

Doktori értekezés

RÉTEGSZILIKÁTOKKAL STABILIZÁLT ZnO ÉS SnO₂ NANORÉSZECSEKÉK SZERKEZETI ÉS FOTOOXIDÁCIÓS TULAJDONSÁGAI

Németh József
okl. vegyész

Témavezető:
Dr. Dékány Imre egyetemi tanár,
akadémikus

**Szegedi Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszék
Szeged, 2004.**

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	2
2. Célkitűzés	4
3. Elméleti áttekintés.....	5
3.1. A félvezető nanorészecskék jellemzői	6
3.1.1. Optikai tulajdonságok.....	7
3.1.2. Elektromos tulajdonságok és töltésszeparáció	11
3.2. Cink-oxid nanorészecskék előállításának módszerei	12
3.3. Ón-dioxid nanorészecskék előállításának módszerei	16
3.4. Heterogén fotokatalízis	19
4. Kísérleti rész	22
4.1. Kísérleti anyagok	22
4.2. Vizsgálati módszerek	22
4.2.1. Kémiai analízis a minták félvezetőtartalmának meghatározására.....	22
4.2.2. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok.....	23
4.2.3. N ₂ -gázadszorpciós mérések	24
4.2.4. Termoanalitikai (DTA-TG) vizsgálatok	24
4.2.5. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok	24
4.2.6. Atomerő-mikroszkópos (AFM) vizsgálatok	25
4.2.7. UV-VIS abszorpciós és emissziós spektrofotometria.....	25
4.2.8. Mössbauer-spektroszkópia	25
4.2.9. Titrációs mikroklorimetria	25
4.2.10. Áramlási potenciál vizsgálatok	26
4.2.11. Fotoreaktorok	26
5. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	27
5.1. Cink-oxid nanorészecskék előállítása	28
5.1.1. Homogén nukleáció vizes közegben.....	28
5.1.2. Homogén nukleáció dimetil-szulfoxidban	32
5.2. Cink-oxid-rétegszilikát nanokompozitok előállítása	35
5.2.1. Heterogén nukleáció.....	35
5.2.1.1. Preadszorpciós szintézis dimetil-szulfoxidban.....	35
5.2.1.2. Preadszorpciós szintézis vizes közegben	40
5.2.3. Heterokoaguláció	48
5.2.4. Önrendeződő filmek preparálása	52
5.3. Ón-dioxid-rétegszilikát nanokompozitok előállítása.....	56
5.3.1. Heterogén nukleáció (preadszorpciós szintézis).....	57
5.3.2. Heterokoaguláció	64
5.4. A félvezető-rétegszilikát nanokompozitok fotokatalitikus tulajdonságai	69
5.4.1. A nanokompozitok szerkezetének hatása a fotokatalitikus aktivitásra	72
5.4.2. A fotokatalitikus reakció körülményeinek optimalizálása.....	77
5.4.3. A félvezető-rétegszilikát kompozit nanofilmek fotokatalitikus aktivitása	80
6. Modellszámítás	83
7. Összefoglalás	95
Summary	99
Tudományos közlemények.....	103
Irodalomjegyzék	106

1. Bevezetés

A nanoszerkezetű anyagok szintézise és vizsgálata napjainkban méltán került az érdeklődés homlokterébe, mivel egyre inkább bizonyossá válik, hogy a XXI. századi csúcstechnológia és sok ígéretes, új eljárás kifejlesztése alapvetően kötődni fog a nanométeres mérettartományban létező részecskék ipari alkalmazásához, ill. azok gazdaságos és környezetbarát szintéziséhez.

Nanorészecskéknek definíciószerűen a kolloid mérettartomány alsó sávjában helyet foglaló 1-100 nm átmérővel rendelkező részecskéket nevezzük [1]. Bár a nanorészecskék kutatása az anyagtudomány területén belül az utóbbi 10-15 évben indult intenzív fejlődésnek, nem szabad azonban elfelejtenünk, hogy a nanoszerkezetű anyagok a természetben is előfordulnak, így elég csak utalnunk az agyagásványokra és zeolitokra, vagy az élő szervezetekben található szubmikroszkopikus diszkontinuitásokra, melyek tipikus képviselői az ezen mérettartományban helyet foglaló diszperz rendszereknek. A kémikus feladata azonban elsősorban a természetben nem található előnyös tulajdonságú anyagok létrehozása, így a szintetikus úton létrehozott nanorészecskék előállítása, vizsgálata és alkalmazása.

Miért tettek szert ilyen nagy jelentőségre ezek az anyagok? Elsősorban azért, mert a nanorészecskék méretfüggő elektromos, optikai és katalitikus tulajdonságokkal rendelkeznek, és ezek a tulajdonságok a preparálás és a stabilizálás különböző módszereivel kézben tarthatók. Anyagi minőségüket tekintve a nanorészecskék elsősorban az alábbi két fő csoportba sorolhatók:

1. Fém és nemesfém (Pd, Pt, Au, Ag, stb.) nanokristályok,
2. Félvezető tulajdonságú (elsősorban az átmeneti fémek oxidjai és szulfidjai) részecskék.

Mivel a kis méret miatt a nanorészecskéket alkotó atomok igen nagy hányada (akár 50-60 %-a is) a részecske felületén foglal helyet, a hasonló rendszerek igen nagy felületi energiával rendelkeznek. Ez messze van a szilárd anyagok termodinamikailag leginkább stabilis állapotától, amely alacsony hőmérsékleten a tökéletes kristály állapota. Mindez a makrokristályos anyagokhoz képest a nanokristályos anyagok esetében akár teljesen eltérő tulajdonságok megjelenését is eredményezheti.

A nanokristályos fémeknél jelentős változások tapasztalhatóak a fizikai tulajdonságokban: a megszokottól eltérő szerkezet eredményeképpen megváltozik a sűrűség, az elektromos vezetés, a szilárdság, az olvadáspont. Az olvadáspont akár 30-40%-kal is csökkenhet, ami sokkal kedvezőbb feldolgozási körülményeket tesz lehetővé, mint a hagyományos fémek esetében. A jóval kisebb - a műanyagokéhoz hasonlítható - sűrűségű, de ugyanakkor az acél szilárdságával

vetekedő nanokristályos fémek a hadiiparban, az űr- és közlekedéstechnikában szintén nagy érdeklődésre tarthatnak számot. Az elektromos vezetés olyannyira lecsökkenhet, hogy nanokristályos szerkezettel rendelkezve a legjobban vezető fémek is szigetelő tulajdonságot mutathatnak: így pl. szintetizáltak már kovalens sajátosságú ezüstöt, amely természetesen nem mutat elektromos vezetést [2]. Itt is a méret játszik szerepet, ugyanis kis, kb. 2 nm-es részecskeátmérő esetén már olyan kicsi az atomszám, hogy a fémes kötést jellemző kollektív elektronfelhő nem tud kialakulni, csak akkor jöhet létre a fémes kötés, ha az atomszám 500 körüli. A nemesfém-nanorészecskék a katalízis és a hidrogéntárolás problémáinak megoldásában nyújthatnak segítséget.

A félvezető tulajdonságú nanorészecskék, hasonlóan a fémekhez, sokszínű hasznosítási lehetőséggel jellemezhetők. Itt a részecskeméret lecsökkentésének legfontosabb következménye a méretkvantálás jelenségének megjelenése, amely a részecskemérettel szabályozhatóvá teszi a nanokristályok fotoelektromos tulajdonságait. Így kítűnően felhasználhatók lineáris és nemlineáris optikai berendezésekben, a fotokatalízisben, lumineszcenciás jelenségek vizsgálatában. A hagyományos energiaforrások csökkenése miatt napjainkban fontos szerepe van a szinte korlátlanul rendelkezésre álló napfényenergia kémiai vagy elektromos energiává alakításának, melyre a félvezetőkkel álló napelemek alkalmasak [3-7].

A félvezető tulajdonságú nanorészecskék szerepe rohamosan növekszik az elektronikai iparban és a számítógépgyártásban folyó miniaturizálási versenyben is. A nanométeres méretű struktúrák alkalmazása a méretek mintegy ezredrészére való csökkentésével a tárolókapacitásokat és az áramkörök mennyiségét sokszorosára növelheti a készülékekben. Az ezen a területen folyó intenzív kutatások az ún. nanoelektronika megteremtését tűzték ki célul, amely a következő évtizedek során minden bizonnyal a mai mikroelektronika helyébe lép.

Mindezeken kívül a félvezető nanorészecskék alkalmasak környezetvédelmi célok megvalósítására is: a szennyvizek szerves komponensei ill. a vízben oldott szerves ionok katalitikus oxidációjának elősegítésére és ezáltal a szennyvíz megtisztítására, ill. talajok toxikus szennyező komponenseinek ártalmatlanítására [8-11]. A környezetvédelmi vonatkozású alkalmazás képezi a jelen értekezés tárgyát is.

A bevezetőben felsoroltak a teljesség igénye nélkül csupán tömör ismertetést kívántak adni az Olvasónak arról a valóban változatos és színes területről, amelyet a nanokristályos anyagok alkalmazása jelent, alátámasztva a mindennapi életre gyakorolt, a technológiák fejlődését szolgáló erőteljes hatásukat.

2. Célkitűzés

A különféle termelőtevékenységek során nagy mennyiségben jutnak természetes környezetünkbe az élő szervezeteket károsító toxikus, sokszor mutagén és teratogén hatással is rendelkező szennyezőanyagok. Ezek eltávolítása, ártalmatlanítása az élő környezet és egészségünk védelmében fontos feladat.

Munkám első céljának azt tekintetem, hogy az ilyen káros anyagok fotokémiai úton történő ártalmatlanítására (fotooxidációjára) a lehető legnagyobb hatásfokkal képes nanométeres szemcseméretű ZnO- és SnO₂-tartalmú félvezető oxidokat állítsak elő. Ehhez elsősorban az SZTE Kolloidkémiai Tanszékén kidolgozott kontrollált kolloidkémiai szintézis (CCS) nyújtott segítséget [12-16].

Munkám második célja az volt, hogy az alkalmazott szintéziseljárás önmagában is környezetbarát és gazdaságos módszer legyen, elkerülve a nanorészecskék preparálása során szokásos nagy mennyiségű szerves oldószer és felületaktív anyag használatát. Ennek érdekében elsősorban vizes közegű szintézismódszereket dolgoztam ki, stabilizálószerként természetes anyagokat, agyagásványokat használva, melyek maguk is nanoszerkezetű anyagoknak tekinthetők.

Harmadik fő céloknak azt tekintetem, hogy szerves modellmolekulák fotooxidációjának vizsgálatán keresztül feltárjam, hogy az egyes előállított félvezetőknek, mint katalizátoroknak a szerkezeti paraméterei hogyan befolyásolják a fotokatalitikus hatékonyságot. Így a katalitikus szempontból különösen fontos optimalizálás elvégezhető, a fotooxidációs hatások javítható.

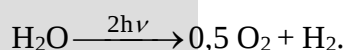
Negyedik célnak azt tűztük ki, hogy kidolgozzuk a preparált katalizátorok üzemi méretű alkalmazásához szükséges kísérleti körülményeket, így sor került ZnO-tartalmú nanofilmek preparálására, melyek áramlásos fotoreaktorban kerültek alkalmazásra. Ezek a kísérletek az előzőekkel együtt részét képezték a NATO *Science for Peace* tudományos program *Environmentally Friendly Photodestruction of Hydrocarbon Pollutants by Semiconductor Nanoparticles Incorporated into Clays* elnevezésű projektjének (NATO SfP 972652), melyet a Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszékén sikeresen valósítottunk meg az 1999-2002 években.

3. Elméleti áttekintés

Amikor 1915-ben W. Ostwald a kolloidkémiaiáról írt híres könyvének *Az elhanyagolt dimenziók világa* címet adta [17], ezzel is jelezte, hogy ez a terület természetes módon alkot önálló tudományágat a kémia területén belül. Ez a vélemény bizonyára helytálló, mivel a kolloidok fizikai és kémiai tulajdonságai nagymértékben függenek azok méretétől és alakjától, ez a két paraméter azonban csak másodlagos jelentőséggel bír a hagyományos kémia területén.

A kolloidkémia következő évtizedekben történt erőteljes fejlődése ellenére a nanométeres mérettartományban helyet foglaló, rendkívül kis mérettel rendelkező részecskék világa nem került az érdeklődés homlokterébe. Amint Ostwald állította, létezik egy mérettartomány, amelyben a kondenzált fázisú anyagok folytonos átmenetet képeznek a molekuláris struktúrák felé.

A kolloid félvezetőkkel való munka az 1970-es évek elején azzal a szándékkal kezdődött meg, hogy megvalósítsák a fotokatalitikus vízbontást [18]. Honda és munkatársai kísérletük során a víz fotolízisét valósították meg TiO₂ elektródán Pt referenselektrod mellett:



Azonban csupán az 1980-as években indultak intenzív kutatások a kémia és fizika területén, melyek a nanotechnológia alapjainak megteremtését tűzték ki célul. Különös érdeklődéssel fordultak azon tulajdonságok felé, amelyek nagy mértékben különböztek a makrokristályos anyagok megfelelő tulajdonságaitól. Ebben az időszakban jelennek meg az első tanulmányok a ZnO nanorészecskék előállításáról és tulajdonságairól [19,20,21], azonban az SnO₂ nanorészecskék szintézisééről még nincs fellelhető irodalom.

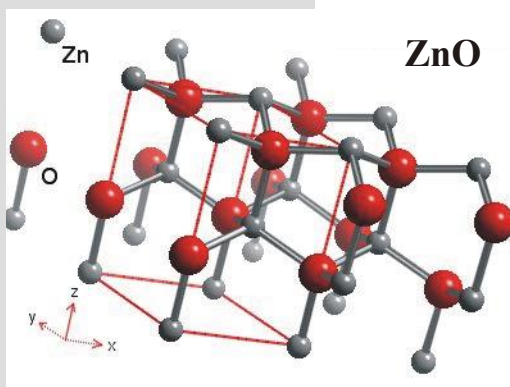
Az 1990-es években erősen fellendülő kutatások eredményeképpen ezen évek irodalmában már magas számban találhatók a ZnO nanorészecskékkel foglalkozó tanulmányok, és bár szerényebb mértékben, de az SnO₂ nanorészecskék szintézisére vonatkozó tanulmányok is megjelennek, így pl. előállítás gázfázisú kondenzációs eljárással [22], szol-gél eljárással [23], V/O mikroemulziók cseppjeiben [24] vagy agyagásványok interlamelláris terében [25].

A 2000-es években minden valószínűség szerint folytatódni fog az a tendencia, ami már az előző évtizedben is kibontakozni látszott: egyre nagyobb hangsúly helyeződik a ZnO, ill. az SnO₂ nanorészecskéket tartalmazó ultravékony filmek, a *nanofilmek* szintézisére, mivel a napcellák [26], a különböző gázszenzorok [27] és elektródok [28] felületén alkalmazva éppúgy széleskörű felhasználásra tarthatnak számot, mint a jelen munkában ismertetett fotokatalitikus alkalmazás területén.

3.1. A félvezető nanorészecskék jellemzői

Mielőtt a félvezető nanorészecskék fontos tulajdonságait részleteznénk, érdemes meghatározni, hogy voltaképpen mit is értünk félvezető tulajdonságú anyag alatt. A félvezetők olyan anyagok (pl. oxidok, szulfidok, szennyezett fémek) melyek vezetőképessége függ a hőmérséklettől, a nyomástól, a megvilágítástól, a külső terektől, és vezetőképességgel csak gerjesztett állapotban rendelkeznek [29], a szigetelő és a jól vezető anyagok között képeznek átmenetet. Általában azokat az anyagokat tekintjük félvezetőknek, amelyeknek fajlagos ellenállása $10^{-3} \Omega \text{ cm}^{-1}$ és $10^{10} \Omega \text{ cm}^{-1}$ közötti érték [30].

Mindkét vizsgált félvezető anyag előfordul a természetben is: a ZnO hexagonális *cinkit* (vöröscinkérc), az SnO_2 pedig a rutilrácsszerkezetű *kassziterit* (ónkő) formájában [31]. Rácsszerkezetüket az 1. és 2. ábra szemlélteti.



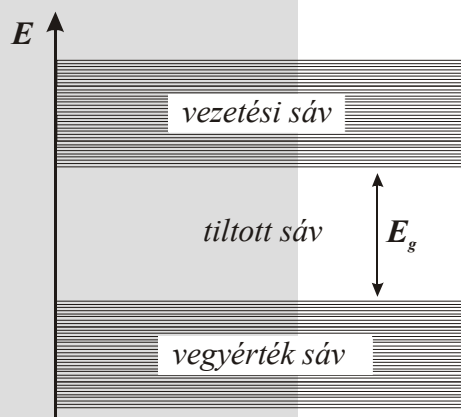
1. ábra: A cink-oxid hexagonális (wurtzit-típusú) rácsszerkezete



2. ábra: Az ón-dioxid ditetragonális-dipiramisos (rutiltípusú) rácsszerkezete

A kvantumkémia alapjain nyugvó *sávelemélet* bevezetése lehetővé tette a félvezetők legfontosabb fizikai tulajdonságainak értelmezését. Ennek lényege, hogy a Schrödinger-egyenlet

megoldásával meghatározhatók a félvezető kristály periodikus potenciálterében mozgó elektronjainak lehetséges állapotai, azok energiaspektruma. Ezek a lehetséges állapotok sávokba rendeződnek, és ezen lehetséges, megengedett sávokat tiltott sávok választják el egymástól (3. ábra).



3. ábra: Félvezető anyag elektronszerkezete a sávmélet alapján

A felső vezetési sávot a az alsó vegyértéksávtól az anyagra jellemző nagyságú ún. tiltott sáv választja el. Az elektronnak a tiltott sáv átugrásához szükséges E_g energiája tömbfázisú ZnO esetében 3,2 eV, SnO₂ esetében pedig 3,8 eV [32].

A ZnO és SnO₂ kristályok gyakran nem sztöchiometrikus összetétellel rendelkeznek, ami annak köszönhető, hogy a nagyméretű oxidionokból felépült rács hézagaiba épülnek be a kisméretű fémionok, és a rács akkor is stabilis, ha nincs minden üres hely betöltve. Ezeknek a hibahelyeknek a jelenléte biztosítja, hogy a rácsban elhelyezkedő feleslegben lévő oxidionok donorként leadhassák elektronjaikat a vezetési sávnak. Ekkor az elektronok biztosítják az áramvezetést, és a **n-típusú** félvezetőről beszélünk.

Ha valamilyen akceptor fogja be a vegyértéksávban található elektronokat és az áramvezetést a visszamaradt pozitív töltésű lyukak biztosítják, **p-típusú** félvezetőnek nevezzük az illető anyagot.

3.1.1. Optikai tulajdonságok

A félvezetők elnyelik a fényt egy bizonyos λ_g hullámhossz alatt, amely alapvető abszorpciós küszöbértékként értelmezhető, és a tiltott sáv energiájával fordítottan arányos [33]:

$$\lambda_g(\text{nm}) = \frac{1240}{E_g(\text{eV})}. \quad (1)$$

A félvezetőn belül a fényelnyelődés exponenciális törvényt követ:

$$I = I_0 \exp(-\alpha \cdot l), \quad (2)$$

ahol l a behatolási távolság, α (cm^{-1}) pedig a reciprok elnyelődési hossz. Az abszorpciós küszöbhez közel α értéke növekszik a fotonok energiájának növekedtével. Gyakran a következő formájú összefüggés adja meg az abszorpciós viselkedés leírását ebben a hullámhossz-tartományban:

$$\alpha h\nu = \text{konst.} \cdot (h\nu - E_g)^n, \quad (3)$$

ahol h a Planck-állandó, ν a fény frekvenciája, az n exponenciális tényező pedig az elektronátmenet minőségétől függő értéket vesz fel. Néhány esetben a (3) egyenlettel való eltérés figyelhető meg. Például CdS esetében a reciprok elnyelődési hossz a λ_g érték közelében exponenciális függést mutat a fotonok energiájától [34]:

$$\ln \alpha = \frac{\beta h\nu}{kT}. \quad (4)$$

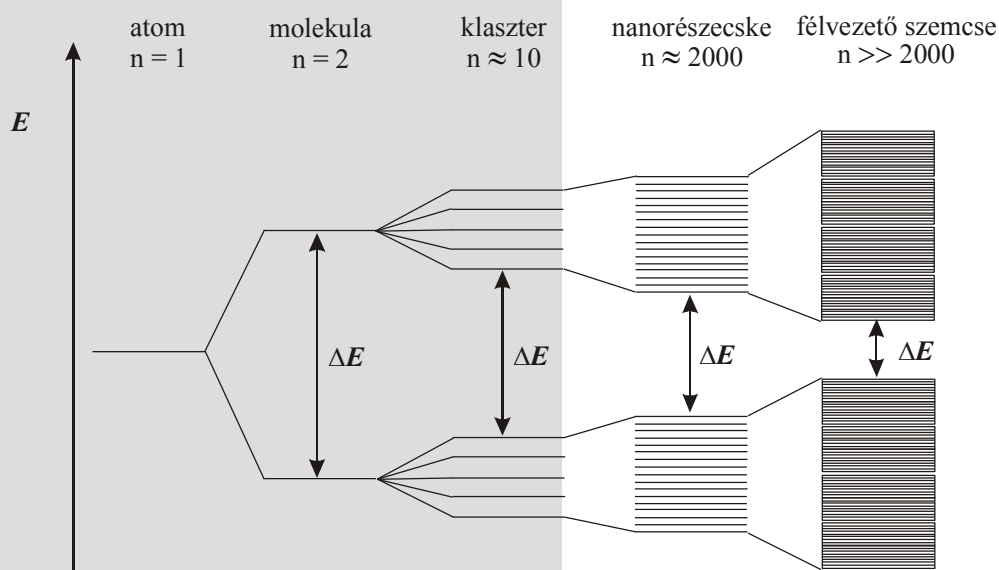
A β együttható értéke 2,1 a hexagonális kristályszerkezetű kolloid részecskékre, ami jelentősen kisebb α értékeket eredményez.

Oldatban a kolloid félvezető részecskék fényszórással és elnyeléssel egyaránt csökkentik a beeső fény intenzitását. Méretkvantálási effektus hiányában az extinkciós spektrumot a *Mie-elmélet* írja le [35]. Az elmélet gömbalakú részecske esetén leírja a elnyelési és szórási effektusokat. Néhány feltétel teljesülése esetén ez alkalmazható gömbalakú részecskék csoportjára is: a gömbök közötti távolság nagyobb kell, hogy legyen mint a hullámhossz, így a gömbök egymástól függetlenül szórják a fényt, valamint véletlen eloszlásnak kell teljesülnie. Ha ráadásul a részecskeméret sokkal kisebb, mint a fény hullámhossza ($d \ll \lambda$), a reciprok elnyelődési hossza a következő egyenlet érvényes:

$$\alpha = \frac{18\pi c V_p n_s^3 \varepsilon_2}{\lambda (\varepsilon_1 + n_s^2)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (5)$$

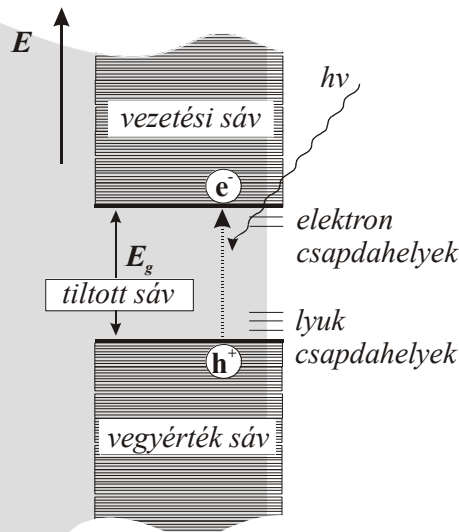
ahol $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, a részecske komplex dielektromos állandója, c a részecskék koncentrációja, V_p egy részecske térfogata, n_s a közeg törésmutatója, λ a beeső fény hullámhossza.

A félvezető anyag kristályainak méretét csökkentve, igen kis részecskeméretnél az ún. *méretkvantálási effektus* jelensége lép fel, amely a Mie-egyenlettel való eltérést eredményez és alapvető fontosságú szerepet játszik a félvezető nanorészecskék optikai tulajdonságainak értelmezésében. A méretkvantálási effektus egyrészt azt eredményezi, hogy a részecskeméret csökkenésével párhuzamosan az 3. ábrán feltüntetett energiasávok diszkrét, kvantált szintekre hasadnak fel [36], másrészt pedig a tiltott sáv E_g energiája fokozatosan növekszik (4. ábra), tehát részecskeméretfüggést mutat.



4. ábra: A félvezető anyagok elektronszerkezete a részecskét alkotó atomok számának függvényében

Amennyiben egy félvezető részecskét fénybesugárzás ér, egy fénykvantum $h\nu$ energiájának elnyelésével a vegyértéksávban lévő elektronok egyike gerjesztődhet és a vegyértéksávban egy pozitív töltésű lyukat (h^+) visszahagyva a vezetési sávba ugorhat. Ezzel megvalósul a töltések szeparációja (5. ábra).



5. ábra: Elektrongerjesztés félvezetőben fénybesugárzás hatására

A különböző sávok mellett a félvezetők csapdahelyeket is tartalmaznak az elektronok és a lyukak számára. Ezek különböző szennyeződések, diszlokációk vagy hibahelyek lehetnek. A csapdák gyakran a szemcsék felületén találhatók, a kristályszerkezet megzavart kötőerőinek eredményeképpen. A töltéshordozók a csapdahelyekről rekombinálódhatnak (sugárzást

kibocsájtva vagy anélkül) ill. átvándorolhatnak elektrondonorokra és akceptorokra. A rekombináció végbemehet a sávokból és az alább részletezett *exciton* állapotból is.

Az elektron és a lyuk szétválásuk után elektrosztatikus vonzóerőt gyakorolnak egymásra és egy kifelé semleges elektron-lyuk párt alkotnak, melyek egymáshoz kötve mozognak a kristályban, anélkül, hogy az elektromos vezetéshez hozzájárulnának. Ezt az állapotot *exciton*nak nevezzük.

A méretkvantálási effektus megjelenése akkor várható, ha az első *exciton Bohr-sugara* megegyezik vagy nagyobb mint a részecske sugara [32]. A Bohr-sugár az

$$r_B = \frac{h^2 \epsilon_0 \epsilon}{e^2 \pi m_{eff}} \quad (6)$$

egyenlettel írható fel, amelyből kitűnik, hogy az anyag dielektromos állandójától és a töltéshordozó m_{eff} effektív tömegétől függ. Például ZnO esetében $\epsilon = 3,7$ és $m_{eff} = 0,24 m_e$, ami 0,82 nm-es Bohr-sugarat eredményez [37]. Látható tehát, hogy a méretkvantálás feltételeit csak a nanométeres mérettartományban helyet foglaló részecskék képesek teljesíteni.

Ha az 5. ábrán látható módon a részecskeméretet csökkentjük, egyre növekszik a vezetési és a vegyértéksáv közötti távolság és ezáltal a tiltott sáv energiája. Ez azt eredményezi, hogy az elektron gerjesztéséhez egyre nagyobb energia szükséges, amelyet csak egyre kisebb hullámhosszal rendelkező fény képes biztosítani. A félvezető nanorészecskék tehát csak egy meghatározott λ_g értékkel megegyező vagy annál kisebb hullámhosszal rendelkező fénysugárzást képesek abszorbeálni. Az abszorpciós spektrumok kisebb hullámhosszak felé való eltolódásának jelenségét gyakran *blue shift* (kékeltolódás) néven emlegeti a szakirodalom. Mivel tehát λ_g értéke növekszik a csökkenő részecskemérettel, az felhasználható részecskeméret számítására. Brus szerint az első elektron-lyuk pár állapot létrehozásához szükséges gerjesztési energia az alábbi egyenlettel írható le [38]:

$$E_g = E_{g,bulk} + \frac{h^2}{2d_p^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{3.6e^2}{4\pi\epsilon d_p}, \quad (7)$$

ahol E_g a tiltott sáv energia, $E_{g,bulk}$ a tömbfázisú félvezetőre vonatkozó tiltott sáv energia, h a Planck-állandó, d_p a félvezető részecskék átmérője, m_e az elektron effektív tömege a félvezetőben, m_h a lyuk effektív tömege a félvezetőben, e az elektron töltése, ϵ pedig a félvezető dielektromos állandója. Mivel az E_g érték a (1) egyenlettel meghatározott módon áll kapcsolatban a kísérletileg meghatározható λ_g hullámhosszal, a számítást elvégezve és a kapott adatot a (8) egyenletbe behelyettesítve az adott rendszerre jellemző részecskemérethez juthatunk.

