53–62.
- AO ET AL. 2008 = Ao, Y. et al.: A simple method for the preparation of titania hollow sphere *Catalysis Communications*. 9 (2008) 2574–2577.
- CARP – HUISMAN – RELLER 2004 = Carp, O. – Huisman, C. L. – Reller, A.: Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32 (2004) 33–177.
- CHEN ET AL. 2009 = Chen, C. Y. et al.: A Two-Step Hydrothermal Synthesis Approach to Monodispersed Colloidal Carbon Spheres. *Nanoscale Research Letters* 4 (2009) 971–976.
- CHEN ET AL. 2010 = Chen, J. F. et al.: Template synthesis of ordered arrays of mesoporous titania spheres. *Chemical Communications* 46 (2010) 1872–1874.
- CHEN – MAO 2007 = Chen, X. – Mao, S. S.: Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews* 107 (2007) 2891–2959.

- DESHMUKH – MHLANGA – COVILLE 2010 = Deshmukh, A. A. –Mhlanga, S. D. – Coville, N.J.: Carbon spheres. *Materials Science and Engineering: Reports* 70 (2010) 1–28.
- HOFFMANN ET AL. 1995 = Hoffmann, M. R. et al.: Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95 (1995) 69–96.
- HWU ET AL. 1997 = Hwu, Y. et al.: X-ray absorption of nanocrystal TiO₂. *Nanostructured Materials* 9 (1997) 355–358.
- IBHADON – FITZPATRICK 2013 = Ibhaddon, A. O. – Fitzpatrick, P.: Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* 3 (2013) 189–218.
- KANG ET AL. 2014 = Kang, B. K. et al.: Synthesis, morphology and optical properties of pure and Eu³⁺ doped beta-Ga₂O₃ hollow nanostructures by hydrothermal method. *Materials Chemistry and Physics* 147 (2014) 178–183.
- KELLER – BERNHARDT – GARIN 2003 = Keller, V. – Bernhardt, P. – Garin, F.: Photocatalytic oxidation of butyl acetate in vapor phase on TiO₂, Pt/TiO₂ and WO₃/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis* 215 (2003) 129–138.
- KIM ET AL. 2003 = Kim, J. C. et al.: Fabrication of TiO₂ nanospheres by template replication in porous carbon networks. *Journal of Materials Research* 18 (2003) 780–783.
- KONDO ET AL. 2008 = Kondo, Y. et al.: Preparation, photocatalytic activities, and dye-sensitized solar-cell performance of submicron-scale TiO₂ hollow spheres. *Langmuir* 24 (2008) 547–550.
- LI ET AL. 2001 = Li, X. Z. et al.: Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 141 (2001) 209–217.
- LV ET AL. 2011 = Lv, K. Z. et al.: Synthesis and photo-degradation application of WO₃/TiO₂ hollow spheres. *Journal of Hazardous Materials* 189 (2011) 329–335.
- MILLS – LEHUNTE 1997 = Mills, A. – LeHunte, S.: An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry* 108 (1997) 1–35.

- NAKATA – FUJISHIMA 2012 = Nakata, K. – Fujishima, A.: TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169–189.
- PELAEZ ET AL. 2012 = Pelaez, M. et al.: A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B-Environmental* 125 (2012) 331–349.
- SUN – LI 2004 = Sun, X. M. – Li, Y. D.: Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition* 43 (2004) 597–601.
- ZHENG ET AL. 2006 = Zheng, M. B. et al.: Preparation of oxide hollow spheres by colloidal carbon spheres. *Materials Letters* 60 (2006) 2991–2993.

Characterization and photocatalytic investigation of TiO₂ hollow structures prepared via removal of carbon sphere templates synthesized from table sugar

GABRIELLA ILONA KISS

Various water pollutants urge the development of effective purification materials and methods. Heterogeneous photocatalysis offers an additional opportunity for removal of persistent contaminations from water.

In this work, hollow TiO₂ spheres were synthesized by using carbon nanospheres (CNSs) as templates. CNSs were prepared via hydrothermal treatment of 0.15 M of sucrose solution (ordinary table sugar). The effect of various synthesis parameters such as reaction time, pH, pressure (autoclave fill) and ionic strength was investigated on the size distribution of the CNSs.

The X-ray diffraction and Raman spectroscopic investigations showed that the formed carbon spheres were amorphous. The presence of different oxygen-containing groups and aromatic segments on the surface of the carbon spheres were proven by FT-IR technique.

CNS sample synthesised 12 h duration and at pH 12 were used as template for the preparation of TiO₂ hollow spheres. 3 samples were prepared by the followings. 2 g of CNSs were suspended in absolute ethanol. Ti(OBu)₄ precursor was added to the suspension during vigorous stirring. After

purification and drying, the 3 samples were mixed together, then suspended in absolute ethanol, and coated with the precursor again.

Partitions of the twice-coated spheres with similar weight (~1 g) were calcinated in air at different temperatures (400, 500, 600, 700°C). After the calcination of the samples, carbon spheres were removed and hollow TiO₂ spheres were formed with 75 nm average wall thickness. In case of applied calcination temperatures 600 and 700 °C, the presence of rutile crystalline form was detected by the X-ray diffraction patterns.

The photocatalytic activity of the prepared TiO₂ hollow structures was investigated by the degradation of phenol ($c_{\text{phenol}} = 1 \cdot 10^{-4}$ M) model pollutant. All samples showed considerate photocatalytic activity in phenol degradation during the photocatalytic decomposition tests. Moreover, the TiO₂ hollow structures efficiently decreased not just the phenol content (measured with HPLC method) but also total organic carbon (TOC) content. Compared to the TiO₂ reference, which was synthesized without carbon sphere templates, the hollow TiO₂ spheres showed enhanced photocatalytic activity under the same experimental conditions. Also, increased rutile content has advantageous effect on the photocatalytic activity. Based upon these investigations, these TiO₂ hollow structures can be promising photocatalyst candidates for waste water treatment.