A részecskeátmérőre nézve másodfokú *Brus-egyenlet*ből (8) a következő módon fejezhető ki d_p értéke:

$$d_p = \frac{\frac{3,6 e^2}{4\pi\epsilon} - \sqrt{\left(\frac{3,6 e^2}{4\pi\epsilon}\right)^2 - 4(E_{g,bulk} - E_g) \cdot \frac{h^2}{2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)}}{2(E_{g,bulk} - E_g)}. \quad (8)$$

3.1.2. Elektromos tulajdonságok és töltésszeperáció

A félvezető tulajdonságú anyagok változatos elektromos tulajdonságokkal rendelkeznek, amelyek a gyakorlati felhasználás terén nélkülözhetetlenné teszik ezeket a vegyületeket.

A félvezetőkre általánosan jellemző *galvanomágneses* jelenségek eredményezik a *Hall-effektust*: mágneses térbe helyezett és elektromos árammal átjárt félvezetőben az áramra és a mágneses térre merőleges irányú feszültség lép fel. A *termoelektromos* jelenségek körébe tartozik a *Seebeck- és a Peltier effektus*. Az előbbi effektus akkor lép fel, ha a félvezető minta két végén lévő fémkontaktus különböző hőmérsékleten van, ekkor termoelektromos feszültség mérhető. A Peltier-effektus ennek a megfordítottja: áram hatására a fém-félvezető kontaktuson, az áram irányától függően hő keletkezik, illetve nyelődik el.

A félvezető sávsekezetére ad felvilágosítást a félvezető felület közelében a *fotoelektronemisszió*, amikor is belépő foton hatására elektron hagyja el a kristályt.

A félvezető kristályrácsának kölcsönhatása elektromágneses térrel közvetlenül *fotovezetést* eredményez, melynek mechanizmusa az 5. ábrán vázolt módon képzelhető el. Ha a kvantált elektromágneses tér $E = h\nu$ energiája nagyobb, mint a félvezető tiltott sáv szélessége, E_g , akkor a töltésszeperáció megvalósulhat és a vezetés megindulhat. Amennyiben $h\nu < E_g$ -nél, a fotovezetés akkor valósulhat meg, ha a tiltott sávban vannak olyan centrumok, amelyekből a fény elektronokat juttathat a vezetési sávba, vagy ahová elektronokat juttathat a vegyértéksávból.

Az általunk célul kitűzött fotokatalitikus alkalmazás fontos követelménye, hogy a töltések hatékony szeperációja valósuljon meg, az elektron és a lyuk rekombinációját megakadályozva. A félvezető és a folyadékközeg érintkezési felülete döntő szerepet játszik a fénysugárzás által kiváltott töltésszeperáció folyamatában. A kristály felületén jelenlévő lokális elektrosztatikus mező hatására szeperálódnak a fotonok által létrehozott elektron-lyuk párok. Az n-típusú tömbfázisú félvezetők esetében az elektrosztatikus mező iránya arra készteti a pozitív töltésű lyukakat, hogy a felszín felé vándoroljanak, ahol kémiai reakcióban vesznek részt, míg az elektronok visszavándorolva pl. elektródra kerülhetnek. A kolloidális félvezető kristályok esetében a töltések szeperációja diffúzióval valósul meg. A töltéshordozók az elektron-lyuk pár

képződése után vagy rekombinálnak, vagy a nanorészecske felületére diffundálnak, ahol kémiai reakciókban vesznek részt az arra alkalmas molekulákkal. Ha a véletlen bolyongás modelljét alkalmazzuk a töltéshordozók mozgásának jellemzésére, akkor a kolloid félvezető belsejéből a felületre jutáshoz szükséges átlagos időtartam a következő egyenlettel írható le:

$$\tau_D = \frac{r_0^2}{\pi^2 D}, \quad (9)$$

ahol D a töltéshordozó diffúzióállandója, r_0 a nanorészecske sugara. A kolloid félvezetőkre τ_D értéke tipikusan a néhány pikoszekundum nagyságrendjében van. Amennyiben a félvezető felületén a töltéshordozókat „fogyasztó” réteg van, ez az időtartam tovább csökkenhet. Azonban legalább 50 mV potenciálkülönbségnek kell fennállnia a részecske felülete és a belső része között ahhoz, hogy a migrációs folyamatok domináljanak a diffúzió ellenében.

A méretkvantálási effektust mutató néhány nanométeres nagyságú félvezető kristályokra azonban nem érvényes a véletlen bolyongás modellje. Itt ugyanis a töltéshordozók hullámfüggvénye kiterjed az egész nanorészecskére, így nem kell diffúziós folyamatokon keresztül menniük, hogy reakcióba léphessenek a felületen jelenlévő molekulákkal. Így ebben az esetben a töltésszeparációs folyamatok sokkal kevesebb időt igényelnek, mint a rekombináció, ezért ezek a részecskék alkalmasak lehetnek az 100 %-ot közelítő kvantumhatásfok elérésére is a fotoredoxfolyamatokban.

Nemcsak folyadékközegben, de különböző gázokban is figyelemre méltó tulajdonságokat mutatnak a vizsgálódás tárgyául választott anyagok. N-típusú félvezetőként a cink-oxid, de különösen az ón-dioxid érzékeny a redukáló tulajdonságú gázokra (CO , H_2 , O_2 , alkohol, szénhidrogének, stb.), ezért gázszenzorként is előszeretettel alkalmazzák. Nagy érzékenységgel mutatja kis az igen kis koncentrációban jelenlévő gázokat is [27]. Ebben az esetben a töltésszeparációt a felületen jelenlévő redukáló gázmolekulák segítik, mivel azok elektronokat juttatnak a vezetési sávba. Így a szenzoranyagok – melyek nagyon gyakran fém-oxid keverékeket tartalmazó kerámiák [33,35] – a vezetőképesség megváltozásán keresztül jelzik a redukáló gáz jelenlétét.

3.2. Cink-oxid nanorészecskék előállításának módszerei

A nanokristályos félvezetők szintézismódszerei éppolyan sokszínűek, mint például felhasználásuk vagy kémiai összetételük lehet. Néhány paraméter azonban mindig fontos szerepet játszik a szintézis eljárások során, amelyre különös figyelmet szokás fordítani. Az elsődleges cél mindig az adott alkalmazásnak leginkább megfelelő nanorészecskék szintézise. Ez

legtöbbször minél kisebb részecskemérettel rendelkező, monodiszperz kristályok előállítását követeli meg. Ennek megvalósításában a kolloidkémia eszközei különféle stabilizátorok alkalmazásával és a részecskenyövekedés kinetikájának szabályozásával sietnek segítségünkre. Amennyiben ez a kinetika ismert és kontrollálható, elvileg bármilyen, kívánt méretű és morfológiájú részecske előállítható. Ez a két paraméter pedig azért fontos, mert mint azt az előző fejezetben is láttuk, a méretkvantálási effektuson keresztül alapvetően befolyásolják a fotokémiai tulajdonságokat.

A nyolcvanas évek végén jelentek meg az első közlemények, amelyekben szerves aniont tartalmazó prekursor vegyületből, lúgos hidrolízissel állítottak elő cink-oxid nanorészecskéket. *Bahnemann* és *mtsai* cink-acetát felhasználásával szintetizálták a nanokristályokat vizes és szerves (2-propanol ill. acetonitril) közegben [20]. A hidrolízist 2-propanolban oldott nátrium-hidroxid segítségével hajtották végre, 65 °C-os hőmérsékleten. A spektrofotometriás vizsgálatok tanúsága szerint a hidrolízis a 2 órás reakcióidő alatt teljesen lejáródott. A transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint az eljárás termékeként monodiszperz méreteloszlású, de részlegesen aggregált állapotban lévő nanorészecskéket kaptak. A közlemény megjelenése után a *Bahnemann*-féle módszer egy időre a cink-oxid-nanorészecskék előállításának alapeljárássá vált, amint jelzi ezt a későbbi publikációkban való gyakori előfordulása is. *Yang* és *mtsai* pl. az ily módon preparált cink-oxid-nanorészecskéket grafit hordozóra vitték és a kapott kompozitanyag tulajdonságait vizsgálták [39]. *Haase* és *mtsai* szintén lúgos hidrolízissel, de szerves prekursor vegyületből – cink-perkloráttól – kiindulva és metanol közegben állítottak elő cink-oxid klasztereket. A kapott diszperzió csupán néhány napig volt stabilis, aminek alapján az aggregációs folyamatok nagyfokú szerepe valószínűsíthető [40]. *Spanhel* és *Anderson* szol-gél szintéziseljárása szintén klasszikus módszerré vált az idők folyamán [41]. A kutatók cink-acetát etanolos oldatának hidrolízisével állítottak elő eltérő stabilitású diszperziókat. Úgy találták, hogy a stabilitás és a részecskék morfológiája nagy mértékben függ az adagolt reagensek mennyiségeinek arányától. A kapott cink-oxid kristallitok átlagos átmérője a 3-6 nm-es mérettartományban mozgott.

Hoyer és *mtsai* az ezzel a módszerrel preparált cink-oxid nanorészecskéket arra használták, hogy „spin coating” technikával transzparens, nanokristályos cink-oxid filmeket hozzanak létre indium-ón-dioxid (ITO) réteggel borított üveglemez felületén [28,42]. A filmek spektroelektrokémiai vizsgálatai alapján a szerzők olyan modellt dolgoztak ki, amely a filmek optikai tulajdonságait és a töltéshordozók transzportját a filmen belül az egyéni részecskék elektronjainak viselkedésével magyarázza. *Meulenkamp* szintén spin coating technikával hozta

létre az elektrontranszport-folyamatok vizsgálata céljából előállított cink-oxid-nanofilmjeit [43]. Japán kutatók viszont fizikai módszerekkel hoztak létre cink-oxid-nanokristályokat tartalmazó réteges struktúrákat: *Kobayashi* és *mtsai* alacsony nyomású fémorganikus kémiai gőzdepozícióval (LPOMCVD-technikával) [44], *Sang* és *mtsai* pedig atomos rétegdepozíciót (ALD-technikát) alkalmazva [45] hozták létre az ultravékony rétegeket. Ausztrál és német kutatók a cink-oxid film növekedésének kezdeti fázisát vizsgálták, a film növesztésére pedig egyforrású kémiai gőzdepozíciós eljárást (SS-CVD módszert) alkalmaztak [46,47]. Más kísérletek során elektrodepozícióval valósították meg a cink-oxid vékonyrétegek egy lépéses előállítását cink-nitrát prekursor és vízzeloldható metalloftalocianin vegyület segítségével. A képződött filmben a kristallitok erőteljes felületi orientációt mutattak [48].

Nemcsak szférikus szimmetriával rendelkező cink-oxid nanorészecskék vagy réteges szerkezetű nanofilmek előállítása valósult már meg, hanem az egyéb morfológiával rendelkező nanoszerkezetek létrehozása terén is siker koronázta a kutatók törekvéseit. *Ogata* és *mtsai* pl. szálas-réteges szerkezetű hibrid szerves/szervetlen nanostruktúrákat szintetizáltak, ahol a szervetlen komponens cink-hidroxid, a szerves komponens pedig benzoil-klorid volt [49]. Cink-oxid nanorudakat [50-54], nanocsöveket [55,56] és nanoszalagokat [57] szintén sikeresen szintetizáltak már különböző fizikai-kémiai módszerek alkalmazásával. *Wang* és *mtsai* templátmentes módszerrel állítottak elő sorokba rendeződött cink-oxid nanokristályokból képződő „nanoszálakat”, amelyek átlagosan 100 nm vastagsággal és 1,2 μm hosszúsággal rendelkeztek [58]. Más kutatók arany nanorészecskékkel kombinált cink-oxid-nanoszálakat szintetizáltak cinkporból kiindulva, oxigén/argon atmoszférában, 900 °C-os hőmérsékleten [59]. Hasonló előállítási módszerrel hoztak létre „négy lábú” cink/cink-oxid nanorészecskéket. A szintézis során a nanorészecske középpontjából négy tűszerű nanokristály növekszik, amelyek szabad végei egy tetraéder csúcsainak megfelelő pozícióban helyezkednek el [60]. A vizsgálatok során úgy találták, hogy ezek a cink/cink-oxid nanostruktúrák különleges optikai tulajdonságokkal rendelkeznek: elnyelik az infravörös fényt 800 és 2500 nm között csaknem a teljes hullámhossztartományban.

Visszatérve a cink-oxid-nanorészecskék folyadékközegben történő előállítására, változatos módszereket dolgoztak ki a megfelelő méretű kristályok létrehozása érdekében, az aggregációs folyamatok megakadályozása céljából pedig gyakran alkalmaznak különféle stabilizálószerkeket. Így előállítottak cink-oxid-nanorészecskéket cinkkomplex [61] és cink-alkoxid bázisú folyamatban [62,63]; mikroemulziók folyadékcseppjeiben [64], reverz micellákban [65] és bór-nitrid nanokapszulákban [66,67]; szerves mátrixban [68]; oktántiol [69] poliol [70] és polimer

[71-75] stabilizátorok alkalmazásával. Ezen módszerek közös jellemzője, hogy kolloidkémiai eszközökkel valósítják meg a cink-oxid-nanorészecskék előállítását, méretének szabályozását és stabilizációját.

Számos példa található ugyanakkor a nanokristályos cink-oxid porminták fizikai módszerekkel történő előállítására is. *Tsuzuki* és *mtsai* pl. mechanokémiai eljárás és termikus dekompozíció alkalmazásával állították elő a nanorészecskéket cink-kloridot és nátrium-karbonátot, mint prekursor vegyületet, és nátrium-kloridot, mint szilárd hígító anyagot felhasználva [76]. A termikus eljárásokat viszonylagos egyszerűségük miatt mások is előszeretettel alkalmazzák a cink-oxid nanokristályok szintéziséhez: *Wu* és *mtsai* hibrid indukciós és lézerfűtéses (HILH) módszert alkalmaztak, és fémcinkből kiindulva, oxigénatmoszférában tüalaku cink-oxid nanokristályokat hoztak létre [77]. Francia kutatók négy prekursor vegyület termikus dekompozíciójával állítottak elő nanoszerkezetű cink-oxidot [78], a részecskék növekedését pedig röntgendiffrakciós vizsgálatokkal követték. Mások cink-oxid-szilika nanokompozitokat hoztak létre cink-implantált szilika 700 °C-os hőmérsékleten történő kezelésével [79]. Azonban a hőkezelésen kívül más fizikai módszerek is rendelkezésre állnak: *Pal* és *mtsai* pl. rádiófrekvenciás váltakozó porlasztással hoztak létre cink-oxid/germánium nanokompozitokat [80].

A cink-oxid tartalmú nanokompozitok kolloidkémiai úton történő szintézisére viszonylag szerény számú munka áll rendelkezésre a szakirodalomban. Ezeknek az anyagoknak az egyik példája lehet a már említett szálal-réteges szerkezetű hibrid szerves/szervetlen cink-oxid nanostruktúra [49], amely – hibrid anyagként – nanokompozitnak tekinthető. Gyakoribbak azonban azok a kutatások, ahol szervetlen/szervetlen típusú nanokompozitokat állítanak elő, azaz a cink-oxid partnere is valamilyen szervetlen anyag a nanokompozitban. *Meneau* és *mtsai* Y-zeolitba épített cink-oxid nanorészecskéket állítottak elő [81]. Az előállítást ioncserével kezdték, majd a cinkionokat tartalmazó zeolitot nátrium-hidroxid-oldattal kezelték és végül a kapott anyagot kalcinálták. A kalcinálás befejeztével a vizsgálatok 1-2 nm átmérőjű cink-oxid klaszterek jelenlétét mutatták ki. Olasz kutatók mezopórusos szilika impregnációjával állítottak elő ZnO/SiO₂ nanokompozitokat [82]. Akad azonban példa cink-oxidot tartalmazó önrendeződő kompozit nanoszerkezetek előállítására is: *Ali* és *mtsai* diblokk-kopolimerek segítségével hoztak létre cink-oxid-nanoklasztereket tartalmazó önrendeződő struktúrákat [83], míg *Yoshida* és *mtsai* az önrendeződést elektrodepozícióval kombinálva kompozit nanofilmeket preparáltak [48].

3.3. Ón-dioxid nanorészecskék előállításának módszerei

Az ón-dioxid nanorészecskék-előállításának alapelvei hasonlóak a cink-oxid esetében ismertetett elvekhez. A szakirodalomban nagy számban találhatók fizikai módszerekkel végrehajtott szintéziseljárások, azonban az utóbbi években a nedves és kolloidkémiai módszerek is fokozatosan egyre növekvő figyelmet nyernek.

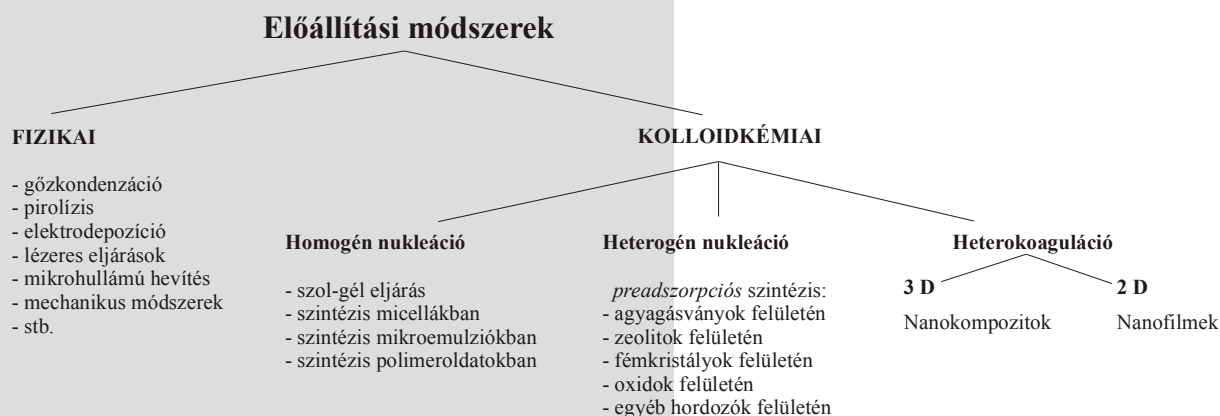
A változatos fizikai módszereket tekintve előfordul a részecskék mechanokémiai úton történő előállítása [84,85], a spray-lángpirolízis [86], az üvegfelületre történő lézeres precipitáció [87,88], a termikus oxidáció [89], valamint a mikrohullámú hőkezeléses eljárás is [90]. Mivel az ón-dioxidot leggyakrabban gázszenzorként alkalmazzák, nagy hangsúlyt kap a nanokristályos ón-dioxid rétegek előállítása.

A kolloidkémiai eszközöket alkalmazó módszerek között az egyik legfontosabb eljárás a szol-gél szintézis. Cabot és mtsai Pd, Pt és Au-adalékolt ón-dioxid-nanorészecskéket állítottak elő szol-gél eljárással és a kapott nanoszerkezetű anyagok érzékenységet vizsgálták szén-monoxid és metángáz esetében [91]. Yang és mtsai koprecipitációs módszerrel állítottak elő vanádium-adalékolt ón-dioxid-nanokristályokat, SnCl_4 és VCl_3 prekursorral alkalmazva. A kutatók azt találták, hogy a vanádium mennyiségének növelésével csökkenthető a nanokristályok átlagos mérete [92]. Feng és mtsai magas fajlagos felületű $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ kompozit xerogélt szintetizáltak, a vizsgálatok szerint az ón-dioxid nanorészecskék egyenletes eloszlást mutattak szilika háromdimenziós rendszerében. A nitrogénadszorpcióval meghatározott fajlagos felületek értékei a $383\text{--}516\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ tartományban mozogtak, amelyek a szenzoralkalmazás szempontjából már kedvezően magas adatoknak számítanak [93]. Spanyol és német kutatók szintén szol-gél módszerrel állítottak elő nemesfémekkel adalékolt ón-dioxid-nanokristályokat [94,95].

A kolloidkémiai szintéziseljárások másik jelentős csoportja az ón-dioxid nanorészecskék szintézisének területén, amikor valamilyen felületaktív/stabilizátor anyag közreműködésével hozzák létre a kisméretű kristályokat. Ilyen módon pl. preparáltak sztearinsavval stabilizált ón-dioxid klasztereket [96], arachidonsavval és ón-dioxid-nanorészecskékkel képzett Langmuir-Blodgett kompozit nanofilmeket S/L határfelületen [97], ón-dioxid nanoklasztereket V/O típusú mikroemulziókban [98] és multirétegeket tenzidekkel stabilizált SnO_2 -nanokristályokat alkalmazva [99]. Wang és mtsai kationos tenzidekkel stabilizált ón-dioxid nanorészecskéket szintetizáltak cink-klorid prekursorból kiindulva, az átlagos részecskeátmérő a $18\text{--}55\text{ nm}$ -es mérettartományban mozgott [100]. A felületaktív anyagokat alkalmazó szintézismódszerek előnye, hogy hatékonyan képesek megvalósítani az előállított nanorészecskék méretstabilizációját, azonban hátrányuk, hogy a tenzidek alkalmazása megnöveli az előállítás

költségeit, ill. a katalitikus alkalmazás szempontjából szintén kedvezőtlen vonásuk, hogy a felületen adszorbeálódott szerves stabilizátormolekulák blokkolhatják az aktív felületi helyeket.

Az eddig összefoglalt szintézismódszerek alapján már vállalkozhatunk arra, hogy felvázoljuk a nanoméretű félvezető részecskék előállítására szolgáló főbb elvi és gyakorlati lehetőségeket:



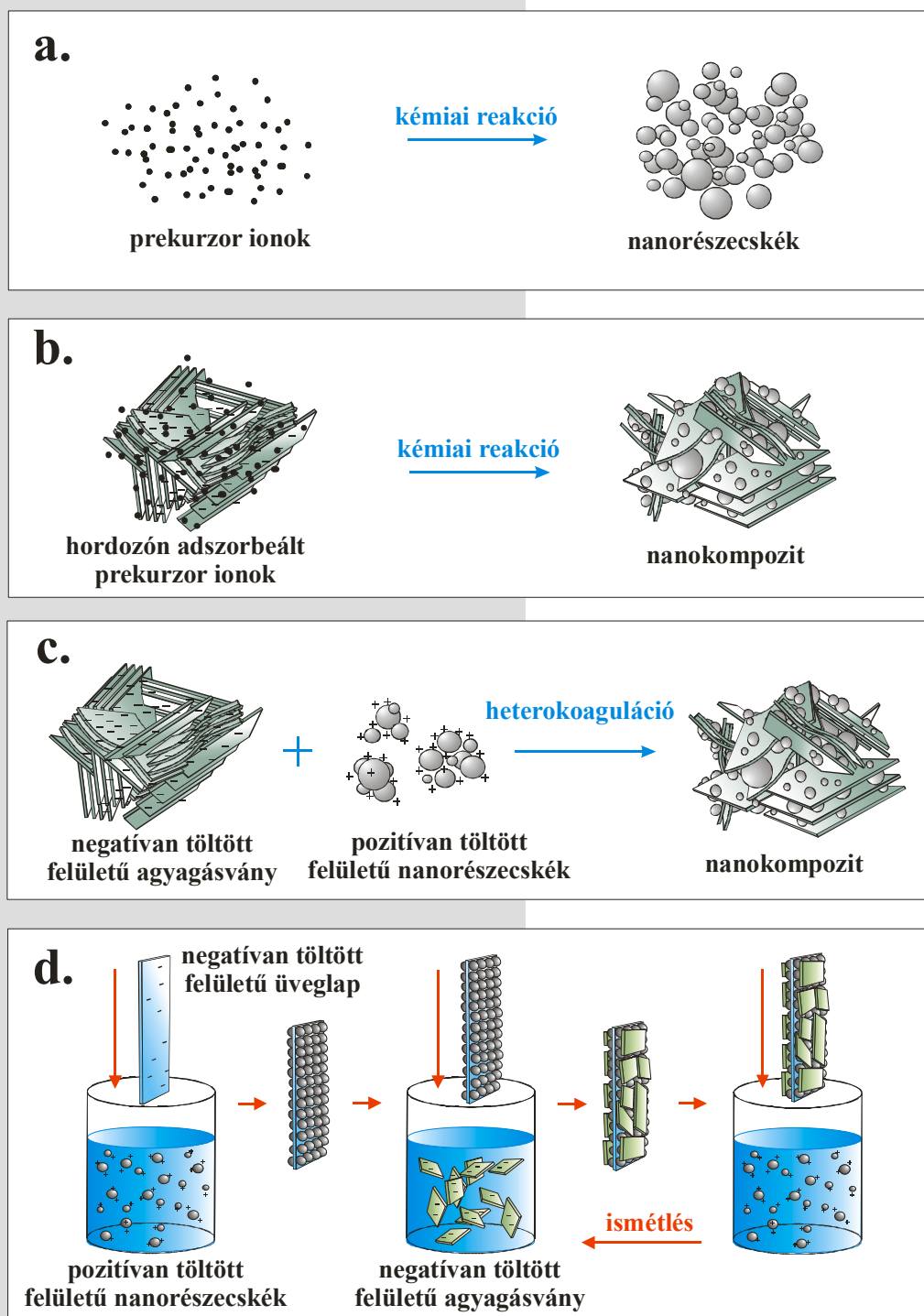
6. ábra: A félvezető nanorészecskék előállítására szolgáló lehetőségek csoportosítása

A kolloidkémiai eszközök közül a *homogén nukleációs* módszer esetében a gócképződés folyadékközegben indul meg a nanokristályok növekedése kezdetén (7. a. ábra). A kristályok méretét és számát a koncentrációviszonyokkal ill. az adagolt stabilizálószerekkel szabályozzák. Amennyiben nincs jelen hozzáadott stabilizátor, úgy a részecskéket körülvevő elektromos kettősréteg szintén betöltheti ugyanezt a szerepet.

A heterogén nukleáció és a heterokoagulációs eljárás nanokompozitok előállítására szolgál. A *heterogén nukleáció* esetében valamilyen hordozó, pl. rétegszilikát felületén indul meg a gócképződési folyamat és a nanorészecskék S/L határfelületen növekednek. Mivel itt a prekursorzt előzetesen adszorbeáltatni kell a felületen, az eljárásra illik a *preadszorpciós szintézis* elnevezés is (7. b. ábra).

A kolloidkémiai módszerek harmadik csoportja, a *heterokoaguláció* esetében már előzetesen (homogén nukleációval) létrehozott nanorészecskéket hozunk a hordozó felületével kölcsönhatásba (7. c. ábra). Ennek az szintéziselvnek a félvezető nanorészecske/rétegszilikát nanokompozitok előállítása terén történt eddigi alkalmazásáról nincs fellelhető szakirodalom. A módszer lényege, hogy ellentétesen töltött felületű komponenseket hozunk egymással kölcsönhatásba, így a közöttük fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás nyomán spontán folyamatban alakul ki a félvezető-rétegszilikát nanokompozitokra jellemző interkalációs struktúra. Arra viszont már akad példa, amikor mindezt 2 dimenzióban játszatják le egy szilárd hordozó (pl. üveglap) felületén. Ekkor az ún. „self assembly” vagy önrendeződő módszerrel

történő *filmdepozíció*ról beszélünk (7. d. ábra), amikor szintén elektrosztatikus kölcsönhatások segítségével többrétegű kompozit nanofilmek képezhetők a szilárd szubsztrát felületén.



7. ábra: Félvezető nanorészecskék és nanokompozitok preparálásának módszerei: (a) homogén nukleáció, (b) heterogén nukleáció, (c) 3D heterokoaguláció, (d) 2D heterokoaguláció vagy filmdepozíció, „self assembly” módszerrel

Csupán a részecskék képződésének szempontjából tekintve – a heterogén nukleáció kivételével – mindegyik esetben szilárd felület hiányában, folyadékfázisban képződnek a nanokrisztallitok. A heterogén nukleáció ilyen módon annyiban kivételes módszernek tekinthető, hogy ebben az esetben egy S/L határfelületen indul meg a nanorészecskék képződése, így a félvezető klaszterek a hordozó és a stabilizátor szerepét egyaránt betöltő agyagásvány felületén *in situ* jönnek létre.

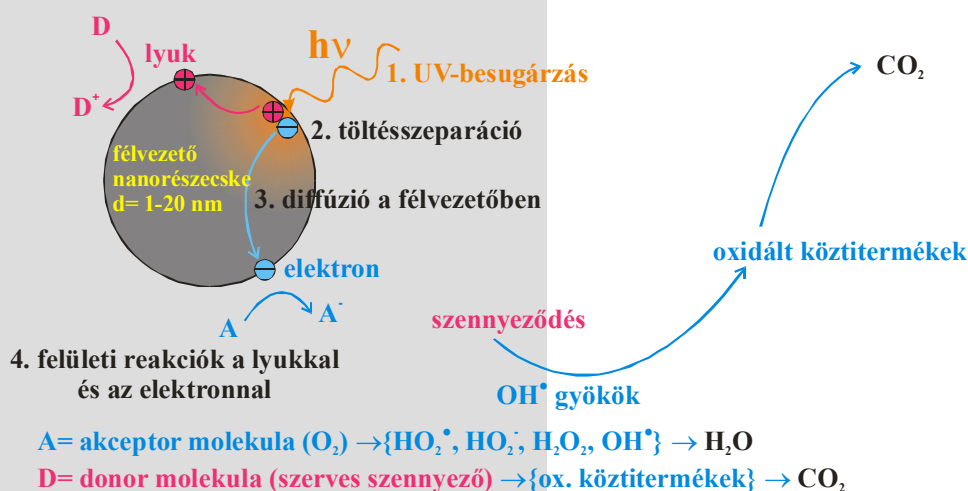
3.4. Heterogén fotokatalízis

A természetben lejátszódó fotokémiai folyamatok jelentős része nem homogén (gáz vagy folyadék) hanem heterogén vagy mikroheterogén rendszerekben játszódik le. A napenergia természetes hasznosítása – vagyis a fotoszintézis – a heterogén fotokatalízis legkézenfekvőbb példája.

A szilárd és folyadék fázisból álló rendszerekben lejátszódó fotokémiai reakciókra már régen felfigyeltek. Becquerel 1839-ben azt tapasztalta, hogy ha napfénnel világít meg egy elektrolitba merülő (és ellenelektróddal összekapcsolt) ezüst-klorid elektródot, akkor elektromos áram mérhető [101]. A megfigyelt jelenségre azonban egészen 1955-ig nem tudtak pontos magyarázatot adni, a heterogén fotoreakciók hasznosítását pedig az utóbbi 2-3 évtizedben alapozták meg. A folyadékfázis molekuláinak szilárd félvezető részecskék jelenlétében fény hatására lejátszódó reakcióit gyakran *heterogén fotokatalízisnek*, vagy félvezető fotokatalízisnek nevezik. A heterogén fotokatalízis területe iránti érdeklődés intenzív és növekvő, ezt jelzi az a tény is, hogy több mint 2000 publikáció jelent meg ebben a témában 1981 óta [102]. Az elmúlt közel harminc év kutatásai azt mutatják, hogy a félvezető anyagok megfelelő körülmények között mind a napenergia kémiai energiává alakításában, mind pedig a mérgező szerves mikroszennyezők eltávolításában hatékonyan hasznosíthatók. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások között sorra jelentek meg a szakirodalomban a megvilágított félvezetőket alkalmazó víztisztítási eljárások. A tudományterülethez kapcsolódóan ma már magyar nyelvű szakirodalmat is találhatunk [103,104].

A heterogén fotokatalízis kulcsa az 5. ábrán bemutatott folyamat, amelynek során egy félvezető nanorészecskét fénybesugárzás ér. Amennyiben a fénykvantum energiája nagyobb, mint a tiltott sáv energiája, úgy a fénykvantum elnyelődik és a vegyértéksávban lévő elektronok egyike gerjesztődik. A többleten energiával rendelkező elektron – a vegyértéksávban egy pozitív töltésű lyukat visszahagyva – a vezetési sávba ugorhat, ezzel megvalósítva a töltések

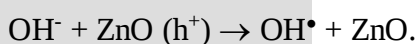
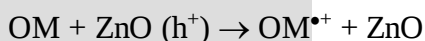
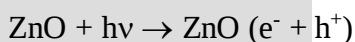
szeparációját. A töltéshordozók a nanorészecske felületére vándorolnak és tulajdonképpen ekkor kezdődik meg maga a fotokatalitikus reakció (8. ábra).



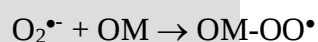
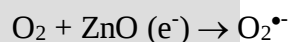
8. ábra: A heterogén fotooxidáció mechanizmusa

A felületen elhelyezkedő pozitív töltésű lyukak képesek közvetlenül reakcióba lépni a szerves szennyező anyaggal, amely molekulái az elektrondonor szerepét töltik be a folyamatban, míg a szerves vegyület pedig oxidálódik. A felületi szabad elektronok kölcsönhatásba lépnek a közelben elhelyezkedő akceptor molekulákkal (amelyek tipikusan oxigénmolekulák) és hidroxilgyököket képeznek. A gyökök a szerves szennyező molekulákat megtámadva azoktól elektront vesznek fel, és ideális esetben szén-dioxidig oxidálják őket. Maguk a gyökök vagy a fotoredoxifolyamat során, vagy pedig rekombinációs folyamatban vízmolekulákká alakulnak.

A hidroxilgyökök igen reaktív, extrém erősségű, nem szelektív oxidálószer, amelyek sok szerves vegyület teljes vagy részleges oxidációjához vezetnek. Villaseñor és mtsai a következő reakciómechanizmust javasolják a ZnO-katalizált fotooxidáció esetében (OM = organic matter, szerves anyag) [105]:



Hidaka és mtsai elektronspin-rezonancia (ESR) vizsgálatokat alkalmazva kimutatták, hogy a vezetési sávban lévő elektronok a katalizátor felszínén képesek a molekuláris oxigén szuperoxid-anionná történő redukciójára. Ez a gyök szerves gyökfogók jelenlétében szerves peroxidokat vagy hidrogén-peroxidot hozhat létre [106]:



Maurino és *mtsai* atrazin fotooxidációjára alkalmaztak cink-oxid katalizátort, és a kapott bontási görbét több egyéb félvezető (TiO_2 , WO_3 , SnO_2 , Fe_2O_3) bontási adataival összevetve úgy találták, hogy a cink-oxid a titán-dioxid után a második leghatékonyabb fotokatalizátor ebben a folyamatban [107]. Orosz kutatók cink-oxid és titán dioxid filmek hatékonyságát vetették össze szalicilsav tesztmolekula lebontása során, miközben folyamatosan (elektronbefogó tulajdonságú) dinitrogén-oxidot buborékoltattak keresztül a szerves anyagot tartalmazó oldaton. A mérési eredmények azt mutatták, hogy a besugárzott titán-dioxid felületen nem játszódtott le fotooxidáció, a cink-oxid felület esetében viszont igen. A vizsgálatok kiderítették, hogy mindez annak köszönhető, hogy a dinitrogén-oxid molekuláris nitrogénre és oxigénre bomlik a cink-oxid jelenlétében, és a képződő oxigén segítségével indul el az oxidációs folyamat [108].

Chilei kutatók a faanyagok ipari feldolgozása során keletkező sötét színű szennyvíz tisztítására alkalmaztak cink-oxid fotokatalizátort és ultraibolya sugárzást. A kísérleti adatok alapján kiderült, hogy a szerves anyag fotomineralizációja kinetikailag elsőrendű folyamat, és az oxigénnyomás függvénye. Gyors színtelenedést tapasztaltak a polifenolokat tartalmazó oldat kezelésének első perceiben, azonban az ezüsttel adalékolt cink-oxid katalizátor alkalmazása során alig tapasztaltak bomlást [109]. Mások a cink-oxidot furfuril-alkohol [110], diklór-benzol [111], cianidok [112], xilidin [113], uracil [114] és különböző aromás származékok [115] fotooxidációs reakcióinak katalizálásra is alkalmazták.

Az ón-dioxid, ill. az interkalációs nanokompozit anyagok alkalmazására a fotooxidáció katalízisének területén csupán elenyésző számú közlemény található. A katalitikus aktivitás növelésére pl. $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ csatolt rendszert alkalmaztak *Vinodgopal* és *mtsai* [116], előidézve a két félvezető szinergizmusát. A félvezető/rétegszilikát nanokompozitok felhasználására elsősorban a titán-dioxiddal interkalált agyagásványok esetében van példa [117,118], azonban használtak már pl. uranil-tartalmú szmektiteteket is alkoholok és ketonok fotooxidációjára [119]. A félvezető nanorészecskékkel pillérezett agyagásványok legfőbb előnye a fotokatalitikus alkalmazás során, hogy magas fajlagos felülettel és pórustérfogattal rendelkezhetnek. Ezek a tulajdonságok megkönnyítik, hogy a lebontandó szerves vegyületek elérjék, majd elhagyják a felületi aktív helyeket, emiatt magasabb fotooxidációs hatékonyság várható, mint a nem interkalált nanorészecskék, vagy a félvezetőt egyáltalán nem tartalmazó agyagásványok esetében.

4. Kísérleti rész

4.1. Kísérleti anyagok

Kísérleteim során Zn(II) prekursor vegyületként cink(II)-kloridot (Reanal, puriss.), cink(II)-acetát-dihidrátot (Fluka, purum) és cink(II)-ciklohexánbutirátot (Aldrich) használtam. Az Sn(IV)-ionok forrása minden esetben ón-tetraklorid pentahidrát volt (Riedel-de Haën, extra pure). Reakcióközeg gyanánt nagy tisztaságú vizet (Millipore Co., 18 MΩ cm) és dimetil-szulfoxidot (Carlo Erba, spectr. grade) alkalmaztam. A kémhatás szabályozásához sósavat (Reanal, pro anal.) és nátrium-hidroxid-oldatot (Reanal, puriss.) választottam. Agyagásványok közül nátrium-montmorillonitot ($d < 2 \mu\text{m}$, Süd-Chemie, Németország) és dimetil-szulfoxiddal dezaggregált nátrium-kaolinitet ($d < 2 \mu\text{m}$, Zettlitz, Németország), valamint szintetikus nátrium-hektoritot (Optigel®SH, Süd-Chemie, Németország) használtam. A montmorillonitot és kaolinitet a $2 \mu\text{m}$ -nél nagyobb átmérővel rendelkező részecskék eltávolítása céljából szedimentációs eljárással tisztítottuk, a szintetikus hektorit további tisztítás nélkül került felhasználásra.

A dezaggregált nátrium-kaolinit a következő eljárással készült: 50 g kaolinitet kevertem el 200 ml dimetil-szulfoxidban. A koncentrált szuszpenziót 2 napig 65 °C-os hőmérsékleten melegítettem, majd ötször metil-alkohollal mostam. Centrifugálás után (15 perc, 4000 min^{-1}) az üledéket 60 °C-on szárítottam.

A fotooxidációs kísérletek során szalicilsav (Reanal, puriss.) és β -naftol (Fluka, puriss. p.a.) tesztmolekulákat alkalmaztam.

4.2. Vizsgálati módszerek

4.2.1. Kémiai analízis a minták félvezetőtartalmának meghatározására

Az cink-oxid-agyagásvány nanokompozitok cinktartalmát savas feltárás után a Zn^{2+} -ionok komplexometriás titrálásával határoztuk meg. A Zn^{2+} -ionok széles pH-tartományban ($\text{pH} = 4\text{--}12$) közvetlenül is titrálhatók, a végpont jelzésére több indikátor (pl. metiltimolkék, eriokrómfekete T, xilenolnarancs, stb.) is alkalmas [120]. Az analízishez a következő anyagokat használtam: $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA-mérőoldat, metiltimolkék indikátor és 100 g dm^{-3} hexametilén-tetramin-oldat. A kb. $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú, gyengén savas meghatározandó oldat 10 ml-éhez metiltimolkék indikátort és 5 ml hexametilén-tetramin-oldatot adtam. A kékes-lila színű oldatot állandó sárga színig titráltam. 1 ml $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ koncentrációjú EDTA-mérőoldat 0,0211 mmol, ill. 1,379 mg Zn^{2+} -iont mér. A kalibrációs egyenest ismert koncentrációjú ZnCl_2 -oldatok

titrálásával nyertem, melynek egyenlete: $C_{EDTA} = 0,9481 \cdot C_{Zn(II)}$, ahol C_{EDTA} és $C_{Zn(II)}$ dimenzióját mmol dm⁻³-ben adjuk meg.

Az ón-dioxid-tartalmú nanokompozitok feltárását szilárd nátrium-hidroxiddal történő ömlesztéssel oldottuk meg 500 °C hőmérsékleten [121].

Egy fényesre csiszolt nikkeltégelybe 4 g (hordozós mintáknál 6 g) nátrium-hidroxid pasztillát mértünk és Bunsen-lángon a vízgőzfejlődés megszűnéséig olvadt állapotban tartottuk, majd sötétvörös izzáson kihevítettük. A meleg olvadékra mérőcsőből 0,1-0,2 g előzetesen elporított mintát szórtunk és a mérőcső tömegét visszamértük. Ezután a tégelyt befedve, a mintát ismét kihevítettük. A kihűlt tégelyt és fedelét egy 250 ml-es főzőpohárban 150 ml desztillált vízzel kb. 80 °C-on melegítettük. Néhány perc múlva az edényeket eltávolítottuk az oldatból, előtte néhányszor még leöblítve azokat. A főzőpohár tartalmát ezután egy 500 ml térfogatú mérőlombikba töltöttük és óvatosan, kis részletekben 30 ml tömény kénsavat adtunk hozzá, mire az oldat teljesen kitisztult.

Az Sn⁴⁺ a fenil-fluoronnal (2,6,7-fenil-9-izoxanton-6) savas közegben narancsvörös színű komplexet képez ($\lambda_{max} = 510$ nm), amely polimer és csak védőkolloiddal (pl. gumiarábikummal) tartható a fotometriás meghatározásra alkalmas állapotban [122,123]. A törzsoldat részletéhez - melynek óntartalma nem több, mint 50 µg - 1 ml 3 % H₂O₂, 2 ml gumiarábikum, 5 ml fenil-fluoron és 4 ml nátrium-citrát oldatot adtunk, majd a térfogatot kiegészítettük 0,5 mol dm⁻³ kénsavval kb. 40 ml-re. Miután elkevertük a reagenseket, az oldat pH értékét NaOH oldattal 1,1-re állítottuk. A végtérfogat 50,0 ml. 2 óra elteltével (a teljes színiaalakulás ideje), 510 nm-en mérjük az oldat fényelnyelését. A kalibrációs egyenes az $abszorbancia = 0,635 \cdot C_{Sn(IV)}$ egyenlettel jellemezhető, ahol $C_{Sn(IV)}$ mértékegysége mg dm⁻³-ben értendő. A kalibrációs egyenes segítségével határoztuk meg az Aldrich gyártmányú SnO₂ és az ismeretlen összetételű saját gyártmányú nanokompozitok ón-dioxid tartalmát. A referencia minta ón-dioxid tartalma a vizsgálat alapján 99,9%.

4.2.2. Röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálatok

Az agyagásványok és az interkalációs struktúrák bázislaptávolságát nagyszögű röntgendiffrakciós berendezéssel mértem. A mérések Philips PW 1820-as diffraktométerrel történtek, CuK α -sugárzást ($\lambda = 0,154$ nm) használva 40 kV feszültség és 35 mA áramerősség mellett az $1^\circ \leq 2\Theta \leq 15^\circ$ $2\Theta^\circ$ tartományban. A d_L bázislaptávolságokat az első Bragg-reflexióból számítottuk PW 1877 automata pordiffrakciós szoftver segítségével. A d_L értékek meghatározásának pontossága $\pm 0,01$ nm.

4.2.3. N₂-gázadszorpciós mérések

A minták N₂-adszorpciós kapacitásának, fajlagos felületének és porozitásának meghatározása Gemini 2735 (Micromeritics) automata szorptométer segítségével történt 77,4±0,5 K hőmérsékleten. A mérések előtt a mintákat vákuumban 393 K hőmérsékleten 2 óráig előkezeltük. A lépésenkénti (kumulatív) mérések a Gemini szoftver által irányítva, scan üzemmódban történtek.

4.2.4. Termoanalitikai (DTA-TG) vizsgálatok

A derivatográfias termoanalitikai vizsgálatok során dinamikus üzemmódban mértük a minták hőmérsékletét (T), súlyváltozását (TG) és a hőtartalom-változást (DTA) a 25°C-1000°C hőmérséklet-tartományban. A méréseket MOM Derivatograph Q-1500 D típusú készülékkel végeztük levegő-atmoszférában, 5°C/perc fűtési sebességet alkalmazva. A 100 mg tömegű mintákat kerámia-mérőedénybe helyeztük, referencia-anyagként α -Al₂O₃-ot választottunk. A mérési eredményeket számítógépes program segítségével értékeltük.

4.2.5. Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) vizsgálatok

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a 100 kV-os gyorsítófeszültségű CM-10 Philips típusú elektronmikroszkóppal végeztem az SZTE Orvostudományi Kara, Anatómia és Patológiai Tanszéke Elektronmikroszkópos Laboratóriumában. A mintákat etanolban diszpergáltam (0,01 m/v%) és ebből a híg diszperzióból cseppentettem a *Formvar* réteggel bevont, 2 mm átmérőjű mintatartóra. A mikroszkóp maximális felbontása kb. 0,2 nm. A mintákról készített fényképeket digitális képekké alakítottuk. Tipikusan 50-50 részecske méretanalízisét végeztem el az UTHSCSA Image Tool program segítségével, meghatároztam a minták átlagos részecskeátmérőjét és a részecskeméreteloszlási függvényeket.

A dimetil-szulfoxidos közegben előállított cink-oxid részecskék nagyfelbontású elektronmikroszkópos vizsgálatát is elvégeztük (HR-TEM, JEOL 4000 Ex, 200 kV; *UNAM Department of Inorganic Chemistry, Mexico City, Mexico*). Az amorf szénnel bevont gridre felcseppentett cink-oxid szol dimetil-szulfoxid-tartalma a készülék vákuum-terében párolgott el.

4.2.6. Atomerő-mikroszkópos (AFM) vizsgálatok

A filmmintákról NanoScopeIII Multimode Atomic Force Microscope (Veeco GmbH) segítségével, kis szkennel (x, y: 12 μm ; z: 3 μm) használatával nyertünk topografikus információkat. A tapping üzemmódban készült képeket egy szilíciumtű segítségével szkenneltük (a kantilever hossza 125 μm volt, az RTESP tűk a Veeco GmbH gyártmányai). A kapott képeket a műszer számítógépes programjával értékeltük.

4.2.7. UV-VIS abszorpció és emissziós spektrofotometria

A vizes közegben előállított szolok abszorpció jellemzésére az Uvikon 930-as típusú kétfényutas spektrofotométert használtam. A cink-ciklohexánbutirát dimetil-szulfidos közegű hidrolízisét a CHEM2000-UV-VIS (Ocean Optics, USA) optikai szál, diódasoros spektrofotométerrel követtem. A dimetil-szulfidos közegben keletkezett részecskék fluoreszcenciás tulajdonságait SPEX FluoroMax (USA) típusú spektrofluorométerrel vizsgáltam.

4.2.8. Mössbauer-spektroszkópia

Az ón-dioxid-nanokristályok lokális tulajdonságainak jellemzése céljából ^{119}Sn -Mössbauer-spektroszkópiai méréseket végeztünk az ELTE Magkémiai Tanszékén. A mérések transzmissziós geometriában, 3×10^8 Bq aktivitású $^{119}\text{Sn}(\text{CaSnO}_3)$ forrás alkalmazásával történtek. A vizsgált minták mindegyikéről 78 K, 173 K és 290 K hőmérsékleteken vettünk fel Mössbauer-spektrumot. A szobahőmérséklet alatti méréseket egy Leybold-típusú, hőmérsékletszabályzóval ellátott kriosztátban végeztük. A ^{119}Sn -izomereltolódás értékeket a CaSnO_3 forráshoz képest adtuk meg.

4.2.9. Titrációs mikroklorimetria

Az ikerdetektoros Thermal Activity Monitor (TAM 2277) kaloriméter segítségével adszorpció vizsgálatokat hajtottunk végre. A műszer referenciacellájába 2 ml vizet, mérőcellájába pedig 2 g vizes katalizátor szuszpenziót töltöttünk, melynek tömegét analitikai mérlegen mértük meg. Speciális szuszpenziós keverővel felszerelt mérőcella biztosította, hogy a meghatározás során a részecskék ne ülepedjenek ki. A cella igen nagy pontossággal termosztált, méréseinket 25,00 °C-on végeztük. A referenciacellába töltött vizet és a mérőcellába töltött szuszpenziót állandó keverés mellett tipikusan 25×100 μl szubsztrát törzsoldattal titráltuk. A titrást egy automata, Lund típusú mikrotitrátorral, tipikusan 60 perces időintervallumokban

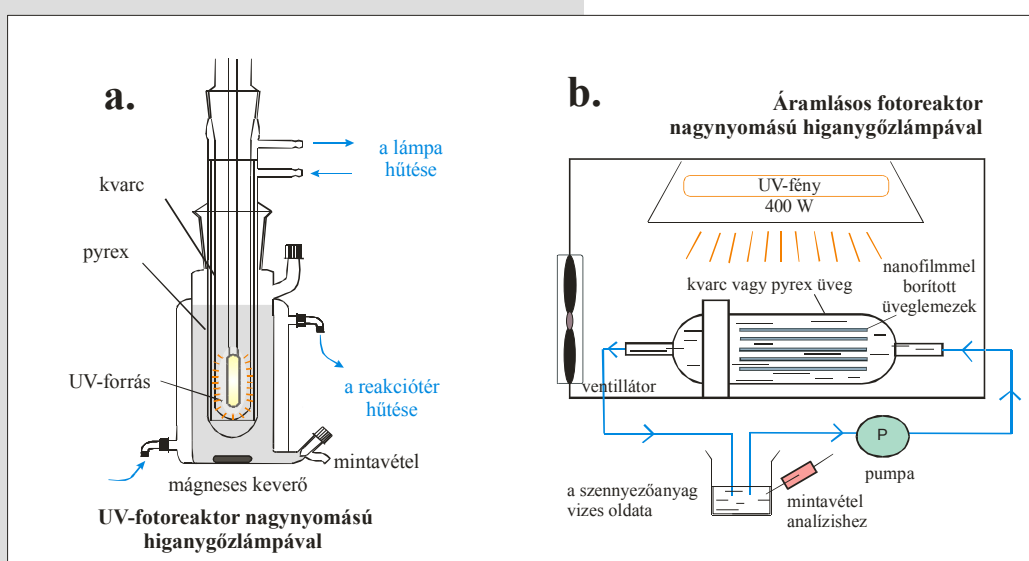
végeztük. A mérések vezérlése és az eredmények (a kalorimetriás csúcsok) kiértékelése a DiGiTAM 4.1 szoftverrel történt.

4.2.10. Áramlási potenciál vizsgálatok

A vizes diszperziókban lévő részecskék töltését, illetve áramlási potenciálját Műtek PCD 02-es töltésmeghatározó detektorral mértem meg. A hengeres teflonedényben periodikusan, 4 Hz frekvenciával függőleges irányban mozgatott teflonoszlop a diszperziók részecskéit állandó, változó irányú mozgásban tartja. A részecskék körüli elektromos kettősréteg lenyírásából adódóan a töltésállapotra jellemző és a készülék mérőcellájának geometriai adataitól függő potenciálkülönbség (áramlási potenciál) mérhető a tefloncső falába ágyazott aranyelektrodokon. A méréstechnika a diszperziókban lévő részecskék töltéselőjelének megállapítására ill. a töltések fajlagos értékének meghatározására alkalmas.

4.2.11. Fotoreaktorok

A nanoszerkezetű porkatalizátorok fotooxidációs hatékonyságának vizsgálatához merülőlámpás, termosztálható ($25,0 \pm 0,1$ °C) reaktort használtam (9. a. ábra), melyben egy 150 W teljesítményű, nagynyomású higanygőzlámpa volt a fényforrás. A lámpa 240-366 nm közötti hullámhosszúság-tartományban sugároz döntően. (A legnagyobb intenzitású sugárzás 254, 265, 302, 313, és 366 nm-nél van, melyekhez tartozó intenzitások a gyári minősítés szerint rendre: $8,33, 3,06, 4,72, 11,39, 19,72 \times 10^{-6}$ einstein s⁻¹).



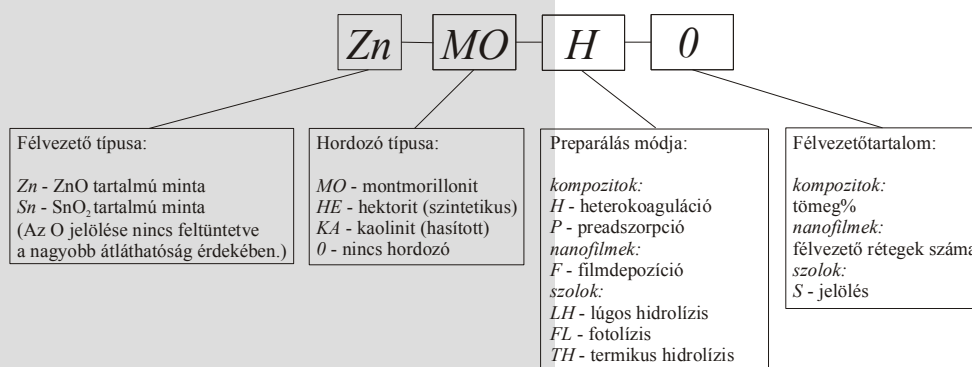
9. ábra: (a) Merülőlámpás fotoreaktor porkatalizátorok vizsgálatához, (b) áramlásos reaktor filmkatalizátorok tesztelésére

Az alkalmazott kísérleti elrendezésnél a lámpa köré üveg szűrőköpeny helyezhető, a lámpa UV-fényéből a nagyobb energiájú ($\lambda < 310$ nm-es) fotonok jelentős hányada kiszűrhető, csökkentve ezáltal a direkt fotolízis hozzájárulását a bomláshoz. A kísérletek során a megvilágított szuszpenzióból meghatározott időnként mintákat vettünk, és a mintákat analizáltuk.

A félvezető/rétegszilikát hibrid nanofilmek fotooxidációs aktivitását áramlásos fotoreaktorral vizsgáltuk (9. b. ábra). A nanofilmekkel borított üveglemezeket a reaktortestbe helyeztük és 400 W teljesítményű higanygőzlámpával sugároztuk be. A reakciótér hőmérsékletét $25,0 \pm 0,1$ °C-ra termosztáltuk. A folyamatos mintaanalízis zárt rendszerben, egy átfolyásos küvetta-hoz csatlakoztatott diódasoros Ocean Optics típusú spektrofotométerrel történt.

5. Kísérleti eredmények és értékelésük

A tanulmányozott minták viszonylag nagy száma miatt egységes jelzésrendszert alkalmazok az értekezés szövegében a különböző anyagok jelölésére. A mintakódok minden esetben dőlt betűvel szerepelnek, és a 10. ábrán feltüntetett módon épülnek fel. A minták pontos definícióját első említésük során a szövegben ismertetem. Porminták esetében a kód végén található szám a minta félvezetőtartalmát jelenti tömegszázalékban, a nanofilmek esetében pedig a felvitt félvezetőrétegek számát jelöli a feltüntetett érték. Mivel a szolok esetében nem áll rendelkezésre a félvezetőtartalomra vonatkozó pontos érték (csupán egy elméletileg lehetséges számolt adat), az itt *S* álló betű a szolállapotot jelöli.



10. ábra: Az értekezésben használt mintaelnevezési szabályok

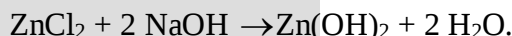
Mivel a porminták az esetek döntő többségében 3 órán át tartó 400 °C-os hőkezelésben részesültek, ez a kódrendszerben külön nem kerül említésre. Amennyiben hőkezelés nélküli vagy eltérő hőmérsékleten kezelt anyagokról van, azt a szövegben a megfelelő helyen egyértelműen jelzem.

5.1. Cink-oxid nanorészecskék előállítása

5.1.1. Homogén nukleáció vizes közegben

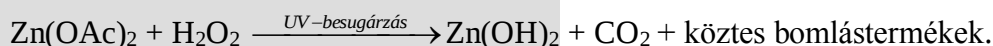
Három eljárást dolgoztam ki cink-oxid-hidroxid nanorészecskéket tartalmazó vizes közegű szolok előállítására.

A lúgos hidrolízist alkalmazó eljárás során 3 g cink-kloridot oldottam 3 ml MQ-vízben, majd 10 ml 4 mol dm⁻³ töménységű nátrium-hidroxid-oldatot fecskendeztem a koncentrált oldatba, miközben az alábbi kémiai reakció játszódik le:



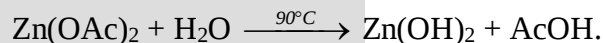
A kapott csapadékot keveréssel és ultrahangos kezeléssel homogenizáltam, majd desztillált vízzel 400 ml-re hígítottam. További ultrahangos kezelés után a cink-hidroxid szolt centrifugáltam, majd az üledéket reszuszpendáltam. Az így készült szol jelölése a továbbiakban: *Zn-0-LH-S*.

A fotolízist alkalmazó módszer során 3 g cink-acetátot-dihidrátot oldottam 150 ml MQ-vízben, majd az oldathoz 5 ml 30 %-os hidrogén-peroxid-oldatot adagoltam. Az oldatot 4 órán keresztül 75 W teljesítményű Xe-lámpával besugároztam. A besugárzás félidejében még egyszer 5 ml 30 %-os hidrogén-peroxid-oldatot adagoltam. Az oxidálószer és az erőteljes UV-besugárzás hatására az oldatban lévő acetátionok részben elbomlanak:



A folyamat eredményeképpen stabilis, tejszerű cink-hidroxid szol képződik, melyet a továbbiakban *Zn-0-FL-S* mintakóddal jelölök.

A termikus hidrolízist alkalmazó szintéziseljárás során 5,4 g cink-acetát-dihidrátot oldottam fel 100 ml MQ-vízben, majd 1400 ml 90 °C hőmérsékletű desztillált vízbe öntöttem erőteljes keverés közben. A magas hőmérséklet hatására a cink-acetát termikus hidrolízise játszódik le, és ecetsav képződése közben finom, opaleszkáló cink-hidroxid szol képződik:



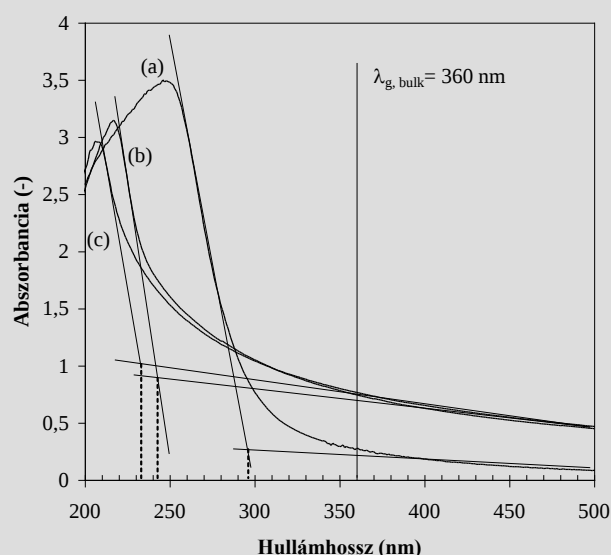
5 perc további keverés után a szolt szobahőmérsékletre hűtöttem és a kémhatását pH= 7-re állítottam 4 mol dm⁻³ töménységű nátrium-hidroxid-oldat adagolásával. Az így nyert szolt centrifugáltam, majd az üledéket 400 ml tiszta desztillált vízben rediszpergáltam. A kapott szol lassan ülepedő, fehér színű folyadék, jele *Zn-0-TH-S*. A szolok néhány jellemző tulajdonságát az 1. táblázat mutatja be. A táblázatban feltüntetett c_{ZnO} értékek az adott szolok Zn²⁺-ion koncentrációjából az ionok teljes hidrolízisét feltételezve számított elméleti adatok.

1. táblázat: Az előállított vizes közegű cink-oxid-hidroxid szolok tulajdonságai

Szol	c_{ZnO} (g dm ⁻³)	pH	ξ (mV)	λ_g (nm)	d_{Brus} (nm)
Zn-0-LH-S	4,47	6,4	+ 507	243	2,1
Zn-0-FL-S	7,18	5,3	+180	296	3,0
Zn-0-TH-S	1,33	6,3	+1100	233	1,9

A szolokban jelenlevő nanorészecskéket az őket körülvevő elektromos kettősréteg stabilizálja. A cink-oxid $\text{pH}_{\text{p.z.c.}}$ értéke $9,3 \pm 0,2$; így a szolok savas kémhatása pozitív felületi töltés kialakulását segíti elő, mivel a protonálódási folyamatok révén Zn-OH_2^+ típusú felszíni csoportok jönnek létre [20]. A felületen adszorbeálódó nem elhidrolizált fémionok szintén pozitív töltést biztosítanak a részecskék számára. A pozitív töltésű felületet körülvevő negatív ellenionok részvételével kialakul az elektromos kettősréteg, amely – a vastagságától függő hatékonysággal – gátolja a részecskék aggregációját. A pozitív felületi töltöttség, melynek jelenlétére a szolok pozitív előjelű ξ áramlási potenciáljából következtethetünk, fontos szerepet játszik a későbbi alkalmazások során, amikor a nanorészecskéket negatívan töltött felületekkel hozzuk kölcsönhatásba.

Az 1. táblázatban feltüntetett d_{Brus} részecskeátmérőket a szolok UV-VIS abszorpciós spektrumaiból meghatározott λ_g értékek alapján számítottam a 3.1.1. fejezetben ismertetett Brus-féle összefüggés alapján (8. egyenlet). Az egyenletben szereplő konstansok a cink-oxid esetében Wong és mtsai szerint a 2. táblázatban ismertetett módon alakulnak [124].



11. ábra: Az (a) Zn-0-FL-S, (b) Zn-0-LH-S és (c) Zn-0-TH-S szolok UV-VIS elnyelési spektrumai és a λ_g hullámhosszak meghatározása a lineáris szakaszok extrapolációjával

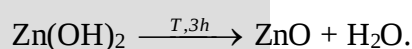
2. táblázat: A Brus-modell állandói cink-oxid esetén

m_e/m_0	m_h/m_0	ϵ/ϵ_0	$E_{g,\text{bulk}}$ (eV)
0,26	0,45	8,5	3,44

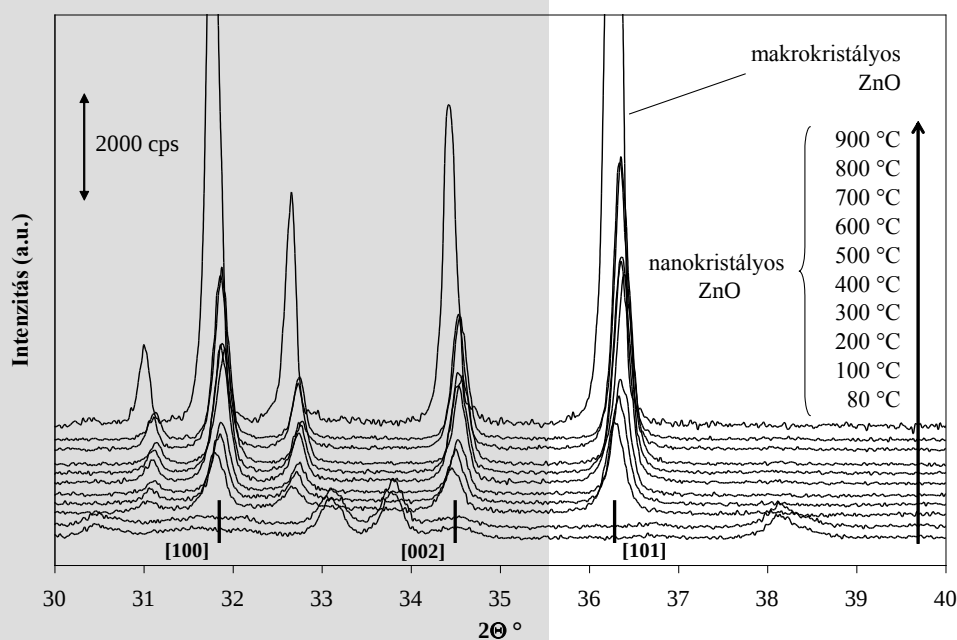
A szolok elnyelési spektrumai a 11. ábrán láthatók. A gerjesztéshez szükséges λ_g hullámhosszak meghatározását az ábrán látható módon, a spektrumok lineáris szakaszaiból történő extrapolációval végeztem.

A 11. ábrán bemutatott három abszorpciós spektrum jól illusztrálja a kékelölődés jelenségét, mivel a nanokristályok spektrumainak abszorpciós küszöbértéke jelentősen kisebb hullámhosszaknál (233-296 nm) található, mint a makrokristályos cink-oxidé (360 nm). Az ezekből az adatokból a (1) egyenlettel számítható gerjesztési energiaértékek 4,19-5,32 eV között változnak, ami 2,0-3,1 nm-es részecskeméretnek felel meg.

Mivel a fotokatalitikus alkalmazás szempontjából fontos, hogy a katalizátorunk megfelelő kristályformában legyen, a további vizsgálatok céljából a szolokat centrifugáltam, és a kapott üledék egy részét 80 °C-os hőmérsékleten szárítottam, a többi részletet pedig a 100-900 °C-os hőmérséklettartományban 100 °C fokenként emelkedő hőmérsékleten 3 óráig kalcináltam. A kalcinálás hatására a cink-oxid-hidroxid nanorészecskék vízvesztés során cink-oxiddá alakulnak:



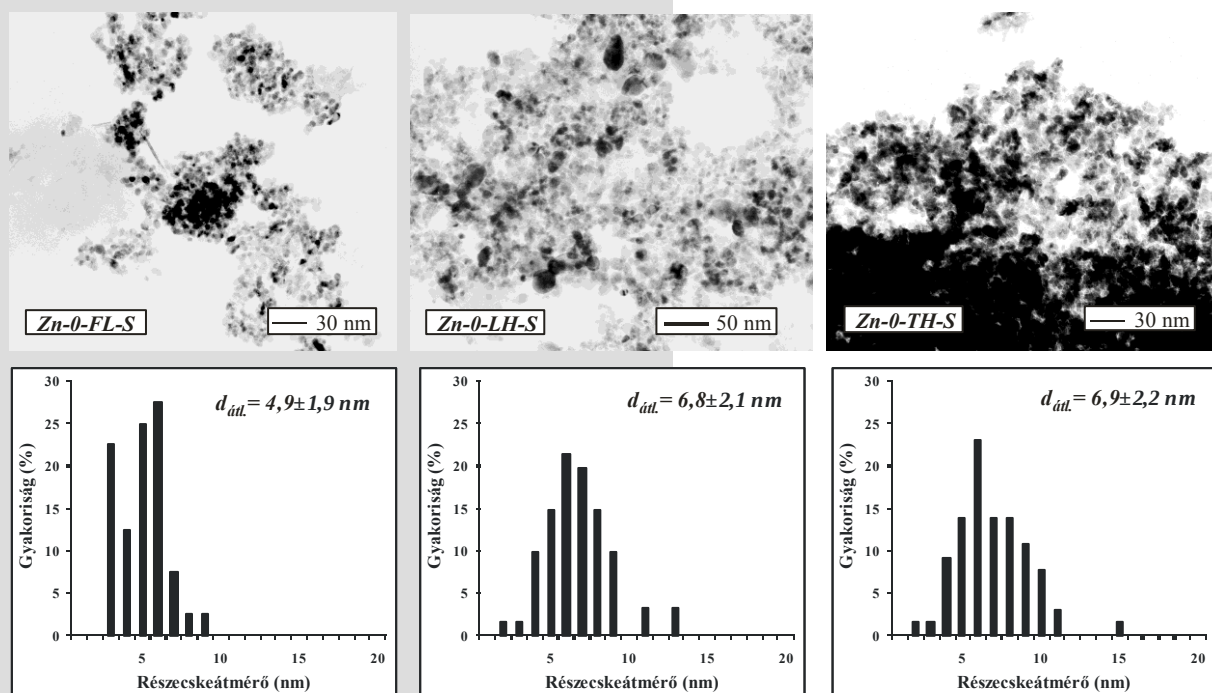
A 80 és 100 °C-on szárított amorf cink-oxid-hidroxid, a kalcinált nanokristályos cink-oxid minták és a makrokristályos anyag szerkezete közötti eltérések figyelhetők meg a 12. ábrán, ahol a Zn-0-LH-S jelű szolból nyert eltérő kristályosságú minták röntgendiffrakciós felvételei láthatók a $2\Theta = 30-40^\circ$ -os szögtartományban. A szakirodalomban található, egyéb módszerekkel előállított cink-oxid nanostruktúrák az ábrán láthatóhoz hasonló röntgendiffrakciós képet mutatnak [63,78,124-126]. A vizsgált szögtartományban a legnagyobb intenzitást a cinkit rácsszerkezet [100], [002] és [101] reflexiói mutatják, rendre $31,8^\circ$; $34,5^\circ$ és $36,2^\circ$ 2Θ -értékeknél.



12. ábra: A Zn-0-LH-S szolból nyert nanorészecskék eltérő hőmérsékleten kalcinált részleteinek XRD-felvételei és a makrokristályos (Reanal) cink-oxid röntgendiffraktogramja a $2\Theta = 30-40^\circ$ -os szögtartományban

Amint az a 12. ábrán látható, kristályosság mértékének növekedése az adott reflexió félértékszélességének csökkenését vonja maga után. A diffrakciós csúcs intenzívebbé, ugyanakkor keskenyebbé is válik, amint a cink-oxid kristályszerkezete egyre inkább kifejlődik. A röntgendiffrakciós adatok alapján a 200 °C-os hőmérséklet már elegendő a nanorészecskék cink-oxid rácsszerkezetének kialakításához, mivel a részben amorf oxid-hidroxid jellegre jellemző diffrakciós kép helyén megjelennek a cink-oxid hexagonális rácsszerkezetére jellemző reflexiók. Magasabb hőmérsékleten a kristályosság foka ugyan tovább növelhető, azonban a későbbi katalitikus alkalmazás szempontjait is figyelembe véve célszerű elkerülni az ilyenkor fellépő aggregációs, előregedési folyamatokat, melyek jelentősen csökkenthetik a fotokatalízisben részt vevő részecskefelület nagyságát. Ennek alapján a továbbiakban minden cink-oxid-tartalmú katalizátort 400 °C-os hőmérsékleten kezeltem, amely még nem okoz jelentősebb méretnövekedést a nanokristályos szerkezetben, azonban elegendő a cink-oxid-rácsszerkezet kialakításához.

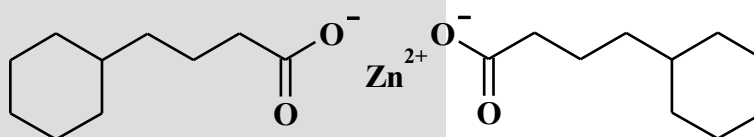
A szolokból nyert 400 °C-on kalcinált pormintákon elvégzett transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok közvetlen bizonyítékot is nyújtottak a nanorészecskék jelenlétére. A *Zn-0-FL-S*, *Zn-0-LH-S* és *Zn-0-TH-S*-szolok TEM-képei és a megfelelő részecskeméret-eloszlási függvények a 13. ábrán láthatók, amelyekből kitűnik, hogy a ZnO nanorészecskék átlagos átmérője a $d = 4,9 - 6,9$ nm-es mérettartományban található.



13. ábra: A *Zn-0-FL-S*, *Zn-0-LH-S* és *Zn-0-TH-S*-szolokból előállított 400 °C-on kalcinált porminták TEM-képei és a megfelelő részecskeméret-eloszlási függvények

5.1.2. Homogén nukleáció dimetil-szulfoxidban

A poláris dimetil-szulfidot (DMSO) fizikai és kémiai tulajdonságai ideálissá teszik félvezető nanorészecskék előállítására. A DMSO-molekulák a nanorészecskék felületén megkötődve dinamikus stabilizátorként hatnak, csakúgy mint a prekursor vegyületként alkalmazott cink-ciklohexánbutirát-dihidrát (ZnCHB, 14. ábra) szerves anionjai. A stabilizátorok felületen adszorbeált és oldószerben oldott formái között dinamikus egyensúlyi állapot áll fenn. Amennyiben a prekursor ionok kellően alacsony koncentrációban vannak jelen, a stabilizátor molekulák lehetővé teszik kis méretű és monodiszperz méreteloszlású részecskék előállítását.



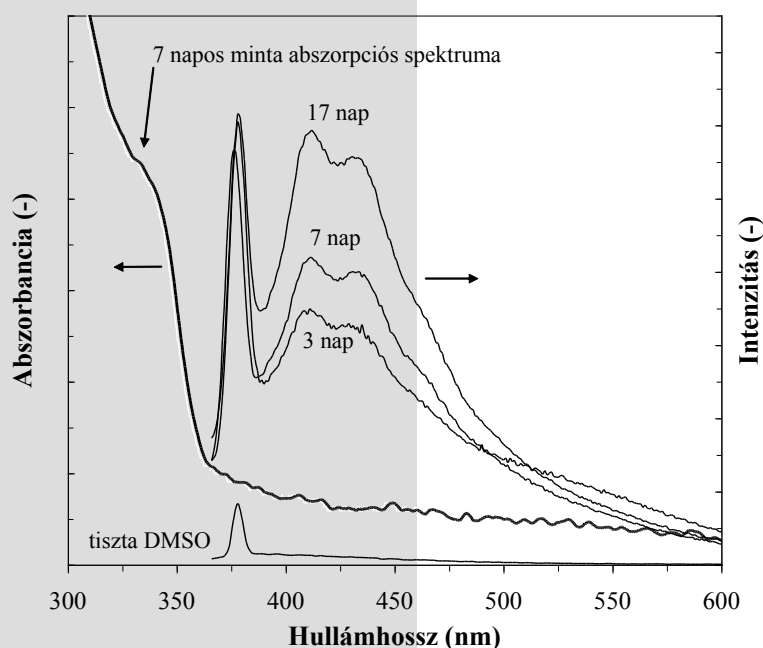
14. ábra: A cink-ciklohexánbutirát-molekula szerkezeti képlete

A nanorészecskéket a következő eljárással állítottam elő. 0,0044 g ZnCHB-t oldottam 49,9 ml dimetil-szulfoxidban, majd erőteljes keverés közben 0,1 ml 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú vizes nátrium-hidroxid oldatot fecskendeztem a ZnCHB-oldatba. A Zn²⁺/OH⁻ arány 1/1. (Későbbi vizsgálataink kiderítették, hogy csupán tiszta víz befecskendezésével, a prekursor vegyület spontán hidrolízisének keresztül is előállíthatók jól kontrollálható méretű cink-oxid nanorészecskék a 2-3 nm-es mérettartományban [127].)

Az újonnan preparált, CHB-anionokkal stabilizált cink-oxid nanokristályok DMSO-közegű diszperziójának abszorpciós spektrumában 348 nm-nél kezdődő elnyelés figyelhető meg. Fénytől mentes környezetben történő 3 napos tárolás után nem figyelhető meg jelentős változás a spektrumban. A 15. ábra a 7 napos minta fényelnyelését mutatja, az abszorpciós él 361,4 nm-es hullámhossznál kezdődik. Ekkor a nanorészecskék átlagos átmérője a Brus-egyenlet alapján 22,1 nm, ami a makrokristályos állapothoz közeli méretet jelent.

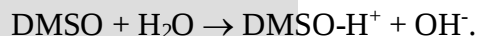
Az emissziós spektrumok szintén a cink-oxid nanorészecskék jelenlétét bizonyítják. Amint a 15. ábrán látható, nanokristályok hiányában a tiszta DMSO $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm-es hullámhosszú gerjesztő fénnel besugározva egyetlen emissziós csúccsal rendelkezik, melynek hullámhossza 378 nm, intenzitása pedig 16 672. Amikor cink-oxid nanorészecskék is jelen vannak, akkor egy nem túl széles, bimodális emissziós sáv jelenik meg 412 és 431 nm-es maximummal és 83 874 ill. 80 070 intenzitással. Ezek az emissziós sávok a besugárzás után képződött exciton töltéshordozóinak a rekombinációjához rendelhetők. Monticone és mtsai kimutatták, hogy

milyen módon lehetséges a cink-oxid nanorészecskék méreteloszlásának meghatározása fluoreszcenciás mérések alapján [128]. Az elmélet szerint a spektrumon belüli relatív intenzitások közvetlen kapcsolatba hozhatók a méreteloszlási függvénnyel. Mivel azonban a 15. ábrán az idő múlásával a spektrum csúcsainak pozíciója és alakja nem mutat változást, valószínűleg a részecskeméret és a méreteloszlás is változatlan marad a vizsgált 17 napos időszak során.



15. ábra: Cink-oxid nanorészecskék abszorpciós és emissziós spektrumai dimetil-szulfidban. Az abszorpciós spektrumot a minta fénymentes környezetben történő 1 hetes tárolása után mértem. A tiszta DMSO és a ZnO kolloid diszperziók emissziós spektrumait 3, 7 és 17 napos tárolás után vizsgáltam ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$). A spektrumokban látható éles csúcs 375 nm körül az oldószer emissziójának az eredménye

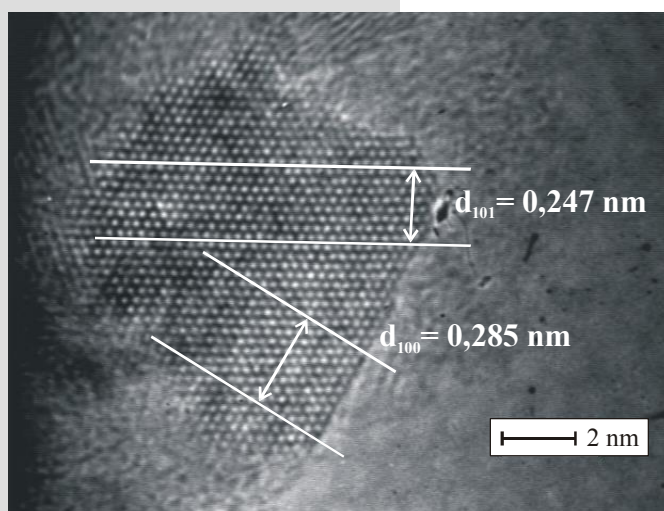
Bár a spektrumok alakja és helyzete néhány nap után már változatlan, az emissziós csúcsok intenzitása folyamatosan növekszik. A növekvő intenzitás lehetséges magyarázata a nanorészecskék felületének OH^- -ionokkal történő módosulása lehet. Amikor OH^- -ionok adszorbeálódnak a felületen, egy elektronokban gazdag lokális környezet jön létre, amely az elektronok és a pozitív töltésű lyukak magasabb rekombinációs arányát teszi lehetővé magasabb emissziós intenzitást eredményezve. Az OH^- -ionok a következő reakció során termelődhetnek:



Mivel a DMSO-molekulák az oxigénatomjaik nemkötő elektronpárját a cinkatomok üres atompályáira donálva szintén adszorbeálódnak a felületen, a DMSO emissziós sávjának 15. ábrán megfigyelhető intenzitásnövekedése szintén bizonyítéku szolgál a nanorészecskék jelenlétére a vizsgált rendszerekben. Ebben a kötött állapotban ugyanis a DMSO-molekula gerjesztődés utáni energialeadása erősen gátolt a szokványos rotációs és vibrációs mozgásokon

keresztül. Ekkor a relaxáció másik lehetséges útja kerül előtérbe: az oldószermolekulák fotonok kibocsátásával adják le a felvett energiát, ezért a nanorészecskéket tartalmazó DMSO emissziós csúcsának intenzitása jelentősen növekedik a tiszta oldószeréhez képest.

A nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM) vizsgálatok – várakozásainkat igazolva – megerősítették a kristályos cink-oxid jelenlétét a DMSO-közegű diszperziókban (16. ábra). Bár a felvételen az egyes atomok egyértelműen megkülönböztethetők, a nanorészecskét körülvevő ciklohexánbutirát-stabilizátor molekulái – a megfelelő felbontás hiányában – nem láthatók.



16. ábra: DMSO-közegben preparált cink-oxid-nanokristály nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele. Az ábrán látható módon meghatározott periodicitásértékekből a cink-oxid hexagonális rácsszerkezetére jellemző állandókat kaptuk

A nagyfelbontású képen látható részecske sávokba rendeződött árnyékpontokat tartalmazó doménként jelenik meg, ahol a sávok lényegében a cink-oxid rács megfelelő atomsíkjainak árnyékképei. Ez lehetőséget ad arra, hogy egy egyedi részecske kristályszerkezetét meghatározzuk. Az ábrán látható d_{101} atomsík 8 rétegének vastagsága 1,98 nm, a d_{100} atomsík 10 rétegének vastagsága 2,85 nm. Ezekből az egy síkra jellemző d -értéket meghatározva ($d_{101}=0,247$ nm; $d_{100}=0,285$ nm) a kristályos cink-oxid rácsszerkezetére jellemző értékeket kaptam. A cink-oxid metastabil allotróp fázisára jellemző kőso típusú rácsszerkezetet [129] egyik mintában sem figyeltem meg. Rodríguez-Gattorno és mtsai mindkét típusú rácsszerkezettel rendelkező cink-oxid nanorészecskéket előállítottak DMSO-közegben cink-ciklohexánbutirát prekursor vegyületből kiindulva, a hidrolízist azonban lűg hozzáadása nélkül, csupán kis mennyiségű víz adagolásával hajtották végre és hőkezelést is alkalmaztak [127].

5.2. Cink-oxid-rétegszilikát nanokompozitok előállítása

5.2.1. Heterogén nukleáció

5.2.1.1. Preadszorpciós szintézis dimetil-szulfoxidban

Munkám következő lépéseként megvizsgáltam, hogy az előállítás során milyen módon befolyásolja a rétegszilikátok jelenléte a nanorészecskék képződését és tulajdonságait. Ennek érdekében két jelentősen eltérő jellemzőkkel rendelkező agyagásvány, a nátrium-montmorillonit és a dezaggregált nátrium-kaolinit hatását vizsgáltam a dimetil-szulfoxid-közegű szintéziseljárásban. Az agyagásványok a nanorészecskék hordozójának és stabilizátorának szerepét is betölthetik, mivel a rétegszilikát lamellái képesek megakadályozni a nanokristályok aggregációját.

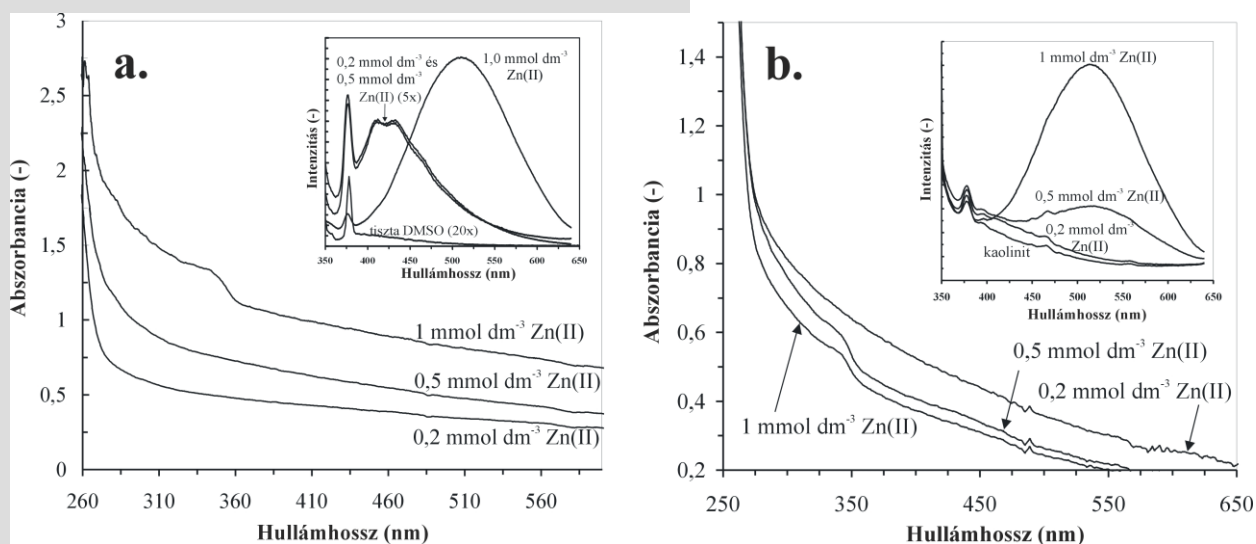
Mivel cink-oxid-nanorészecskéket az agyagásványok szuszpenziójában állítottam elő, ezért erre az eljárásra több találó elnevezés is illik:

- a nanorészecskék képződésének mechanizmusát tekintve a módszer *heterogén nukleáció*, mivel a nanokristályok nukleációja (ideális esetben) a rétegszilikát szintén nanoméretű lemezkéinek a felületén indul meg,
- a prekursor ionok szempontjából *preadszorpciós szintézis*, mivel az ionokat előzetesen adszorbeáltatjuk az agyagásvány-részecskék felületén;
- az eljárás egyben *in situ szintézismódszer* is, mivel a nanorészecskék az agyagásvány felületén képződnek, szemben a heterokoagulációs módszerrel, amelynek során előzetesen előállított nanorészecskéket hozunk érintkezésbe a rétegszilikát lamelláival.

A rétegszilikátot tartalmazó mintákat a következő módon állítottam elő: 0,1 g nátrium-montmorillonitot vagy hasított nátrium-kaolinitet cink-ciklohexánbutirát-dihidrát 50 ml dimetil-szulfoxidos oldatában szuszpendáltam (koncentrációk: 0,2; 0,5 és 1,0 mmol dm⁻³). A szuszpenziókat 12 órán keresztül kevertettem, azzal a céllal, hogy ioncsere-adszorpcióval cink-montmorillonitot és cink-kaolinitet hozzak létre. Ezután a $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^- = 1/1$ arány kialakításához szükséges mennyiségű 0,1 mol dm⁻³ koncentrációjú vizes nátrium-hidroxidot adagoltam minden egyes minta esetében. A preadszorpciós eljárással készült, montmorillonitot tartalmazó diszperziókat *Zn-MO-P-S*, a kaolinitet tartalmazó rendszereket pedig *Zn-KA-P-S* mintakóddal jelölöm a továbbiakban.

Mivel maga a szintézisfolyamat a nátriumionok Zn^{2+} -ionokra történő kicserélődésével veszi kezdetét, ennél a lépésnél a rétegszilikát kationcsere-kapacitása (c.e.c.) igen fontos szerepet játszik. A montmorillonit viszonylag magas c.e.c.-értékkel rendelkezik, amely 0,8 mmol g⁻¹ egyértékű kationokra, az ammónium-acetát módszer alapján meghatározva [130]. Amint a 17. a.

ábrán látható, a 0,2 és 0,5 mmol dm⁻³ prekursor tartalmazó Zn-MO-P-S szuszpenziók UV-VIS fényelnyelése a $\lambda_g = 272,2$ és 277,7 nm-es hullámhosszaknál kezdődik. Az ennek megfelelő részecskeátmérők 2,6 és 2,7 nm a Brus-modell alapján. Amennyiben azonban tovább növeljük a cink-prekursor koncentrációját a montmorillonit c.e.c.-értéke fölé, egy új abszorpciós él jelenik meg 365,1 nm-nél (1 mmol dm⁻³ cink-oxid a 17. a. ábrán és a 3. táblázatban.) Ez az érték a tömbfázisú cink-oxid képződésnek felel meg. A jelenség arra enged következtetni, hogy ha a c.e.c.-hez viszonyítva többlet Zn²⁺-ionmennyiség van jelen, akkor a nemcsak a montmorillonit lamelláinak felületén, de a tömbfázisban is képződnek nanorészecskék, melyek jelentősen nagyobb mérettel rendelkeznek. Amennyiben tehát kicsi és monodiszperz nanorészecskéket szeretnénk előállítani, a c.e.c. fölötti koncentrációk nem kívánatosak.



17. ábra: (a) A Zn-MO-P-S és (b) Zn-KA-P-S diszperziók UV-VIS és emissziós spektrumai (az ábrabetétekben, $\lambda_{ex} = 340$ nm-es gerjesztési hullámhosszat alkalmazva) eltérő prekursor-ion koncentrációk esetén

A fluoreszcencia-spektrumokban (17. a. ábra, ábrabetét) két emissziós csúcs jelent meg 411 és 433 nm-nél ($\lambda_{ex} = 340$ nm) 0,2 és 0,5 mmol dm⁻³ Zn²⁺-ion koncentrációknál. Ezek az emissziós sávok a cink-oxid-nanorészecskék jelenlétét mutatják, hasonlóan a 15. ábrán megfigyeltékhez. A cinkionok koncentrációját tovább növelve egy új és intenzívebb emissziós csúcs jelenik meg, melynek maximális intenzitása 508 nm-nél jelentkezik. Ez a cink-oxid klaszterek tipikus zöld fluoreszcenciája, amelyet a feleslegben lévő Zn²⁺-ionok által létrehozott módosult felületi állapotok eredményeznek [128]. Mivel ebben az esetben a prekursor koncentrációja a c.e.c. fölött van, és az UV-VIS spektrum szerint makrokristályos cink-oxid is képződik, a Zn²⁺-ionok által módosított cink-oxid felületre jellemző zöld fluoreszcencia megjelenése kézenfekvőnek tűnik.

3. táblázat: Cink-oxid-nanorészecskék Brus-egyenlet alapján számított átmérői a DMSO-közegű diszperziókban

Diszperzió	λ_g (nm)	E_g (eV)	d_{Brus} (nm)
0,2 mmol dm ⁻³ ZnO dimetil-szulfoxidban	361,4	3,43	22,1
Zn-MO-P-S (0,2 mmol dm ⁻³ ZnO)	272,2	4,56	2,6
Zn-MO-P-S (0,5 mmol dm ⁻³ ZnO)	277,7	4,47	2,7
Zn-MO-P-S (1,0 mmol dm ⁻³ ZnO)	365,1	3,40	bulk
Zn-KA-P-S (0,2 mmol dm ⁻³ ZnO)	282,0	4,40	2,8
Zn-KA-P-S (0,5 mmol dm ⁻³ ZnO)	359,7	3,45	13,0
Zn-KA-P-S (1,0 mmol dm ⁻³ ZnO)	362,0	3,43	bulk

A kaolinit hasonló szerepet képes játszani a diszperziókban, mint a montmorillonit, azonban ennek az agyagásványnak két fontos tulajdonsága lényegesen eltér a montmorillonitétól. Egyrészt, mivel a kaolinit nem duzzadó agyagásvány, felhasználása előtt hasítani kell, amint azt a 4.1. fejezetben ismertettem. A folyamat az agyagásvány lemezeinek dezaggregációját eredményezi, így az a továbbiakban már felhasználható a szándékainknak megfelelő vizsgálatokra. Másrészt, a kaolinit viszonylag alacsony (0,09 mmol g⁻¹) kationcsere-kapacitással rendelkezik, amely közel tízszer alacsonyabb, mint a montmorillonit c.e.c.-értéke. Mindez alapján feltételeztem, hogy eltérések várhatók a nanorészecskék tulajdonságaiban is, ha kaolinit hordozót/stabilizátort alkalmazok montmorillonit helyett.

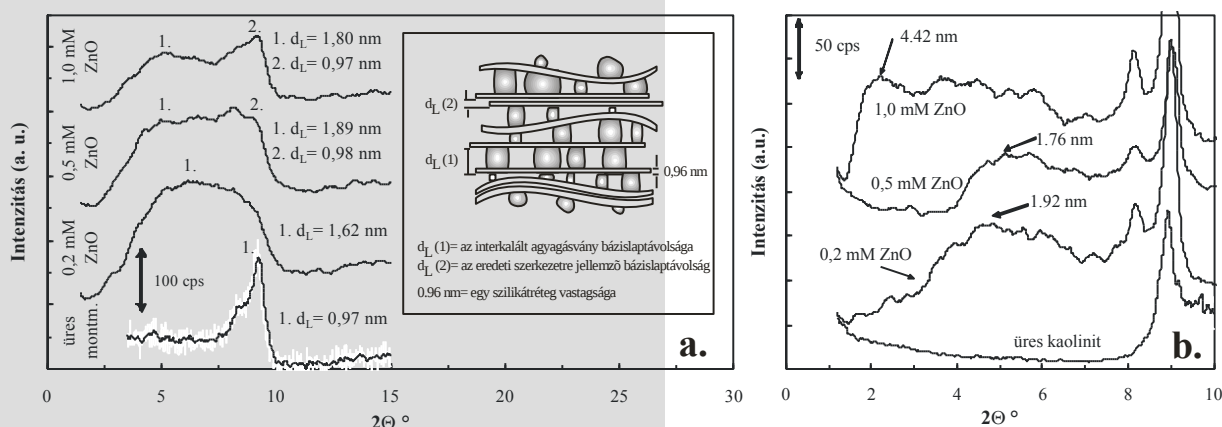
A 17. b. ábrán bemutatott UV-VIS spektrumok a Zn-KA-P-S diszperziók állapotát mutatja 6 nappal a szintézis után. Az abszorpciós élek pozícióit és a Brus-egyenlet által jósolt részecskeátmérőket a 3. táblázatban tüntettem fel. Megállapítható, hogy a kaolinitet tartalmazó diszperziókban ugyanakkora Zn²⁺-ion koncentrációknál nagyobb méretű részecskék képződtek, mint a montmorillonit-tartalmú szuszpenziókban. Ennek oka, hogy a kaolinit lamellái a kisebb kationcsere-kapacitás miatt a prekursor ionoknak csak egy kisebb részét tudják megkötni, ezért már alacsonyabb koncentrációknál is nemcsak a kaolinit felületén, de a tömbfázisban is képződnek nanorészecskék, melyeknek mérete jóval nagyobb a felületen kötött társaikénál. A legmagasabb koncentrációnál – hasonlóan a montmorillonithoz – itt is megjelenik a makrokristályos cink-oxidra jellemző elnyelés.

A kaolinitet tartalmazó szuszpenziók széles emissziós sávval rendelkeznek, és intenzitásuk a növekvő prekursor-koncentrációval növekszik (17. b. ábrabetét). Mivel a kaolinit alacsony c.e.c.-értéke miatt kis már koncentrációknál is jelen vannak a feleslegben lévő többlet Zn²⁺-ionok, az általuk módosított felületre jellemző emisszió a zöld tartományban 0,5 mmol dm⁻³ Zn²⁺-ion koncentrációnál is megfigyelhető, ellentétben a montmorillonittal, ahol ez csak kétszer ekkora értéknél jelentkezik.

Amennyiben összehasonlítjuk a 3. táblázatban szereplő részecskeméret adatokat, láthatjuk, hogy az agyagásványok alkalmazásával jelentősen kisebb részecskeátmérő érhető el. Amint az a $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ koncentrációnál megfigyelhető, az agyagásványok nélkül előállított cink-oxid nanorészecskék elnyelése $361,4 \text{ nm}$ -nél kezdődik, ami közel van a makrokristályos állapothoz. Szintén $0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ koncentrációnál a nanorészecskéket montmorillonit ill. kaolinit jelenlétében preparálva az abszorpciós él $272,2$ és $282,0 \text{ nm}$ -nél található, tehát határozott *blue-shift* jelenség figyelhető meg, amit a jóval kisebb, $2,6$ és $2,8 \text{ nm}$ méretű nanorészecskék jelenléte eredményez.

Mivel a montmorillonit esetében $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ koncentrációnál még alig növekszik a részecskeméret ($2,7 \text{ nm}$), szemben a kaolinnal, ahol ugyanennél a koncentrációnál már $13,0 \text{ nm}$ -es részecskék jelenlétét mutatja a spektrum, azt a következtetést is levonhatjuk, hogy ha a méret jelentős növekedése nélkül magasabb koncentrációban szeretnénk nanorészecskéket előállítani, nagyobb c.e.c.-értékkel rendelkező agyagásványt érdemes választani. Egy ilyen agyagásvány a felületén nagyszámú cink-oxid-kristallitot képes megkötni, így nanokristályok mobilitását jelentős mértékben csökkentve a méretnövekedést eredményező aggregációs folyamatok is gátlódnak.

A diszperziókból nyert porminták röntgendiffrakciós felvételei megerősítik, hogy a rétegszilikát lamellái és a nanorészecskék között valóban jelentős kölcsönhatás áll fenn. A 18. a. és b. ábrák tanúsága szerint a nanorészecskék jelenléte gyökeresen megváltoztatja az agyagásványok eredeti szerkezetét.



18. ábra: (a) A Zn-MO-P-S és (b) a Zn-KA-P-S diszperziókból nyert porminták és a rétegszilikát hordozók röntgendiffraktogramjai, valamint (ábrabetét) a nanorészecskék beépülésének hatására kialakult interkalációs szerkezet sematikus ábrázolása

A 18. a. ábra a cink-oxid-montmorillonit nanokompozitok XRD-felvételeit mutatja a $2\theta = 1-15^\circ$ szögtartományban. Amint az ábra mutatja, a cink-oxid mennyiségét növelve egy új

diffrakciós csúcs fejlődik ki a montmorillonit eredeti reflexiója mellett ($d_L = 0,97-0,98$ nm). Ez az új, magasabb rétegek közti távolságot jelző csúcs a nanorészecskék beépülését jelzi a montmorillonit-rétegek közötti interlamelláris térbe. Mivel az interkalációs folyamat által eredményezett bázislaptávolság ($d_L = 1,62-1,89$ nm) nem változik jelentősen a Zn^{2+} -ion koncentrációjának növelésével, ismét fontos bizonyítékát kapjuk annak, hogy a montmorillonit még megnövelt koncentrációk esetében is képes a kis méretű nanorészecskék stabilizációjára. A cink-oxiddal interkalált montmorillonit szerkezetét a 18. a. ábra betétje mutatja. A rétegek közti térbe beépült nanokristályok átmérője a

$$d_{XRD} = d_L(1) - 0,96 \quad (10)$$

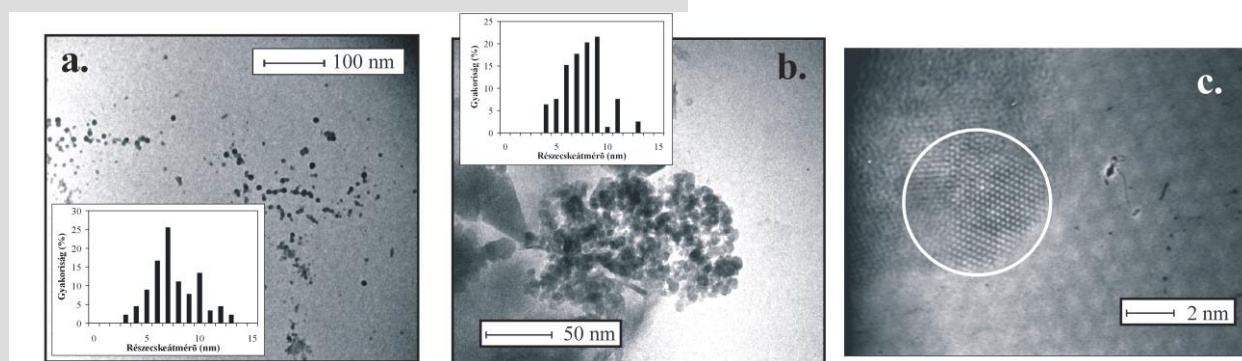
egyenlet alapján számítva 1 nm körül mozog, azonban a be nem épült részecskék ennél jelentősen nagyobb mérettel is rendelkezhetnek.

A cink-oxid-kaolinit nanokompozitok pormintáinak röntgendiffraktogramjait a 18. b. ábra mutatja $2\Theta = 1-10^\circ$ szögtartományban. Az alacsonyabb prekursor koncentrációknál a mérések a montmorillonit esetében tapasztaltnál hasonló bázislaptávolságokat mutattak ($d_L = 1,76-1,92$ nm). A legmagasabb koncentráció esetén azonban ismét szembetűnően jelentkezik a kaolinit és a montmorillonit stabilizációs képessége közötti eltérés, mivel a itt már $d_L = 4,42$ nm nagyságú bázislaptávolságot kaptam, ami nagyobb méretű interkalált nanorészecskék jelenlétét jelzi és markáns eltérést mutat a montmorillonit esetében ugyanennél a koncentrációnál tapasztalt $d_L = 1,80$ nm-es értéktől. Természetesen – csakúgy mint a montmorillonit esetében – mivel itt már jóval a kationcsere-kapacitásnak megfelelő érték fölött járunk, minden bizonnyal nagyszámú részecske foglal helyet a kaolinit rétegek közti térén kívül is, így az abszorpciós spektrumok vizsgálata során tapasztalt makrokristályok valószínűleg a kaolinit rétegek külső felületén, vagy az agyagásványhoz egyáltalán nem kapcsolódva helyezkednek el.

Egy másik jelentős különbség a két agyagásvány között, hogy az eredeti kaolinitstruktúra reflexiója sokkal intenzívebb, mint az interkalált kaolinit szerkezetéhez rendelhető reflexió. Montmorillonit esetében az eredeti és az interkalációs szerkezet reflexiója közel azonos intenzitást mutat. Mindez azt jelenti, hogy míg a montmorillonit szerkezete nagy mértékben megváltozott az interkalációs folyamat hatására, addig a kaolinit szerkezete – az alacsonyabb c.e.c.-érték eredményeként – csak kis mértékben pilléreződött a cink-oxid-nanorészecskékkel és az eredeti szerkezet legnagyobb része változatlanul maradt. Ez a jelenség ismét alátámasztja az agyagásvány kationcsere-kapacitásának jelentőségét és a montmorillonit magasabb stabilizációs képességét a nanorészecskék preadszorpciós előállításakor.

A pormintákon elvégzett transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján mindegyik minta kristályos cink-oxid nanorészecskéket tartalmazott, amelyek átmérője magasabb volt, mint az abszorpciós spektrumokból a Brus-modell segítségével számított átmérők. Ennek oka, hogy a DMSO 200 °C-on, vákuumban történt elpárologtatása a kristályok részleges aggregációját és a méret növekedését eredményezi. A 19. a. és b. ábrán montmorillonitot és kaolinitet tartalmazó szuszpenziókban preparált nanokristályok TEM-felvételei láthatók. Mindkét ábra részlegesen aggregált állapotban lévő cink-oxid kristallitok jelenlétét mutatja. A méreteloszlási függvények a 3-13 nm-es tartományban foglalnak helyet, azonban a részecskék több mint 80%-a – a méretnövekedés ellenére is – az 5-10 nm-es tartományban található, ami jelzi a kristálypopuláció nem túl széles méreteloszlását. A részecskék átlagos átmérője mindkét esetben 7,6 nm.

A 19. c. ábrán egy olyan cink-oxid nanokristály HRTEM-felvételét mutatom be, amely montmorillonit-tartalmú diszperzióban képződött, 0,2 mmol dm⁻³ prekursor-koncentráció mellett. Az ábrán a stabilis cink-oxid kristályfázis wurtzit-típusú, hexagonális rácsszerkezete látható, egyértelműen megerősítve a kristályos, nanoméretű félvezető részecskék jelenlétét a vizsgált diszperzióban.



19. ábra: Cink-oxid nanorészecskék TEM-felvételei és méreteloszlási függvényei (a) montmorillonit és (b) kaolinit hordozót tartalmazó kompozitokban, (c) cink-oxid nanokristály HRTEM-felvétele montmorillonit-tartalmú pormintában; a prekursor koncentrációja mindhárom esetben 0,2 mmol dm⁻³

5.2.1.2. Preadszorpciós szintézis vizes közegben

Miután a dimetil-szulfidos közegben végzett vizsgálataimmal egyértelművé vált, hogy az agyagásványok képesek a nanorészecskék stabilizációjára, valamint hogy ez a tulajdonságuk magasabb c.e.c. esetén hangsúlyosabbá válik, a továbbiakban minden esetben agyagásványokat tartalmazó rendszerekben állítottam elő cink-oxid nanorészecskéket. Mivel a tervezett fotokatalitikus alkalmazás szempontjából kedvezőtlen, ha a nanokristály felületén található aktív

centrumokat szerves stabilizátormolekulák – ciklohexánbutirát, dimetil-szulfoxid, stb. – borítják, a következő lépésben azt vizsgáltam meg, hogy egy gyakorlati alkalmazás szempontjából előnyösebbnek tűnő vizes közegű szintéziseljárásban lehetséges-e cink-oxid-nanorészecskék előállítása, pusztán agyagásvány stabilizátor használata mellett. Ennek érdekében a következő kísérletsorozatban nátrium-montmorillonit hordozót tartalmazó szuszpenziókban állítottam elő cink-oxid nanokristályokat, heterogén nukleációs (preadsorpció) módszerrel.

Három kísérletsorozatot hajtottam végre, melyben három paraméternek a nanokompozitok szerkezetére kifejtett hatását vizsgáltam, azzal a céllal, hogy fényt derítsek az előállítás optimális körülményeire. Ennek alapján változtattam az agyagásvány-szuszpenziók:

1. kémhatását (állandó Zn^{2+} -ion és montmorillonit-koncentráció mellett)
2. Zn^{2+} -ion koncentrációját (állandó pH és montmorillonit-koncentráció mellett)
3. montmorillonit koncentrációját (állandó pH és Zn^{2+} -ion koncentráció mellett).

A 4. táblázat tartalmazza a fenti rendszerek főbb jellemzőit, valamint az előállított minták elnevezését és cink-oxid tartalmát is.

1. sorozat: A kémhatás változtatása

Mivel a montmorillonit-szuszpenziók természetes kémhatása pH= 9 körül van, ez elegendő a cink-klorid formájában bevitt prekursor ionok hidrolízisének lejátszódásához. Ezért a pH-t nem növeltem tovább lúg adagolásával, hanem az ellenkező stratégiát választottam a kémhatás szerepének vizsgálatára: a szuszpenziók pH-ját 1 mol dm⁻³ koncentrációjú sósavoldat adagolásával a savas irányba toltam el. A következőképpen állítottam elő a nanokompozitokat:

Négy lombikba bemértem 4×20 ml 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú cink-klorid oldatot, majd egyenként hozzájuk adtam 20; 10; 5 és 0 ml 1,0 mol dm⁻³ koncentrációjú sósavoldatot. Ezután MQ-víz hozzáadásával 175 ml-re állítottam mind a négy oldat térfogatát, és folyamatos kevertetés közben mindegyik edénybe 25 ml 4%-os vizes közegű montmorillonit-szuszpenziót adagoltam. 3 órás reakcióidő után a szuszpenziót centrifugáltam és több alkalommal mostam deszt. vízzel mindaddig, amíg a felülúszóban ezüst-nitrát hozzáadása után nem figyeltem meg csapadékképződést. Ekkor az üledéket szárítószekrényben 80 °C-os hőmérsékleten szárítottam, majd a négy minta egy-egy részletét csökemencében 400 °C-on 3 órán át kalcináltam.

2. sorozat: A prekursor koncentrációjának változtatása

Négy lombikba bemértem 20; 10; 5 és 2 ml 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú cink-klorid oldatot, majd egyenként hozzájuk adtam 5 ml 1,0 mol dm⁻³ koncentrációjú sósavoldatot. Ezután

MQ-víz hozzáadásával 175 ml-re állítottam mind a négy oldat térfogatát, és folyamatos kevertetés közben mindegyik edénybe 25 ml 4%-os vizes közegű montmorillonit-szuszpenziót adagoltam. A további lépések megegyeznek az előző pontban ismertetettekkel.

3. sorozat: A rétegszilikát mennyiségének változtatása

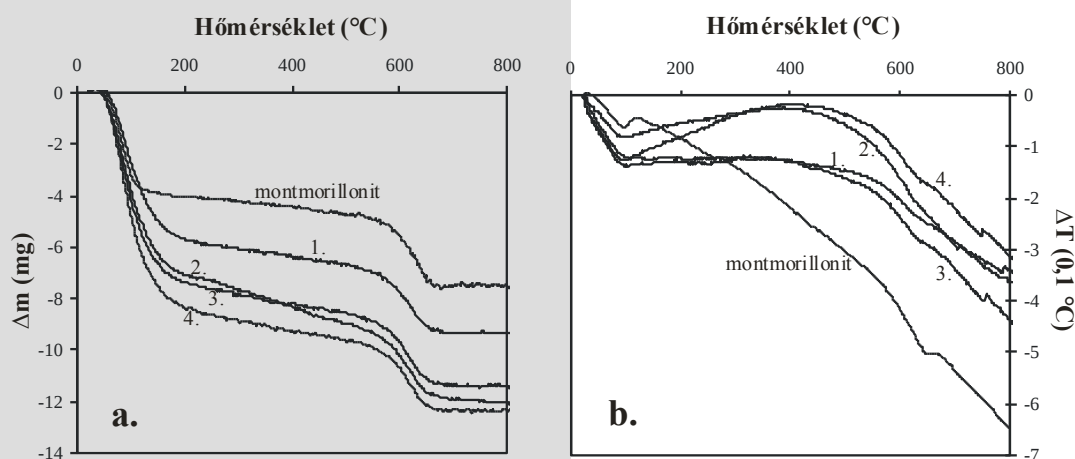
Négy lombikba bemértem 4×20 ml 0,5 mol dm⁻³ koncentrációjú cink-klorid oldatot, majd egyenként hozzájuk adtam 4×10 ml 1,0 mol dm⁻³ koncentrációjú sósavoldatot. Folyamatos keverés közben rendre 25; 12,5; 8,3 és 5 ml 4%-os vizes közegű montmorillonit-szuszpenziót adagoltam az oldatokhoz, majd mindegyik rendszer térfogatát MQ-víz hozzáadásával 200 ml-re állítottam. A további lépések megegyeznek az első pontban ismertetettekkel.

4. táblázat: A vizes közegű preadszorpciós módszer alkalmazása ZnO/montmorillonit nanokompozitok előállítása céljából

Sorszám	C _{HCl} (mol dm ⁻³)	C _{Zn(II)} (mol dm ⁻³)	C _{montm.} (g dm ⁻³)	pH (-)	ZnO –tartalom (tömeg%)	Mintakód
1.	0,1	0,05	5	1,60	7,7	Zn-MO-P-7,7
2.	0,05	0,05	5	1,89	14,9	Zn-MO-P-14,9
3.	0,025	0,05	5	2,22	16,2	Zn-MO-P-16,2
4.	0	0,05	5	5,11	21,0	Zn-MO-P-21,0
3.	0,025	0,05	5	2,22	16,2	Zn-MO-P-16,2
5.	0,025	0,025	5	2,27	15,3	Zn-MO-P-15,3
6.	0,025	0,0125	5	2,27	15,4	Zn-MO-P-15,4
7.	0,025	0,005	5	2,23	6,9	Zn-MO-P-6,9
2.	0,05	0,05	5	1,89	14,9	Zn-MO-P-14,9
8.	0,05	0,05	2,5	1,82	19,8	Zn-MO-P-19,8
9.	0,05	0,05	1,66	1,80	25,3	Zn-MO-P-25,3
10.	0,05	0,05	1	1,80	21,5	Zn-MO-P-21,5

Amint azt a 4. táblázat adatai mutatják, a nanokompozitok cink-oxid-tartalma a legjelentősebb változást az első sorozatban mutatja, ahol a növekvő pH hatására a kezdeti 7,7 %-ról 21,0 %-ra emelkedik a félvezető mennyisége. A második sorozatban, a prekursor koncentrációjának csökkentésével a cink-oxid mennyisége fokozatosan csökken, értéke 16,2 és 6,9 % között változik. Végül a harmadik sorozatban a montmorillonit koncentrációjának csökkentése a nanokompozitok cink-oxid-tartalmának növekedését okozta, kivéve az agyagásvány legkisebb koncentrációját (10. minta), ahol alacsonyabb – 21,5 %-os – értéket kaptam, mint az öt megelőző minta esetében.

A mintákat termoanalitikai vizsgálatnak vetettem alá annak érdekében, hogy meghatározzam milyen hőmérsékleten történik a $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$ átalakulás a nanokompozitokban. A 20. ábrán példaként a pH-függő sorozat mintáinak TG és DTA-görbéit mutatom be.



20. ábra: ZnO-montmorillonit-nanokompozitok (a) termogravimetriás és (b) differenciál termikus analízis görbéi. A görbék számozása a 4. táblázatban található mintaszámozást követi

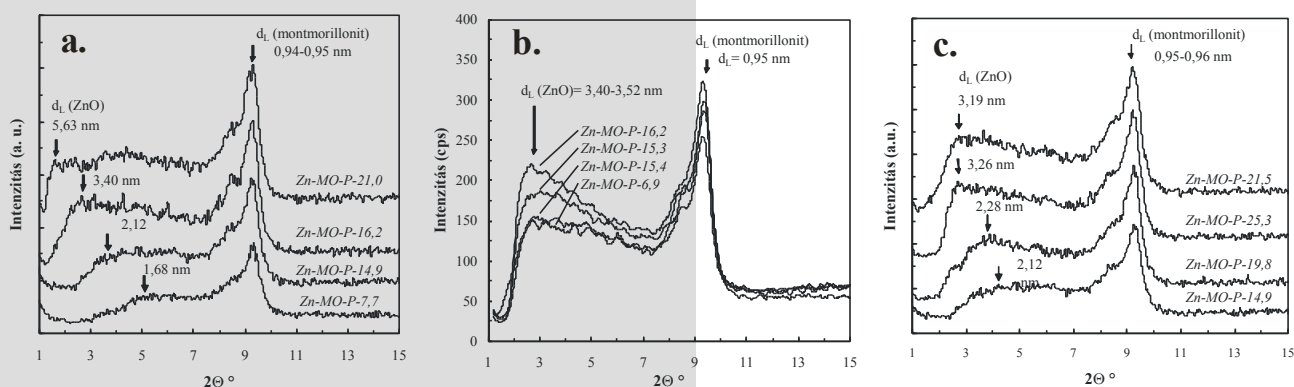
A 20. a. ábrán látható TG (termogravimetriás) görbék az egyes minták tömegváltozását ábrázolják az alkalmazott hőmérséklet függvényében. A felfűtés kezdetétől a mérés végéig észlelt tömegcsökkenés a mintákban jelenlévő víztartalom eltávozásának eredménye. A TG görbék alapján megállapítható, hogy ez a folyamat lépcsőzetesen, 3 lépésben megy végbe. Az első lépésben 100 °C hőmérsékletig a mintákban jelenlévő fizikailag kötött víz távozik el, majd az ezt követő egyenletes tömegcsökkenés a $\text{Zn}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{ZnO}$ átalakulással járó dehidratációs folyamatot jelzi. Végül 600-700 °C hőmérsékleten megkezdődik a montmorillonit szerkezeti vizének távozása, ami az agyagásványstruktúra összeomlását eredményezi. A tömegveszteség egyre inkább növekszik az cink-oxid-tartalommal, mivel azzal párhuzamosan a kezdeti víztartalom is nagyobb.

Minden entalpiaváltozással járó folyamat – akkor is, ha az nem jár az anyag tömegének változásával – követhető a differenciál termikus analízis (DTA) segítségével. Ennek során a vizsgálandó mintát és egy inert, hevítésre nem változó anyagot egyidejűleg ugyanazon kemencében hevítünk a hőmérsékletet egyenletesen emelve, és a két anyag hőmérséklet-különbségét regisztráljuk. Endoterm folyamat lejátszódása során a mintában alacsonyabb hőmérséklet alakul ki a referenciaanyaghoz képest, míg exoterm folyamat során ez fordítva történik. Az 20. b. ábrán látható DTA görbék alapján megállapíthatjuk, hogy a függvények

mindegyik esetben minimumot mutatnak 100 °C hőmérsékletnél, ami a fiziszorbeált víz deszorpciójához szükséges hőfelvételt jelzi. Ezután a görbék az exoterm irányban emelkedésnek indulnak, ami a fokozatosan kialakuló ZnO részecskék kristályosodása során képződő hővel magyarázható, amely részben kiegyenlíti a párhuzamosan tovább folytatódó vízvesztés hőelnyelő hatását. Az 500 °C után újra endoterm irányba forduló görbék pedig már a montmorillonit dehidroxilációs folyamatainak entalpiaszükségletét jelzik. A nanorészecskéket nem tartalmazó „üres” montmorillonithordozó esetében azonban lényegében végig egyenletesen csökken a minta hőmérséklete a referenciához viszonyítva, ami jelzi, hogy ebben az esetben nem zajlanak az cink-oxidot tartalmazó rendszerekhez hasonló, hőt termelő kristályosodási folyamatok.

A fentiek alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a nanokompozitok kalcinálásának ideális hőmérséklete 400 °C körül van, mivel eddig befejeződik az $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnO}$ átalakulás, a 600 °C fölötti hőmérsékletek pedig már a hordozó dehidroxilációját segítik elő. Mindezek alapján a továbbiakban a 3 óráig 400 °C-os hőmérsékleten kezelt mintákra vonatkozó vizsgálatok eredményeit ismertetem.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeit a 21. a-c. ábrák mutatják a $2\Theta = 1\text{--}15^\circ$ -os szögtartományban.



21. ábra: A preadszorpciós eljárással preparált ZnO-montmorillonit nanokompozitok XRD-felvételei, (a) a kémhatás, (b) a prekursor-koncentráció és (c) az agyagásvány-koncentráció hatása a kompozitok szerkezetére

A minták röntgendiffrakciós képe alapján megállapítható, hogy eltérő tulajdonságokkal, de mindegyik esetben kialakult a nanorészecskékkel interkalált montmorillonitra jellemző szerkezet. A szintézisközeg pH-jának az interkalációs szerkezet kialakulására gyakorolt hatását illusztrálja a 21. a. ábra. Az ábra alapján úgy tűnik, hogy a pH szabályozásával nemcsak a beépült cink-oxid mennyiségét, de az agyagásványt pillérező nanorészecskék méretét is szisztematikusan változtathatjuk, ez pedig a növekvő pH esetén tapasztalt növekvő bázislaptávolságok megjelenésében nyilvánul meg. Az interkalációs bázislaptávolságok értékei

ebben a mintasorozatban a $d_L = 1,68-5,63$ nm-es értékek között mozognak, ami a (10) egyenlet alapján $0,7-4,7$ nm átmérőjű cink-oxid-nanorészecskék jelenlétére enged következtetni a montmorillonit rétegei között.

A pH növeléséhez hasonló hatást gyakorol a nanokompozitok szerkezetére az agyagásvány koncentrációjának csökkentése a szintézisközegekben (21. c. ábra). Ebben az esetben is emelkedő cink-oxid-tartalmat és növekvő bázislaptávolság-értékeket figyelhetünk meg, így a módszer szintén alkalmas lehet a beépült pillérek méretének szabályozására. Azonban az eljárás korlátait jelzi, hogy a *Zn-MO-P-21,5* minta esetében már csökken a beépült cink-oxid mennyisége, és ennek megfelelően a bázislaptávolság is. A minta előállítása során itt a legalacsonyabb az agyagásvány koncentrációja (1 g dm^{-3} , 4. táblázat), így valószínűleg ebben az esetben már elérkeztünk ahhoz a határhoz, ahol a montmorillonit nem képes több nanorészecske megkötésére, mivel maximális a lamellák borítottsága. Ezt támasztja alá az is, hogy a teljes kísérletsorozatot tekintve a minták maximális cink-oxid tartalma 21-25 % körül mozog, pedig elvileg – a bevitt Zn^{2+} -ionok mennyiségét tekintve akár 40 %-os érték is lehetséges volna.

Megállapítható, hogy a prekursor-koncentrációtól való függést vizsgáló sorozatban (21. b. ábra) a bázislaptávolságok csak kis mértékben változnak ($d_L = 3,40-3,52$), csupán az interkalációs reflexió intenzitásában tapasztalható eltérés. Mindez annak ellenére is így történt, hogy a szintézisközegek Zn^{2+} -ion koncentrációját négy lépésben a tizedére, $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ -ról $0,005 \text{ mol dm}^{-3}$ -re csökkentettem mintasorozatban a *Zn-MO-P-16,2* mintától a *Zn-MO-P-6,9* mintáig haladva (4. táblázat). Mindez azt látszik alátámasztani, hogy az interkalációs szerkezet kialakulásában a pH és az agyagásvány mennyisége meghatározó szerepet játszik, a prekursor ionok koncentrációja pedig csak másodsorban szabja meg e két fontos paraméter mellett a pillérezett struktúra jellemzőit.

A mintákon végzett N_2 -gázadszorpció mérések eredményeit az 5. táblázat foglalja össze. A mérésekből a linearizált BET-egyenlet segítségével határoztuk meg a preparált mintákra vonatkozó fajlagos felület ($a^{\text{S}}_{\text{BET}}$) értékeit. Ezenkívül a de Boer-féle t-módszert felhasználva számítottuk az egyes mintákra vonatkozó mikropórusfelület (a^{S}_{mp}) és mikropórustérfogat (V^{S}_{mp}) adatokat is.

A nanorészecskéket tartalmazó kompozitminták adatait a félvezető nélküli montmorillonit-hordozó jellemzőivel összevetve megállapíthatjuk, hogy a részecskék jelenléte mind a fajlagos felület értékeiben, mind a minták porozításában jelentős növekedést okoz. A 400°C -on kalcinált montmorillonitra jellemző $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ fajlagos felület a cink-oxid-nanokristályok beépülése után – mintától függően – $63,8$ és $78,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ között váltakozik, ami több, mint 100 %-os növekedésnek

felel meg. A mikropórusfelület és térfogat – a fajlagos felülethez hasonlóan – a többszörösére növekszik a cink-oxid-nanorészecskék hatására.

5. táblázat: A vizes közegű preadszorpciós módszerrel preparált nanokompozitok N_2 -gázadszorpciós eljárással meghatározott jellemzői

Mintakód	Változtatott paraméter	$a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	a_{mp}^{S} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{mp}^{S} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
montmorillonit	-	30,0	2,95	0,001
Zn-MO-P-7,7	pH= 1,60	73,5	13,8	0,007
Zn-MO-P-14,9	pH= 1,89	69,2	10,5	0,005
Zn-MO-P-16,2	pH= 2,22	63,8	12,7	0,006
Zn-MO-P-21,0	pH= 5,11	63,6	9,6	0,005
Zn-MO-P-16,2	$C_{\text{Zn(II)}} = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$	63,8	12,7	0,006
Zn-MO-P-15,3	$C_{\text{Zn(II)}} = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$	67,8	9,7	0,005
Zn-MO-P-15,4	$C_{\text{Zn(II)}} = 0,0125 \text{ mol dm}^{-3}$	69,6	7,5	0,004
Zn-MO-P-6,9	$C_{\text{Zn(II)}} = 0,005 \text{ mol dm}^{-3}$	69,7	10,8	0,005
Zn-MO-P-14,9	$C_{\text{montm.}} = 5 \text{ g dm}^{-3}$	69,2	10,5	0,005
Zn-MO-P-19,8	$C_{\text{montm.}} = 2,5 \text{ g dm}^{-3}$	73,1	12,5	0,006
Zn-MO-P-25,3	$C_{\text{montm.}} = 1,66 \text{ g dm}^{-3}$	78,7	12,3	0,006
Zn-MO-P-21,5	$C_{\text{montm.}} = 1,00 \text{ g dm}^{-3}$	74,4	15,7	0,008

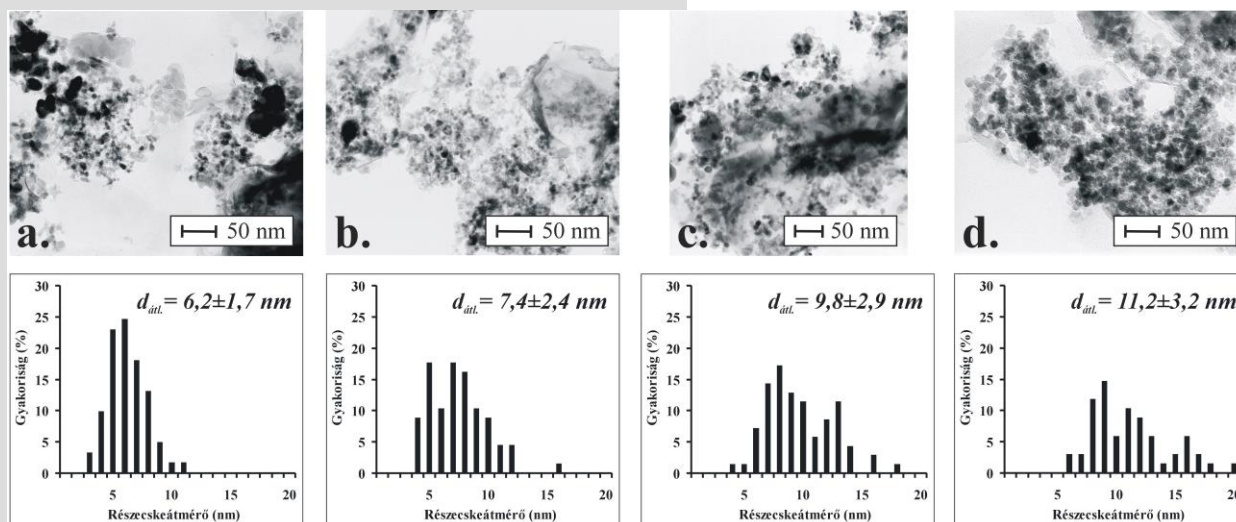
Az egyes mintasorozatokon belül a fajlagos felület értéke nem túl széles tartományban változik, ennek ellenére a kialakult tendenciák értékes információt rejthetnek magukban arról, hogy a szintézis során változtatott paraméterek milyen irányban befolyásolják a katalizátor szerkezetének kialakulását. A pH-függést vizsgáló mintasorozatban ugyanis azt találjuk, hogy a legkisebb pH-n alakul ki a legmagasabb fajlagos felület ($73,5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$), és ennek értéke a pH emelésével fokozatosan csökken. Mindez összhangban áll azzal a röntgendiffrakciós vizsgálatok során kapott eredménnyel, amely szerint a pH emelése az interkalációs bázislaptávolság – és így a részecskeméret – növekedését vonja maga után. A részecskeméret növekedése pedig a fajlagos felület csökkenését okozza a mintasorozatban. A mikropórusfelület a fajlagos felülettel párhuzamosan csökken, valószínűleg azonos okból kifolyólag.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján úgy tűnt, hogy a pH emelése hasonló hatást gyakorol a nanokompozitok szerkezetére, mint az agyagásvány koncentrációjának csökkentése (azaz növeli a részecskeméretet). Érdekes módon mégis növekvő fajlagos felületet mértünk a csökkenő agyagásvány-koncentrációknál előállított mintasorozatban (kivéve az utolsó, Zn-MO-P-21,5 jelű mintát), ennek az okát azonban nem elsősorban a részecskeméretben kell keresnünk. Amint az 5. táblázat is mutatja, a mikropórusfelület folyamatosan növekszik az montmorillonit

menyiségének csökkenésével és a *Zn-MO-P-21,5* jelű nanokompozitnál mutatja a legmagasabb – $15,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ – értéket, annak ellenére, hogy itt teljes fajlagos felület már csökkenést mutat az előző mintához képest. Ennek alapján valószínűsíthető, hogy amint a montmorillonit stabilizáló szerepe a koncentrációjának csökkenése miatt egyre inkább háttérbe szorul, a részecskék növekvő mértékben aggregált állapotban vannak jelen a felületen, ami kedvez a mikropórusos szerkezet kialakulásának. Így a növekvő mikropórusfelület hozzájárulása a teljes fajlagos felülethez bizonyos mértékig ellensúlyozhatja a növekvő részecskeméret felületet csökkentő hatását, egészen a legkisebb agyagásvány-koncentrációig, ahol már a mintasorozatban mért legnagyobb mikropórusfelület ellenére is csökken a minta teljes fajlagos felülete.

A Zn^{2+} -ion koncentrációjának hatását vizsgáló mintasorozaton belül a fajlagos felület változása viszonylag csekély mértékű ($63,8 - 69,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), azonban a koncentrációcsökkenéssel párosuló növekvő tendencia arra enged következtetni, hogy a részecskék mérete az alacsonyabb koncentrációknál valamelyest csökken.

A 22. ábrán a pH-függés hatását vizsgáló mintasorozat TEM-felvételeit és a megfelelő méreteloszlási függvényeket a mutatom be.



22. ábra: Vizes közegű preadszorpció módszerrel készült ZnO-montmorillonit nanokompozitok TEM-felvételei és méreteloszlási függvényei, (a): *Zn-MO-P-7,7*; (b): *Zn-MO-P-14,9*; (c): *Zn-MO-P-16,2* és (d): *Zn-MO-P-21,0* minta

A TEM-felvételek alapján a röntgendiffrakciós vizsgálatokon alapuló adatokhoz viszonyítva magasabb részecskeátmérőket kaptam. A jelenséget valószínűleg az okozza, hogy a diffraktogramokban az interkalálódott (és ezáltal az agyagásvány által jelentős mértékben méretstabilizált) nanorészecskékről nyerünk adatokat, a TEM-felvételek segítségével viszont

elsősorban az agyagásvány-lemezek külső felületén található, vagy esetlegesen a tömbfázisban képződött nanorészecskékről nyerhetünk információkat.

A felvételek analízisével készült méreteloszlási függvények azt mutatják, hogy az átlagos részecskeátmérő jelentősen növekszik a pH emelkedésével. Ugyanakkor a méreteloszlási függvények egyre inkább szélesebbé is válnak, ami a nanokristályok csökkenő monodiszperzitását jelzi. Erre utal az is, hogy az átlagos részecskeátmérőtől való $\pm$ deviáció a legalacsonyabb pH-n szintetizált *Zn-MO-P-7,7* esetében tapasztalt 1,7 nm-ről 3,2 nm-re növekszik a *Zn-MO-P-21,0* minta esetében. Ennek alapján úgy tűnik, hogy a magasabb pH nemcsak magasabb cink-oxid-tartalmat eredményez, hanem – amint arra az XRD vizsgálatok eredményei is rámutatnak – nagyobb átlagos átmérőjű kristályokat is, melyek egyre szélesebb méreteloszlású részecskepopulációban foglalnak helyet.

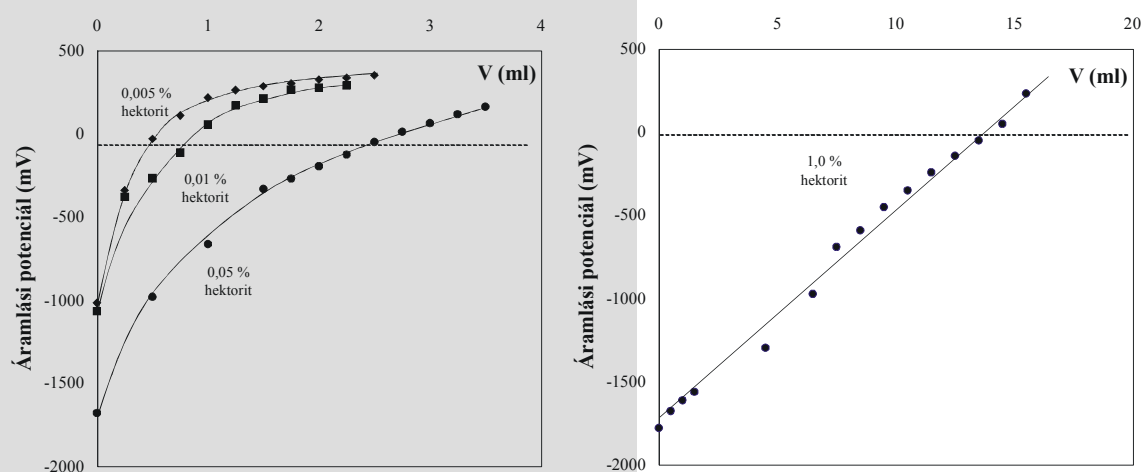
5.2.3. Heterokoaguláció

A heterokoagulációs eljárással preparált mintákat az 5.1.1. fejezetben ismertetett módon előállított *Zn-0-FL-S*, *Zn-0-LH-S* és *Zn-0-TH-S* szolok és szintetikus nátrium-hektoritot (a továbbiakban: hektoritot) tartalmazó vizes közegű szuszpenziók összekeverésével állítottam elő. Az eljárás alapelvét, amelyet az 7. c. ábra is szemléltet, az 3.3. fejezetben ismertettem.

A heterokoagulációs preparálás előtt felületi áramlási potenciál méréseket végeztem, melynek során az agyagásvány-szuszpenziót cink-oxid-hidroxid szolokkal „titráltam”, majd a mérési eredményekből következtettem a heterokoaguláció optimális arányaira. A hektoritból 1,0 %-os szuszpenziót készítettem, amit aztán a kívánt módon hígítottam a titráláshoz. A hektorit-szuszpenzió 10 ml-es részleteihez kis részletekben adagoltam a pozitív töltésű részecskéket tartalmazó szolt, miközben regisztráltam az áramlási potenciál változását. Erre az ún. töltéstitrálásra mutat be néhány példát a 23. a. és b. ábra.

A töltéstitrálás során ugyanaz történik, mint a preparálási folyamat alatt: az egyre nagyobb számú pozitívan töltött nanorészecske a hektoritlemezek felületére tapadva semlegesíti a negatív töltéseket, és a zero áramlási potenciálértéknek megfelelő hozzáadott térfogatnál minden negatívan töltött hely foglalttá válik. Tovább adagolva a szolt, áttöltést figyelhetünk meg, a teljes heterokoagulált rendszerre vonatkozó áramlási potenciálérték a pozitív tartományba tolódik. A 23. a. ábrán a + 507 mV áramlási potenciállal rendelkező *Zn-0-LH-S* szollal titrált 0,005; 0,01 és 0,5 %-os hektorit-szuszpenziók titrálási görbéi azt mutatják, hogy az agyagásvány koncentrációjának emelése esetén egyre nagyobb szolmennyiség szükséges az áttöltés eléréséhez, összhangban az egyre nagyobb mennyiségű negatív töltés jelenlétével. Azonban

nemcsak az agyagásvány koncentrációja, hanem a szol minősége is befolyásolja a titrálási görbe menetét és a semlegesítési pont helyzetét.



23. ábra: (a) 10 ml térfogatú, eltérő töménységű hektorit-szuszpenziók titrálása Zn-0-LH-S szollal (a tiszta szol áramlási potenciálja + 507 mV), (b) 10 ml 1,0 %-os hektorit-szuszpenzió titrálása Zn-0-TH-S szollal (a tiszta szol áramlási potenciálja + 1100 mV)

A 23. b. ábrán a + 1100 mV áramlási potenciállal rendelkező Zn-0-TH-S szolra jellemző titrálási görbe látható. Ebben az esetben a szol töltése több mint kétszerese a lúgos hidrolízissel előállított Zn-0-LH-S szolra jellemző értéknek. Ennek köszönhető, hogy bár ebben az esetben a hektorit koncentrációja 20-szor nagyobb (1 %), mint az 23. a. ábra szereplő leg­tö­ményebb szuszpenzióban; a Zn-0-TH-S szolból mégsem szükséges a Zn-0-LH-S szol térfogatának 20-szorosa a semlegesítéshez (ami 50 ml), hanem már kb. 14 ml adagolása után elérkezünk a töltésszemleges állapotba. A titrálás során a rendszerek annál gyorsabb ülepedést mutattak, minél közelebb voltak a töltésszemleges állapothoz, melynek oka, hogy a tasztási potenciál csökkenése miatt a diszperziók koagulált állapotba kerültek.

Az agyagásvány koncentrációja és a szol minősége mellett fontos figyelembe venni a titrálási görbék összevetésénél, hogy a hektorit-szuszpenzió pH-ja a természetes értéknek felel meg (pH= 7-9, töménységtől függően). Amikor az alacsonyabb pH-jú szolokat adagoljuk, akkor a szol részecskéinek töltésállapota a pH megváltozása miatt szintén megváltozik.

A porminták előállítása során a nanorészecskéket tartalmazó szolokat 1 %-os hektorit-szuszpenzióval heterokoaguláltattam a töltésszemleges pontnak megfelelő térfogatarányban. Az adagoláskor a hektorit-szuszpenziót erőteljesen kevertem. A heterokoagulációt a keverés leállításával megfigyelhető laza flokkulumok képződése mutatta. Gyorsan ülepedő, nagyon laza szerkezetű cink-oxid/hektorit kompozitokat kaptam és az ülepedés előrehaladtával víztisztán átlátszó felülúszó jelent meg a diszperziókban. A kapott termékeket mostam, centrifugáltam,

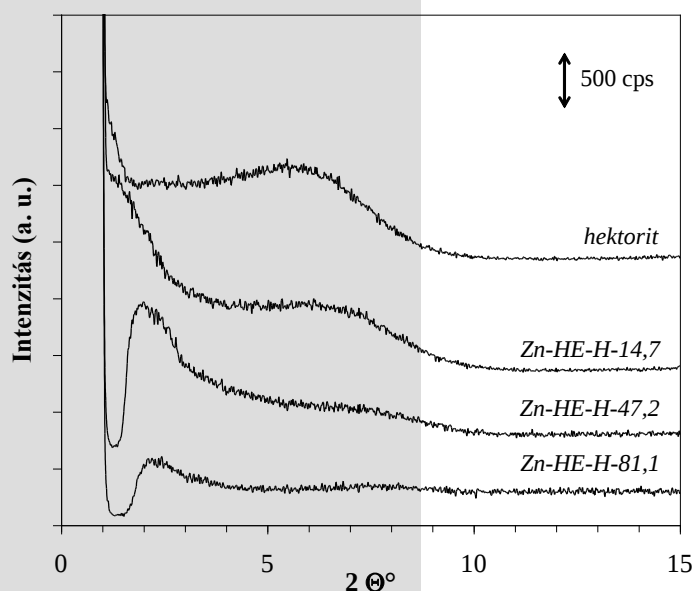
majd 400 °C-on 3 órán át kalcináltam. Az így előállított nanokompozitok jellemzőit és elnevezését a 6. táblázat ismerteti.

6. táblázat: A vizes közegű heterokoagulációs módszerrel preparált nanokompozitok jellemzői és elnevezése

Szol	V _{hektorit} (ml)	V _{szol} (ml)	ZnO –tartalom (tömeg%)	Mintakód
Zn-0-LH-S	40	400	47,2	Zn-HE-H-47,2
Zn-0-TH-S	285	400	14,7	Zn-HE-H-14,7
Zn-0-FL-S	100	160	81,1	Zn-HE-H-81,1

A kalcinálás során a cink-acetát prekursor vegyület segítségével előállított kompozitminták (Zn-HE-H-14,7 és Zn-HE-H-81,1) szemcséin szürkés-fekete réteg képződött, amelyet az anyagban maradt acetát-ionok lebomlása során képződött szénréteg hozott létre. Ennek alapján úgy tűnt, hogy a későbbi fotooxidációs alkalmazás szempontjából a cink-klorid prekursorból kiindulva szintetizált Zn-HE-H-47,2 minta kedvezőbb tulajdonságokkal rendelkezik, mivel a katalitikusan aktív felületi helyek itt szabadon maradtak.

A nanokompozitok és az üres hektorit hordozó röntgendiffrakciós felvételei megerősítik, hogy – a preadszorpciós módszerhez hasonlóan – a heterokoagulációs eljárással is bevihetők a nanorészecskék az agyagásvány rétegek közti terébe és kialakítható az interkalációs struktúra (24. ábra).



24. ábra: Heterokoagulációs eljárással preparált ZnO-hektorit nanokompozitok és a hektorit hordozó röntgendiffrakciós felvételei

A heterokoagulációs eljárással kapott minták esetében hasonló röntgendiffraktogramokat mértem, mint a preadszorpciós eljárással készített mintáknál. Fontos különbség azonban, hogy a

hektorit nem rendelkezik olyan éles saját reflexióval, mint amelyet a montmorillonit esetében tapasztaltunk. Az interkalációs reflexió jellege viszont nem mutat jelentős különbséget. Látható, hogy az eredeti Na-hektorit reflexió intenzitása hogyan csökken a cink-oxid mennyiségének növekedésével ($d_L = 1,1-1,4$ nm). A 81,1 tömeg % cink-oxid-tartalom mellett gyakorlatilag eltűnik ez a csúcs. A tipikus pillérezett szerkezetre jellemző bázislaptávolság adatok csak kis mértékben térnek el egymástól ($d_L = 4,1 - 4,5$ nm), a *Zn-HE-H-14,7* mintánál azonban az interkalációs szerkezet reflexiója és a primer röntgensugár összeolvad, ezért a pillérezett bázislaptávolság nem állapítható meg egyértelműen. Az ezekből az adatokból meghatározható átlagos pillérméret 3,1 – 3,5 nm.

A *Zn-HE-H*-sorozatú minták és a hordozó fajlagos felület adatait N_2 -gázadszorpció segítségével határoztam meg. Ennek alapján elmondható, hogy a nanorészecskéket nem tartalmazó hektorit hordozó igen magas, $225 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nagyságú fajlagos felülete nem növekedett tovább a cink-oxid nanorészecskék bevitelével, mivel a kompozitmintákra jellemző adatok 49 – $85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ között váltakoznak. A 81,1 tömeg% cink-oxidot tartalmazó *Zn-HE-H-81,1* minta esetében kaptuk a legkisebb értéket, ami jelzi, hogy a nagy mennyiségben jelenlévő nanokristályok aggregálódhatnak és eltorlaszolhatják a felületmeghatározáshoz alkalmazott nitrogéngáz molekulái előtt a pórusokba vezető utat. Az aggregáció tényét megerősítik a 25. ábrán látható transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek is.

25. ábra: Az (a) *Zn-0-FL-S*, (b) *Zn-0-LH-S* és (c) *Zn-0-TH-S* szolok és hektorit heterokoagulációjával preparált nanokompozitok TEM-felvételei és a nanorészecskék méreteloszlási függvényei

5.2.4. Önrendeződő filmek preparálása

A többrétegű kompozit nanofilmeket a üveglemez hordozó felületén preparáltuk a nanorészecskék és az agyagásványok önrendeződő tulajdonságát alkalmazva. A filmképződés mechanizmusát a 3.3 fejezetben már részleteztem, itt csupán visszaautalnék arra, hogy lényegében itt is heterokoagulációról van szó, amely azonban sík felületen (2 dimenzióban) játszódik le szemben a tömbfázisban (3 dimenzióban) lejátszódó heterokoagulációval (előző alfejezet), ahol nem filmek, hanem porminták képződnek.

Az üveglemezeket felhasználás előtt detergens-oldatban 20 percig ultrahanggal tisztítottuk, majd az adszorbeálódott tenzidek eltávolítása céljából 1 órán át krómkénsavban állni hagytuk. Ezután az üveglapokat többször desztillált vízzel öblítettük, levegőáramban szárítottuk és azonnal felhasználtuk őket az önrendeződő filmek előállításához. Az üveglemezek felülete negatív töltéssel rendelkezik. A nanorészecskéket a *Zn-0-FL-S* szorból, az agyagásvány-lamellákat pedig 0,05 %-os hektoritszuspenzióból a következőképpen vittük a felületre (a filmkészítés módját sematikusan az 3.3. fejezetben található 7. d. ábra mutatja):

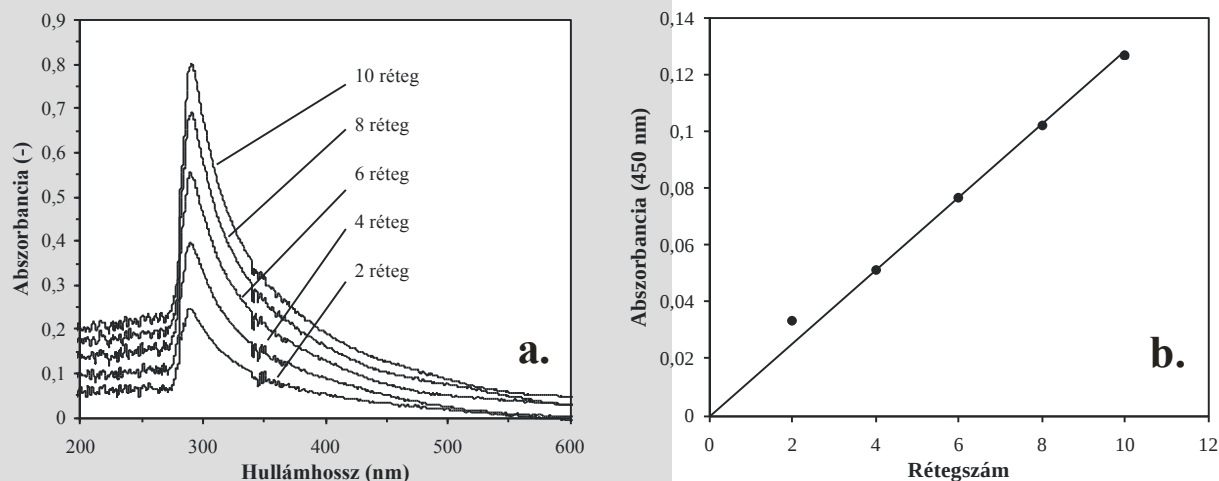
- (1) A hordozót a pozitívan töltött részecskéket tartalmazó *Zn-0-FL-S* szorbba merítettük 20 percig.
- (2) Az üveglemezt deszt. vízzel öblítettük, majd levegőáramban megszáritottuk.
- (3) Az üveglemezt a nanokristályok első (mono)rétégeivel a felületén a negatív töltésű hektoritszuspenzióba merítettük 20 percig.
- (4) Az üveglemezt most egy félvezető/rétegszilikát kompozit réteggel a felületén ismét deszt. vízzel mostuk.
- (5) Az (1)-(4) lépéseket kilenc alkalommal megismételtük.

Az eljárás végeztével egy multiréteges filmet kapunk, melyet cink-hidroxid nanorészecskék és hektorit-lamellák tíz egymást követő kompozit rétege alkot. Bár a nanorészecskék nem-sztöchiometrikus összetétellel rendelkeznek (ugyanis kevert oxid-hidroxidok) mégis, hogy kifejezzem a különbséget köztük és a tiszta cink-oxid között, cink-hidroxidként utalok a továbbiakban rájuk. Ezt a filmet a következőkben *Zn-HE-F-10* mintakóddal jelölöm.

Egy másik preparálás során az előzővel azonos felépítésű nanofilmet készítettünk, de itt a filmet 3 órán keresztül 400 °C-on kalcináltuk, így az tíz cink-oxid/hektorit kompozit réteget tartalmaz. Ezt a kalcinált filmet a következőkben *Zn-HE-F-10k* mintakóddal jelölöm.

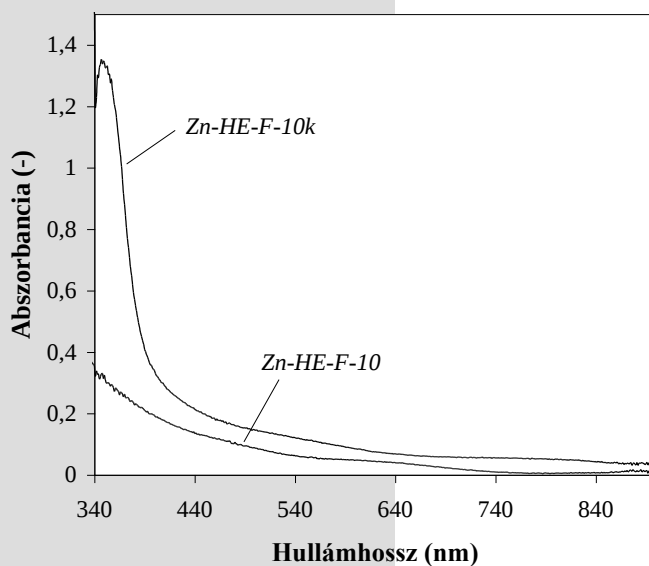
Az önrendeződő nanofilm rétegei egyenletesen kerülnek fel a hordozó üveglapra, amint azt az UV-VIS mérések bizonyították. Az abszorpciós spektrumok sávjai egyenletesen növekednek

a felvitt rétegek számának növelésével (26. a. ábra). A 26. b. ábrán a $\lambda = 450$ nm-es hullámhossznál meghatározott abszorbanciaértékeket tüntettem fel. Kis rétegszámnál ($n \leq 10$) az előállított ultravékony filmek elnyelése majdnem lineáris növekedést mutatott a rétegszám növekedésével, mutatva, hogy az adszorpció erőssége minden egyes lépésnél közel azonos volt.



26. ábra: (a) a Zn-HE-F filmek UV-Vis abszorpciós spektrumai eltérő (2-10) rétegszámok esetén, (b) ugyanazon filmek elnyelése eltérő rétegszámok esetén, $\lambda = 450$ nm-es hullámhossznál mérve

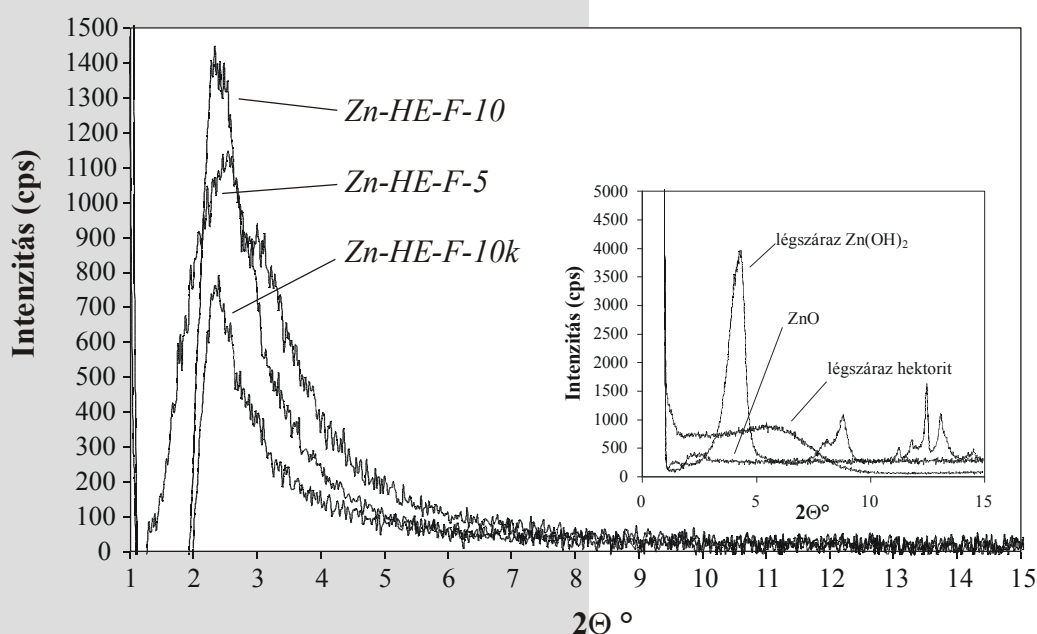
A kísérletek során végrehajtott vizuális megfigyelések szerint a Zn-HE-F-10 nanofilm finom és eléggé homogén szerkezettel rendelkezett, valamint látható fény rávetülésekor interferenciaszíneket is mutatott. Amint az várható volt, hogy a kalcinálás jelentősen megváltoztatta a film optikai színeképét (27. ábra).



27. ábra: A Zn-HE-F-10 nanofilm optikai spektrumának változása a 400 °C-os hőkezelés hatására

Ez az abszorbancia nagymértékű növekedésében nyilvánult meg a $\lambda = 340 - 380$ nm-es hullámhossztartományban, ill. a félvezető nanokristályokra jellemző abszorpció él a magasabb hullámhosszak felé tolódott, aminek a legvalószínűbb magyarázata az, hogy a kalcinálás során nagyobb méretű cink-oxid részecskék jöttek létre a *Zn-HE-F-10k* nanofilmbe.

Az újabb rétegek felvitelével és a kalcinálással járó változásokat a nanofilmek szerkezetének röntgendiffrakciós vizsgálatával is követtük. A diffraktogramokat 5 és 10 kompozitréteg felvitele után mértük és egy mérést kalcinálás után is végeztünk a 10 rétegű mintára (28. a. ábra).



28. ábra: A nem kalcinált cink-hidroxid/hektorit nanofilmek XRD-felvételei 10 és 5 rétegszám esetén, ill. a 10 rétegű film kalcinálás utáni röntgendiffraktogramja. Ábrabetét: a hektorit, a cink-hidroxid és a cink-oxid röntgendiffrakciós felvétele

Az XRD-felvételek mindhárom esetben csupán egy széles reflexiót tartalmaznak a $2\theta = 2 - 6^\circ$ szögtartományban. A csúcsok pozíciója és a megfelelő bázislap-távolságok egymáshoz nagyon közel vannak ($d_L = 3,65 - 3,85$ nm). Ezek a távolságok egyik egyéni filmképző komponenshez sem rendelhetők, mivel az azokra jellemző diffrakciós csúcsok más 2θ fokoknál találhatók (28. ábra, betét). Így azt a következtetést vonhatjuk le, hogy egy teljesen új réteges szerkezet képződött, amelyet a szilikátrétegek közé interkalálódott nanorészecskék kompozitrétegei alkotnak. Mivel egy hektoritlemez vastagsága 1 nm, a rétegek közötti térbe beépült nanokristályok átlagos átmérője 2,8 nm körüli érték. Bár a diffrakciós csúcsok pozíciója alig változott a rétegszám növelésével, az intenzitásuk határozott növekedést mutatott. Ez arra enged

következtetni, hogy az egyre több réteg felvitelével a film ugyanazokat a szerkezeti elemeket tartalmazza, csupán a komponensek száma növekszik, amint a film vastagsága növekszik. Kalcinálás után az intenzitások erős csökkenését figyeltük meg: a cink-hidroxid dehidratációja következtében a film szerkezete rendezetlenebbé vált, mint amilyen az eredeti (nem kalcinált) struktúra.

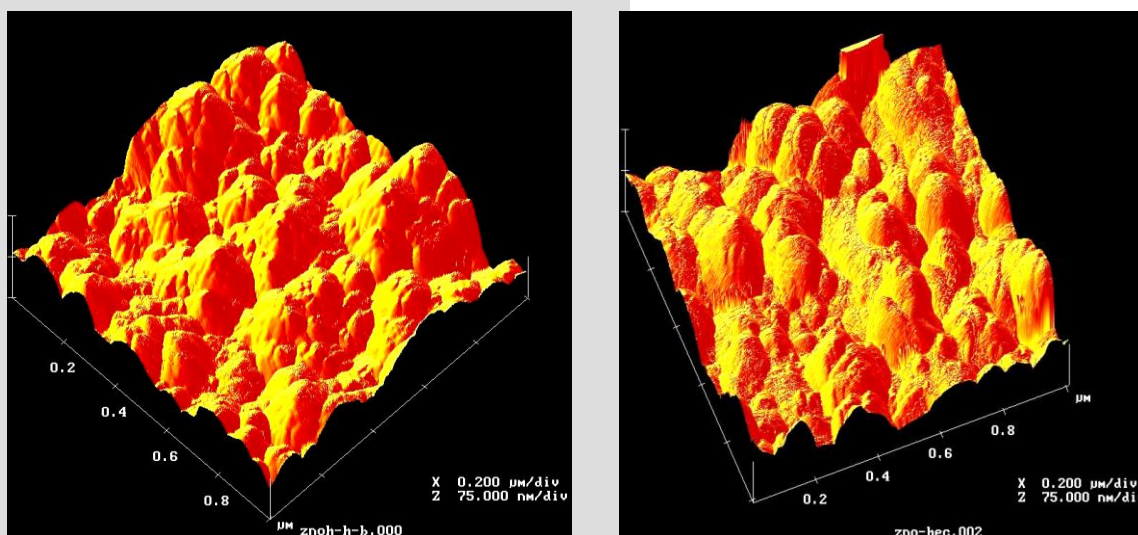
A nanofilmek vastagságát a filmek tömegének és az üveglemezek felületének mérése alapján határoztuk meg. A cink-hidroxidra $3,05 \text{ g cm}^{-3}$, a hektoritra pedig $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ makroszkopikus sűrűségeket alkalmazva (így $2,85 \text{ g cm}^{-3}$ értéket kapva a kompozit átlagos sűrűségére) a vastagságértékeket az 11. egyenlet alapján határoztuk meg:

$$d = \frac{m}{\rho A} \cdot 10^4, \quad (11)$$

ahol a d a felvitt film vastagsága (nm), m a tömege (mg), ρ a sűrűsége (g cm^{-3}) és A a felülete (cm^2). A nanofilmek tömege lineárisan növekedett a felvitt rétegek számával, ami alátámasztja a spektrofotométeres vizsgálatok eredményeit, amelyek szerint a már felvitt és az újonnan preparált rétegek közötti kötőerők nem mutatnak lényeges változást a rétegszám növekedésével. A különböző nagyságú felületeken preparált *Zn-HE-F-10* filmek számított vastagságai 374 és 402 nm között váltakoztak. Ez a szűk intervallum a filmkészítési módszer jó reprodukálhatóságát jelzi, az átlagos érték $392 \pm 10 \text{ nm}$. Mivel a nanofilmek tíz kompozit réteget tartalmaztak, egy nanorészecske/hektorit réteg vastagsága megközelítőleg 40 nm. Ez az érték egy nagyságrenddel nagyobb, mint a röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján meghatározott 3,8 nm-es vastagság. Véleményünk szerint az eltérés abból adódik, hogy az önrendeződő mechanizmus alapján képződő rétegek kialakulása során nem csupán egyéni nanorészecskék és hektoritlamellák adszorbeálódnak, hanem részben aggregátumok formájában is történhet a felületi megkötődés. A röntgendiffrakciós felvételeken mégsem tapasztalunk a hektorit-hektorit szerkezetre jellemző bázislaptávolságnak, vagy a cink-hidroxidnak megfelelő reflexiót, mivel a vizes diszperziós közegbe merülő filmbe könnyen megtörténhet a komponensek lokális újrendeződése: a nanorészecskék – a töltésviszonyok hatására – beépülnek a két hektoritréteg közötti zónába, és ezeknek a doméneknek a periodikus rendeződése építi fel a teljes nanoszerkezetet.

A cink-hidroxidot és cink-oxidot tartalmazó nanofilmek felületi morfológiájának meghatározása céljából atomerő-mikroszkópos (AFM) vizsgálatokat is végrehajtottunk, amelyek során a mintákat az előzetesen preparált filmekből vágtuk ki. Egy kb. $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ -es kivágott darabot a mikroszkóp mintatartó lemezére ragasztottunk. A 29. a. és b. ábrák a *Zn-HE-F-10* és a *Zn-HE-F-10k* nanofilmek AFM pásztázó felvételeit mutatják. A magas frekvenciás zajt a

mikroszkópba épített program segítségével távolítottuk el. A pásztázó módszer miatt a képeken látható magasságok nem egyenlőek a nanoszerkezetű felület magasságaival, azonban a detektált „hegyek” és „völgyek” vízszintes dimenziói pontosak. Mindkét esetben 70 nm körüli vízszintes távolságok jellemzők a durvább felületi struktúrákra, azonban finom részletek is találhatók egészen 10 nm-es méretig. Ebből arra következtethetünk, hogy a kalcinálás nem okozott jelentős változást a filmek finomszerkezetében.



29. ábra: (a) A Zn-HE-F-10 nanofilm és (b) a Zn-HE-F-10k nanofilm atomerő-mikroszkópos felvétele. A felvétel mindkét esetben $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ nagyságú felületről, tapping üzemmódban készült

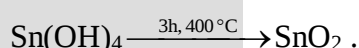
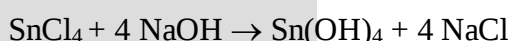
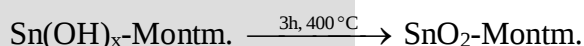
5.3. Ón-dioxid-rétegszilikát nanokompozitok előállítása

Az ón-dioxid napjainkban a leggyakrabban vizsgált félvezető anyagok körébe tartozik, mivel sokoldalú felhasználási lehetősége révén számos fizikai-kémiai folyamatban kiterjedten alkalmazható. N-típusú félvezetőként igen érzékeny a redukáló tulajdonságú gázokra (CO , H_2 , alkohol, szénhidrogének), ezért gázszenzorként alkalmazható [131,132]. A szenzorként való alkalmazás során fontos szerepe van az ón-dioxid-részecskék méretének, mivel annak csökkenése az érzékenység növekedését idézi elő [133]. Fotokatalitikus tulajdonságai alapján felhasználható szerves molekulák vizes közegű lebontására [116], ezáltal a környezetvédelem területén is jól hasznosítható. Ezenkívül kiterjedten alkalmazzák még, mint elektródanyagot is [134]. Több alkalmazás során előnyösebb, ha az SnO_2 -nanokristályokat filmbe rögzített formában alkalmazzák, ezért az utóbbi időben az ón-dioxidot tartalmazó réteges nanofilmek preparálása is egyre nagyobb hangsúllyal szerepel [97,99].

A fenti alkalmazások egyaránt megkívánják, hogy nagy fajlagos felületű, kis részecskemérettel rendelkező nanokristályos ón-dioxidot állítsunk elő. A jelenleg használatos kolloidkémiai módszerek közül a legtöbb általában reverz mikroemulziók cseppecskéiben állítja elő az ón-dioxid-nanorészecskéket [98,135], azonban ezen módszerek hátránya a nagy mennyiségű szerves oldószer és tenzid használata, amely költségessé és nem környezetbarát technológiai folyamattá teszi az eljárásokat. Ennek elkerülése céljából célszerű vizes közegben dolgozni, így vannak törekvések ón-dioxid-nanorészecskék hidrotermális eljárással történő szintézisére [136], valamint olyan módszerek kifejlesztésére, ahol stabilizálószerként is olcsó és környezetkímélő anyagokat, pl. réteges szilikátokat használnak [137-139].

5.3.1. Heterogén nukleáció (preadszorpció szintézis)

Jelen munkában egy olyan vizes közegű preadszorpció preparálási eljárást ismertetek, amely során az ón-dioxid-nanokristályokat heterogén nukleációval montmorillonit-hordozón növesztettem. Ennek során az előzetesen az 1%-os agyagásvány-szuszpenzióhoz adott ón-tetraklorid hatására a montmorillonit-hoz kötött nátriumionok Sn^{4+} -ionokra történő cseréjét ill. az ioncserekapacitás fölött feleslegben lévő Sn^{4+} -ionok adszorpcióját hajtottam végre. Az Sn^{4+} prekursor ionokat lúgos hidrolízissel ón-hidroxiddá alakítottam, majd a kapott anyagot kalcináltam, melynek során az alábbi reakciók játszódnak le:

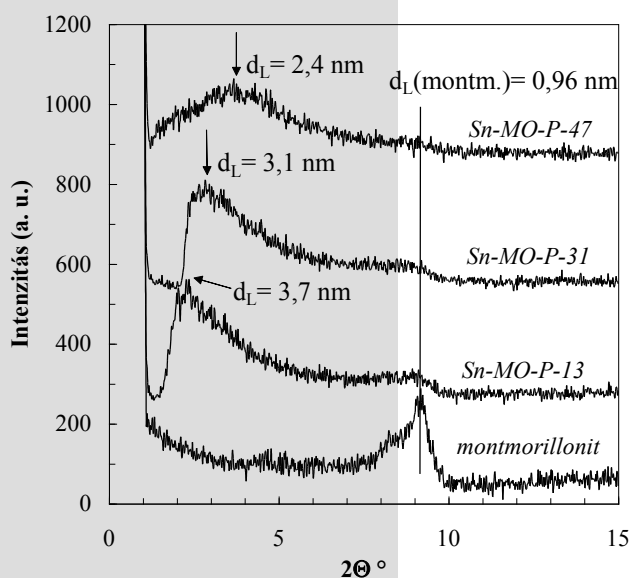


Az előállítást az alábbiak szerint valósítottam meg: 200 ml 1 %-os nátrium-montmorillonit-szuszpenzióhoz 0,7012; 2,1036 és 4,2072 g ón-tetraklorid-pentahidrátot adtam keverés közben, majd a szuszpenziót 1 napig kevertettük, mialatt az ioncsere-folyamatok lejátszódtak. Ezután cseppenként 24; 72 és 144 ml 0,5 M nátrium-hidroxid-oldatot adagoltam, mellyel a hidroxidionokból 50 %-os sztöchiometrikus felesleget biztosítottam. Utána még 5 percig kevertettem, majd 1 órát állni hagytam a diszperziókat. Centrifugálás után az üledéket absz. etanollal mostam, majd 2 órán át 80 °C-on szárítottam. Szárítás után a mintákat csökemencében 5 °C perc⁻¹ felfűtési sebesség mellett 400 °C-on 3 órán át kalcináltam. Az összehasonlító mintaként használt montmorillonitot hasonló körülmények között előzetesen kalcináltam. Az előállítás körülményeit, a minták jellemzőit és a mintakódokat az 7. táblázat tartalmazza.

7. táblázat: A vizes közegű preadszorpciós módszerrel preparált ón-dioxid tartalmú nanokompozitok jellemzői

Mintakód	SnO ₂ –tartalom (tömeg%)	Bázislaptávolság (nm)	d _{XRD} (nm)
montmorillonit	-	0,96	-
Sn-MO-P-13	13	3,7	2,7
Sn-MO-P-31	31	3,1	2,1
Sn-MO-P-47	47	2,4	1,4

A kalcinált ón-dioxid-montmorillonit nanokompozit száraz anyag porfelvételei az 30. ábrán láthatók. Megállapítható, hogy az ón-dioxid-részecskék keletkezése az ásvány párhuzamos elrendeződésű lamelláris szerkezetét megváltoztatja, mivel az eredeti, 0,96 nm-nek megfelelő szögénél található montmorillonit-reflexió mellett a kisebb szögek tartományában – a cink-oxid nanokompozitokhoz hasonlóan – interkalációs csúcs jelenik meg. Az ón-dioxid mennyiségének növelése a Bragg-reflexiók intenzitásának csökkenését és a félértékszélesség növekedését vonja maga után. Az eredeti montmorillonit bázislaptávolságának megfelelő (9,2°-nál található) csúcs intenzitásának csökkenése azzal magyarázható, hogy az ón-dioxid mennyiségének növelésével a képződött nanorészecskék az agyagásvány-lamellák mind nagyobb hányadát kitámasztják, így a Sn-MO-P-47 minta esetében az eredeti montmorillonit-struktúra gyakorlatilag teljesen eltűnik, ami teljes interkalációra utal.

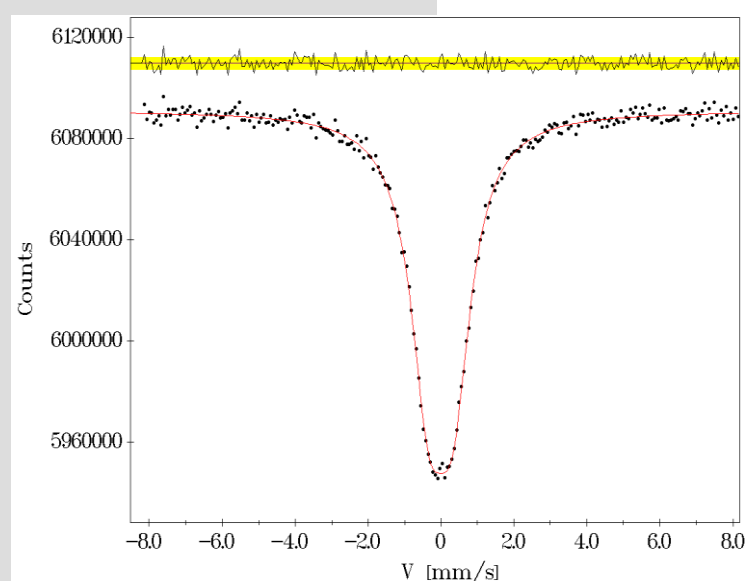


30. ábra: Az ón-dioxid-montmorillonit nanokompozitok és a kalcinált montmorillonit XRD porfelvételei

Másik figyelemre méltó jelenség az interkalált agyagásvány bázislaptávolságának változása az ón-dioxid mennyiségének növekedésével. Ezek az értékek 2-3 nm-es tartományban mozognak, ami szükségképpen azt is jelenti, hogy a lapokat pillérező részecskék mérete szintén a

nanométeres tartományban van (7. táblázat). A várható tendenciával ellentétben viszont minél nagyobb mennyiségű reagensből keletkeztek az ón-dioxid-nanorészecskék, annál kisebb az általuk kitámasztott montmorillonitlamellák bázislaptávolsága (7. táblázat, 30. ábra).

Ez a tény csak egy dolgot jelenthet: a koncentráció növekedésével nem növekedett, hanem csökkent a képződött pillérező ón-dioxid-nanokristályok átmérője. Ezt a jelenséget a mintákon végzett Mössbauer-vizsgálatok is alátámasztották, melyek szintén igazolták a koncentráció és a részecskeméret közötti fordított arányosságot. Az 31. ábra az Sn-MO-P-13 jelű minta $T = 290\text{ K}$ hőmérsékleten felvett ^{119}Sn -Mössbauer-spektrumát mutatja. Valamennyi minta esetében az Sn^{4+} -valenciaállapotnak megfelelő, a 31. ábrán bemutatottal lényegileg egyező formájú Mössbauer-spektrum adódott.



31. ábra: Az Sn-MO-P-13 jelű minta $T = 290\text{ K}$ hőmérsékleten felvett ^{119}Sn Mössbauer-spektruma

A spektrumokat olyan egyetlen, szimmetrikus Lorentz-dublett illesztése útján értékeltük ki, amely a ^{119}Sn atommag és a környező elektromos töltések közötti elektromos kvadrupólus kölcsönhatást reprezentálta. A kapott eredményeket az 8. táblázat mutatja.

Az ^{119}Sn izomereltolódás és a relatív spektrumterület Mössbauer-paraméterek hőmérséklet-függése alapján kiszámíthatóak a vizsgált nanokompozitok ún. Debye-ekvivalens jellemzői: M_{eff} és Θ_M . Az ún. effektív rezgő tömeg, M_{eff} , azon hipotetikus, ideális, egyatomos Debye szilárdtest atomjának móltömegét jelenti, amelyben az atomok rezgési állapota a vizsgált nanokompozitokban lévő ^{119}Sn -magok rezgési állapotával megegyező [140]. Θ_M az ugyanezen szilárdtest Debye-hőmérsékletét jelenti. Az izomereltolódás és relatív vonalterület Mössbauer-paramétereinek hőmérsékletfüggése alapján számított M_{eff} és Θ_M paraméterek a 9. táblázatban láthatóak.

8. táblázat: A ^{119}Sn Mössbauer-spektrumok illesztése útján kapott Mössbauer-paraméterek

<i>Sn-MO-P-13</i>	T = 78 K	T = 173 K	T = 290 K
Terület/alapvonal (mm/s)	0,1028(4)	0,0850(4)	0,0586(4)
Izomereltolódás (mm/s)	0,029(2)	0,016(3)	-0,007(4)
Kvadrupólus-felhasadás(mm/s)	0,700(6)	0,700(8)	0,67(1)
Vonalszélesség (mm/s)	1,23(1)	1,197(13)	1,21(2)
<i>Sn-MO-P-13</i>	T = 78 K	T = 173 K	T = 290 K
Terület/alapvonal (mm/s)	0,1484(4)	0,1294(10)	0,0990(1)
Izomereltolódás (mm/s)	0,0453(15)	0,026(4)	0,0047(15)
Kvadrupólus-felhasadás(mm/s)	0,662(4)	0,68(1)	0,655(4)
Vonalszélesség (mm/s)	1,133(6)	1,112(17)	1,107(6)
<i>Sn-MO-P-13</i>	T = 78 K	T = 173 K	T = 290 K
Terület/alapvonal (mm/s)	0,2602(6)	0,220(2)	0,1782(2)
Izomereltolódás (mm/s)	0,056(1)	0,033(4)	0,008(1)
Kvadrupólus-felhasadás(mm/s)	0,765(3)	0,745(11)	0,769(3)
Vonalszélesség (mm/s)	1,327(5)	1,2566(192)	1,308(4)

9. táblázat: A ^{119}Sn Mössbauer-paraméterek hőmérsékletfüggése alapján számított Debye-ekvivalens jellemzők: az M_{eff} effektív rezgő tömeg és a Θ_M Deby- hőmérséklet

Mintakód	M_{eff} (g mol ⁻¹)	Θ_M (K)
<i>Sn-MO-P-13</i>	219	190
<i>Sn-MO-P-31</i>	195	234
<i>Sn-MO-P-47</i>	163	260

Úgy találtuk, hogy az effektív rezgő tömeg és a Debye-hőmérséklet korrelációban van a kompozitokban lévő nanorészecskék méretével. Az M_{eff} effektív rezgő tömeg növekszik, a Θ_M Debye-hőmérséklet pedig csökken a pillérező részecskék méretének növekedésével. Ez a korreláció azt mutatja, hogy a nanokristályok átlagos mérete (melyet a kompozitok bázislaptávolsága jelez) befolyásolja az ^{119}Sn magok rezgési állapotát az ón-dioxid nanorészecskékben.

Az együtt rezgő effektív tömeg csökkenő értéke a növekvő ón-dioxid tartalom hatására alátámasztja azt a röntgendiffrakciós vizsgálatok során levont következtetést, miszerint az ón-dioxid mennyiségének növelésével csökken a pillérező nanorészecskék mérete.

A Debye-hőmérséklet részecskeméret-függésének magyarázatának céljából a következő elmélet tűnik kézenfekvőnek. A Debye-hőmérséklet adott körülmények között egy adott anyagra állandó, és egy spektrumban egy szilárd részecske rezgésének maximális frekvenciáját definiálja:

$$\Theta_M = \frac{h\nu_{\max}}{k}, \quad (12)$$

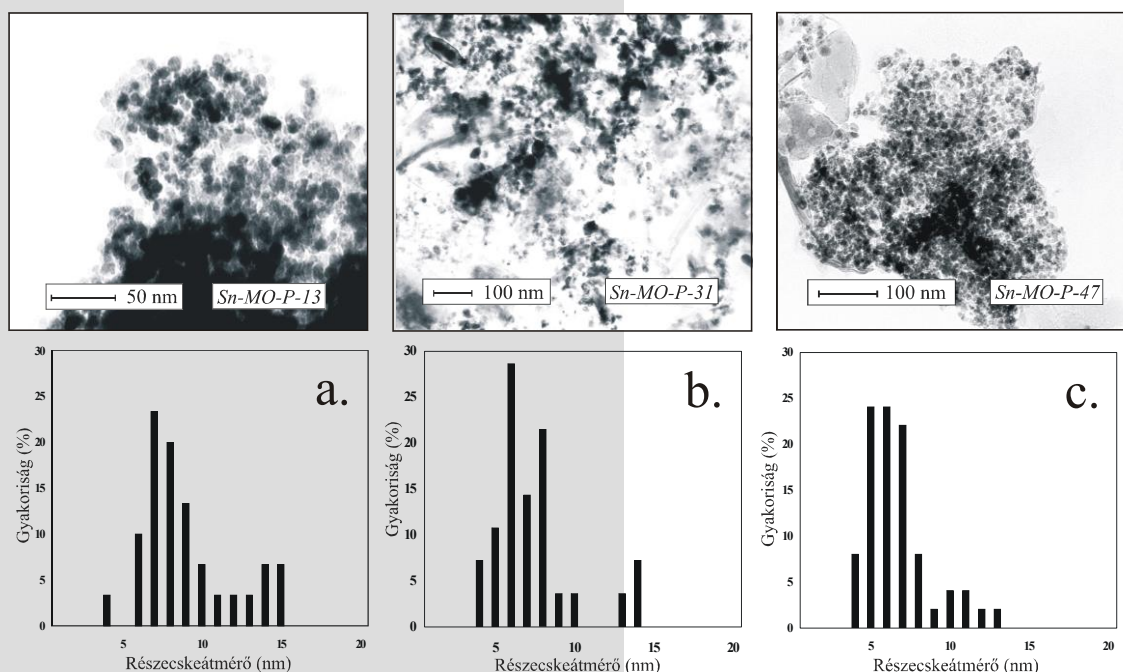
ahol h a Planck-állandó, k a Boltzmann-állandó és $\nu_{\max}$ a szilárd részecske rezgésének maximális frekvenciája. Amint az 12. egyenlet mutatja, a Debye-hőmérséklet egyenesen arányos egy oszcilláló atom rezgésének maximális frekvenciájával. A mi esetünkben az ^{119}Sn atom egy kisméretű nanorészecskében foglal helyet. Egy ilyen kisméretű nanorészecske esetében (amely néha csupán néhány tucat atomból áll) könnyen belátható, hogy szoros kapcsolat állhat fenn az egyéni atom és a teljes nanorészecske rezgési állapota között. Ennek folytán ha a minta magasabb Debye-hőmérséklettel rendelkezik, az azt jelenti, hogy az ^{119}Sn atom magasabb rezgési frekvenciával rendelkezik. Mivel ez a rezgés szorosan kapcsolódik az egész kisméretű nanorészecske vibrációjához, a nanorészecske maga is nagy valószínűséggel magasabb rezgési frekvenciával rendelkezik. Ez pedig szükségképpen azt jelenti, hogy a nanorészecske mérete és tömege kisebb, mivel a rezgési frekvencia a tömeggel fordítottan arányos. Ezen a módon a nanokompozitok ón-dioxid-tartalmának növekedésével szintén növekvő Debye-hőmérséklet ismét a csökkenő részecskeméretet támasztja alá.

A növekvő koncentrációknál tapasztalt csökkenő részecskeméret értelmezése a kolloidkémiaiában alapvető szerepet játszó Weimarn-szabály segítségével képzelhető el. Ez a tapasztalati törvényszerűség kimondja, hogy a diszperz rendszerek részecskemérete a relatív túltelítettség maximumgörbe szerint változik. A relatív túltelítettség az alábbi egyenlettel definiálható:

$$S = \frac{Q-L}{L}, \quad (13)$$

ahol Q az oldott anyag mennyisége és L az oldhatósága. Az ón-hidroxid igen alacsony oldhatósága eredményeként ($L = 10^{-56}$ g/100 ml szobahőmérsékleten) az alkalmazott relatív túltelítettségi arány igen magas (S az $1,5 \cdot 10^{55}$ - $9 \cdot 10^{55}$ tartományban van). Ennek megfelelően a részecskék az igen kis méretek tartományában képződnek. Ha növeljük a szintézis során az Sn^{4+} prekursor ionok koncentrációját, a gócképződés/gócnövekedés sebességének aránya egyre növekszik. Ez a jelenség okozza, hogy minél nagyobb a relatív túltelítettség, annál nagyobb a részecskesűrűség (az anyag gyorsan sok gócra oszlik el) és a részecskék egyre jobban gátolják egymás növekedését. Ennél fogva a primer részecskeméret igen kicsi, akár néhány nanométeres is lehet.

A mintákról készített TEM-felvételek egyértelműen mutatják az ón-dioxid-nanorészecskék jelenlétét (32. a-c. ábrák).



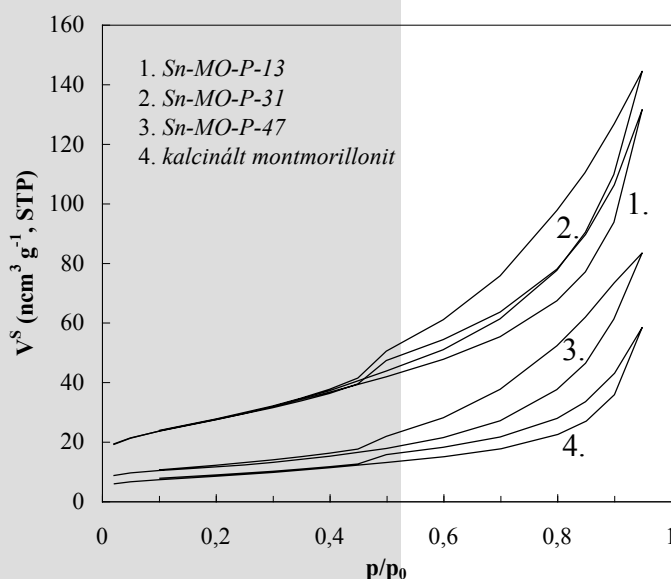
32. ábra: A preadszorpciós módszerrel előállított ón-dioxid-montmorillonit nanokompozitok TEM-felvételei és méreteloszlási függvényei: (a) Sn-MO-P-13 minta, $d = 9,1 \pm 2,8$ nm, (b) Sn-MO-P-31 minta, $d = 7,4 \pm 2,6$ nm, (c) Sn-MO-P-47 minta, $d = 6,6 \pm 2,3$ nm

A minták méreteloszlási függvényei az 5-15 nm-es tartományban húzódnak, azonban a részecskék több, mint 70 %-a az 5-10 nm-es mérettartományban található. Ez az adat a részecskék kielégítő mértékű monodiszperzitására utal, amelyet a montmorillonit-lamellák stabilizáló hatása segít megőrizni a kalcinálás során is. A TEM-felvételek alapján a részecskék mérete gyengén csökken a növekvő prekursor koncentrációk alkalmazása során, amely a Weimarn-szabályon alapuló tendencia jelenlétét látszik igazolni. A röntgendiffrakciós vizsgálatokon alapuló adatokhoz képest magasabb részecskeátmérőket minden bizonnyal az okozza, hogy míg a diffraktogramokban az interkalálódott (és ezáltal a montmorillonit által jelentős mértékben méretstabilizált) nanorészecskékről kapunk adatokat, addig a TEM-felvételek segítségével elsősorban az agyagásvány-lemezek külső felületén található, vagy esetlegesen a tömbfázisban képződött nanorészecskékről nyerhetünk információkat. Ezt megerősíti az is, ami a 32. c. ábrán különösen jól látható, ugyanis itt a nanorészecskék egy montmorillonit-lemezke felületén képződve élesen kirajzolják annak kontúrjait.

A nanokompozitok fajlagos felületére és porozitására vonatkozó adatokat a 10. táblázat foglalja össze, a 33. ábra pedig a minták N₂-gázadszorpciós izotermáit mutatja.

10. táblázat: Az ón-dioxid-montmorillonit nanokompozitok N_2 -gázadszorpciós mérésekkel nyert paramétereit

Mintakód	a_{BET}^S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	a_{mp}^S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{mp}^S ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
montmorillonit	30,0	2,95	0,00125
Sn-MO-P-13	98,5	6,34	0,00246
Sn-MO-P-31	98,1	7,72	0,00300
Sn-MO-P-47	39,9	10,75	0,00522



33. ábra: Az ón-dioxid-montmorillonit nanokompozitok és az üres hordozó N_2 -gázadszorpciós izotermái

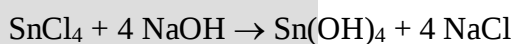
A 33. ábrán látható izotermák alapján egyértelműen kijelenthetjük, hogy az ón-dioxid nanorészecskék beépülése jelentős mértékben megváltoztatja a montmorillonit szerkezetét és adszorpciós tulajdonságait. Az azonos relatív nyomáshoz tartozó fajlagos adszorbeált mennyiség a kompozitminták esetében jóval nagyobb, mint a nanorészecskék nélküli montmorillonit hordozón. Ez a jelenség a minták megnövekedett fajlagos felületének köszönhető (10. táblázat), mivel az ón-dioxiddal pillérezett szerkezetű rétegszilikátban a N_2 -molekulák nagyobb felülethez képesek hozzáférni, ugyanis a pillérezetlen rétegek akadálytalanul összesimulhatnak. Ezen kívül a nanorészecskék saját felületükkel is hozzájárulnak a teljes fajlagos felület növeléséhez. Ugyanakkor a kalcinálás bizonyos mértékig csökkenti a fajlagos felület értékeit, ami a minták hő hatására bekövetkező durvulásával magyarázható. Az izotermákból és az a_{BET}^S értékekből is látszik, hogy nem érdemes túlzott mértékben növelni a bevitt ón-dioxid mennyiségét, míg ugyanis a 13 és 31%-os minták hasonlóan magas fajlagos felületet mutatnak, addig a 47%-os minta esetében már jelentős csökkenés figyelhető meg. Ebben az esetben ugyanis már olyan

nagymértékű az agyagásvány interlamelláris terének betöltöttsége, hogy a nagyszámú ón-dioxid részecske elzárja a nitrogéngáz útját, egyfajta dugót képezve az anyag pórusaiban. Magas koncentrációknál a részecskék erősebb aggregációja szintén szerepet játszik a fajlagos felület csökkenésében. A beépült ón-dioxid mennyiségének növelésével erőteljesen növekszik a teljes fajlagos felületen belül a mikropórusfelület részaránya, a 47%-os mintánál maximumértéket mutatva. Ez az adat is arra utal, hogy ebben az esetben már a nanorészecskék kisebb-nagyobb aggregátumok formájában helyezkednek el a montmorillonit lamellái között, ami ugyan csökkenti a részecskék felületének elérhetőségét – így a fajlagos felületet is – de kedvező lehetőséget nyújt a mikropórusok képződéséhez.

5.3.2. Heterokoaguláció

A heterokoagulációs eljárás alkalmazása az ón-dioxidot tartalmazó minták esetében is – csakúgy mint a cink-oxid tartalmú nanokompozitok preparálása során – megkívánja a pozitívan töltött felülettel rendelkező nanorészecskék előzetes előállítását, amelyek aztán képesek a negatív felületű agyagásványokkal kölcsönhatásba lépni.

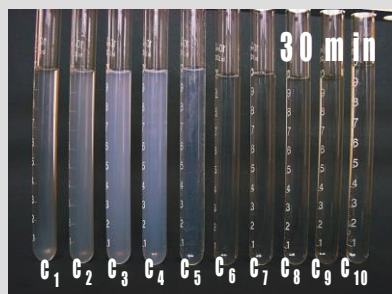
Az ón-hidroxid szolokat vizes közegű lúgos hidrolízissel állítottuk elő az



reakcióegyenlet alapján. Mivel a keletkező részecskék mérete a relatív túltelítettség függvénye (Weimarn-szabály), így fontos a kiindulási koncentrációk helyes megválasztása. Első lépésként nanométeres mérettartományba eső részecskéket tartalmazó és kellően stabil diszperzió előállítását tűztük ki célul. A részecskék méretét a pH közvetlenül befolyásolja. A leginkább stabilis szol (továbbiakban törzsszol; pH= 0,803; áramlási potenciál $\approx$ -15 mV) a következő eljárással készült: 4,7469 g ón-tetraklorid-pentahidrátot és 1,0570 g nátrium-hidroxidot 50-50 ml MQ-vízben oldottuk fel. A lúgoldatot bürettából lassú csepegtetés és intenzív kevertetés közben az ón-tetraklorid oldathoz adagoltuk, majd 5 percig ultrahanggal homogenizáltuk. Az így készült diszperzióból 10 db kémcsőbe hígítási sort készítettünk 10 ml végtérfogatban, az 11. táblázatban összefoglaltak szerint.

11. táblázat: Az ón-hidroxid szolok pH és áramlási potenciál (ξ) értékei

Minta	S-1	S-2	S-3	S-4	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10
V _{szol} (ml)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
V _{víz} (ml)	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
pH (-)	1,62	1,36	1,23	1,14	1,06	0,99	0,94	0,87	0,84	0,80
ξ (mV)	-25	-20	-16	-7	+8	+3	-6	-12	-20	-15



34. ábra: A részecskék növekedésének időbeni lefutása a 11. táblázatban feltüntetett ón-hidroxid szolok esetében. A 3 órás sorozat esetében a mintákon keresztülbocsátott lézervfény egyértelművé teszi a nanorészecskék jelenlétét a víztisztának tűnő rendszerekben is

A szolsorozatról digitális fényképfelvételeket is készítettünk (34. ábra), amelyek lehetővé tették a részecskéképződés látványos kinetikájának vizuális követését. A Weimarn-szabály az ón-hidroxid diszperziók esetében is szemmel láthatóan igazolódik: a részecskeméret a valóban maximumgörbe szerint változik a relatív túltelítettség függvényében.

A 11. táblázatban feltüntetett pH és áramlási potenciál értékeket a törzsszol (S-10 szol) hígításától számított 30 percen belül mértük. A sorozatból a legpozitívabb potenciálú (S-5 minta; pH= 1,06, áramlási potenciál = +8 mV) szolt választottuk a nanokompozitok preparálásához.

Rétegszilikátok gyanánt montmorillonitot és hektoritot választottunk, amelyek 1 %-os szuszpenzió formájában kerültek felhasználásra. A szuszpenziókhoz eltérő mennyiségű, frissen preparált ón-hidroxid szolt adagoltunk. A szuszpenziók és a szol térfogatának arányát előzetes titrálások során becsültük meg, melyek során követtük a diszperziók áramlási potenciáljának változását a heterokoaguláció előrehaladtával. A 12. táblázat tartalmazza a nanokompozitok előállítására és szerkezetére vonatkozó adatokat.

Az elkészült ón-hidroxid-rétegszilikát nanokompozit szuszpenziókat 3500 min^{-1} fordulatszámon 15 percig centrifugáltuk. A felülúszót leöntöttük, majd az üledéket rediszpergáltuk kb. 400 ml desztillált vízben és újból centrifugáltuk. A

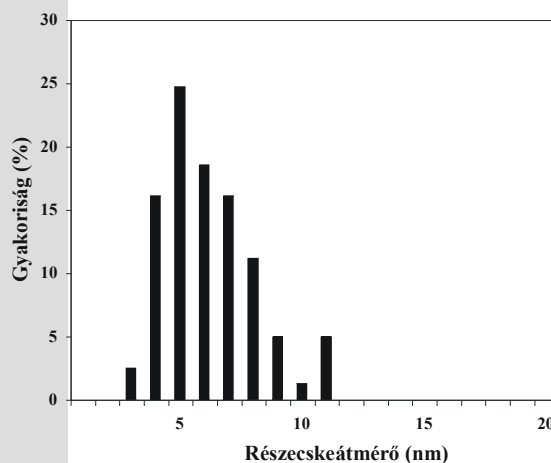
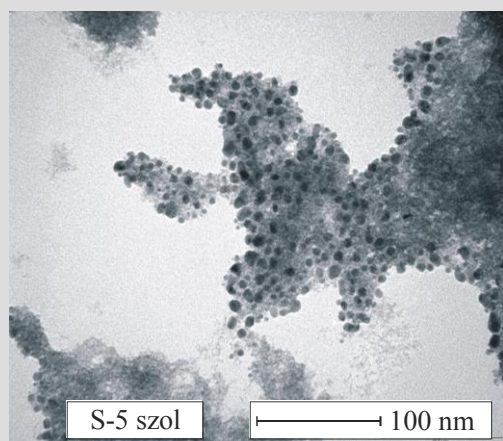
preparátum ily módon történő mosását összesen háromszor végeztük el desztillált vízzel, majd egyszer etil-alkohollal. A csapadékokat 80°C -os hőmérsékleten megszáritottuk, majd dörzsmozsárban homogenizáltuk. Csökemence segítségével a mintákat 400°C -on 3 órán keresztül $5^\circ\text{C} \text{ perc}^{-1}$ felfűtési sebesség mellett kalcináltuk. A legmagasabb ón-dioxid-tartalommal rendelkező katalizátornál (Sn-HE-H-50,3) a 3 óráig tartó hőkezeléseket a

hőmérsékletet 100 °C-os lépésekben emelve a 80-1000 °C közötti tartományban végeztük el, azzal a céllal, hogy kiderítsük, milyen hatással van a kalcinálási hőmérséklet változtatása a kompozit szerkezetére.

12. táblázat: A vizes közegű heterokoagulációs módszerrel preparált nanokompozitok előállítása, elnevezése és szerkezeti paraméterei

Agyagásvány	V _{agyg} (ml)	V _{szol} (ml)	SnO ₂ -tartalom (tömeg%)	Mintakód	d _L (nm)	a _{BET} ^S (m ² g ⁻¹)	a _{mp} ^S (m ² g ⁻¹)	V _{mp} ^S (cm ³ g ⁻¹)
montmorillonit	100	250	14,4	Sn-MO-H-14,4	6,6	126,8	2,96	0,0017
montmorillonit	150	250	26,0	Sn-MO-H-26,0	3,5	121,8	48,56	0,0256
montmorillonit	200	125	40,9	Sn-MO-H-40,9	2,7	121,8	3,11	0,0069
hektorit	200	200	30,6	Sn-HE-H-30,6	6,1	142,3	10,63	0,0050
hektorit	200	100	45,9	Sn-HE-H-45,9	3,5	122,8	-	-
hektorit	200	50	50,3	Sn-HE-H-50,3	3,3	137,3	3,84	0,0011

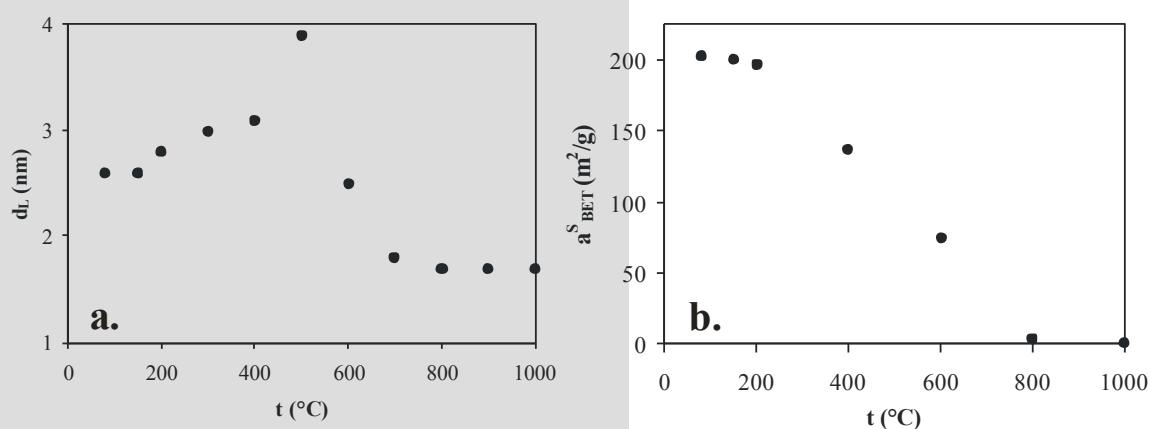
A szintézisre felhasznált S-5 kóddal jelölt szol transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele a 35. ábrán látható. Ennek alapján megállapítható, hogy a primer részecskék viszonylag monodiszperz méreteloszlást mutatnak (döntő részük a 4-9 nm-es tartományba esik), és az átlagos részecskeátmérő $6,3 \pm 1,9$ nm.



35. ábra: A nanokompozitok előállításához felhasznált S-5 szol TEM-felvétele és méreteloszlási függvénye. Az átlagos részecskeátmérő $6,3 \pm 1,9$ nm

Mivel a nanokompozitok szerkezetének kialakulásában a kalcinálási hőmérséklet kulcsszerepet játszik, ezért vizsgálatainkkal először azt próbáltuk kideríteni, hogy a szokásos 400 °C-os hőmérséklet valóban a leginkább megfelelő katalizátorszerkezetet alakítja-e ki. A 36. ábrán az

Sn-HE-H-50,3 minta eltérő kalcinálási hőmérsékleteken kialakult bázislaptávolságainak és fajlagos felületeinek értékeit vehetjük szemügyre.



36. ábra: Az *Sn-HE-H-50,3* minta (a) interkalációs bázislaptávolságának és (b) fajlagos felületének alakulása a kalcinálási hőmérséklet függvényében

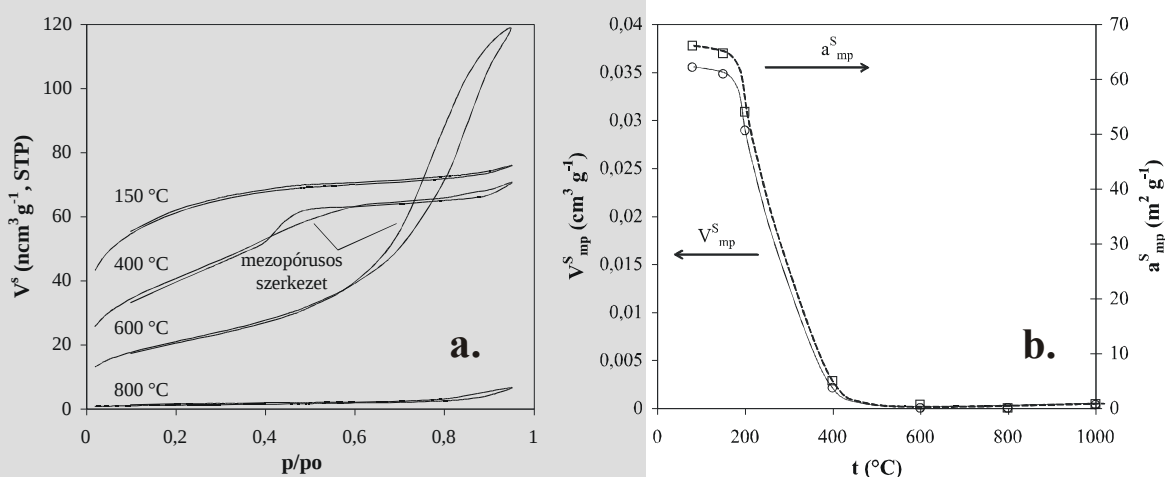
A 36. a. ábrán egyértelműen látszik a nanokompozit szerkezetében az egyre magasabb hőmérséklet hatására végbemenő változás. A bázislaptávolság változását nyomon követve magállapíthatjuk, hogy 500 °C után a nanokompozit szerkezete fokozatosan összeomlik, ami a d_L -értékek drasztikus csökkenésében nyilvánul meg. Ez összhangban van azzal, hogy a termoanalitikai vizsgálatok szerint 600-700 °C hőmérsékleten megkezdődik az agyagásványok szerkezeti vizének eltávozása, ez a dehidroxilációs folyamat pedig az agyagásvány-struktúra leépülését és ezen keresztül a nanokompozit szerkezetének összeomlását vonja maga után.

A fajlagos felület a minták hevítési hőmérsékletének emelésével erőteljesen csökken, amit szintén a kompozitszerkezet megváltozásának tulajdoníthatunk (36. b. ábra). Katalitikus szempontból az a kedvező, ha a katalizátor minél nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik. Ez az érték 800 °C felett már csak néhány $m^2 g^{-1}$, viszont azt is figyelembe kell venni, hogy a katalitikus hatással rendelkező ón-dioxid mennyisége magasabb hőmérsékleten (kb. 400 °C) lesz jelentős, amikor az $Sn(OH)_4 \rightarrow SnO_2$ átalakulás már lejátszódik. Az eddigiek alapján tehát egy 400 °C körüli kalcinálási hőmérséklet alkalmazása tűnik optimálisnak a katalizátor legmegfelelőbb szerkezetének kialakítása szempontjából.

A porozitás vizsgálata (37. a. és b. ábra) is azt a tényt támasztja alá, hogy a szerkezetben jelentős változások következnek be kalcinálás hatására. Az alacsony (150 °C) ill. magas (800 °C) hőmérsékleten hevített *Sn-HE-H-50,3* minta izotermájának vizsgálatakor észlelhetjük, hogy az adszorpciós és deszorpciós ág szinte együtt fut. Közepes hőmérséklettartományban (400-600 °C) a hiszterézishurok mérete jóval nagyobb, ami mezopórusos szerkezetről árulkodik. Ezek a

megállapítások egybevágnak a röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményeivel (36. ábra), miszerint az interkalációs csúchoz tartozó bázislaptávolság maximumgörbe szerint változik. A bázislaptávolságok növekedése, melyet feltételezésem szerint a hidroxid-oxid átalakulás erőteljesen befolyásol, pórusok méretének változását eredményezi.

A mikropórusokban a gáz már alacsonyabb nyomáson is kondenzálódik, ezt mutatja a 150 °C-os minta izotermájának nagyobb V^s értékről (adszorbeált mennyiség) indulása (37. a. ábra). Ilyen alacsony hőkezelésű katalizátornál a mezopórusok még nincsenek jelen, hiszen nem jelenik meg a kapilláris-hisztérezist alátámasztó hisztérezis hurok. A 400 és 600 °C-on hőkezelt minták izotermáinak alakja a viszont a mezopórusok jelenlétét igazolja. A túl magas kalcinálási hőmérséklet azonban - mivel a hordozó rétegszilikát szerkezetét kedvezőtlenül befolyásolja – leépíti a mezopórusos szerkezetet. A N_2 -gázadszorpciós mérési eredményekből az is szembetűnő, hogy az *Sn-HE-H-50,3* katalizátor pórustérfogata és a pórusok felülete a kalcinálási hőmérséklet emelésével erőteljesen csökken, ami a szubmikroszkópikus diszkontinuitások növekvő méretének, majd megszűnésének köszönhető (37. b. ábra).



37. ábra: Az *Sn-HE-H-50,3* nanokompozit (a) N_2 -gázadszorpciós izotermájának és (b) mikropórus-térfogatának ill. felületének változása a kalcinálási hőmérséklet függvényében.

A vizsgálatok alapján végül a 400 °C-ot választottuk ki, mint a kompozitminták optimális kalcinálási hőmérsékletét. A 400 °C-on kezelt minták szerkezeti paramétereit a 12. táblázat tartalmazza. Érdekes tény, hogy minél nagyobb az óntartalom, annál kisebb a bázislaptávolság. Ez a jelenség már ismerős az 5.3.1. fejezetből, ahol a preadszorpciós eljárással készült katalizátorok esetében szintén megfigyeltük ezt a jelenséget. Jelen esetben azonban – a heterokoagulációval készült minták esetében – másféle jelenség húzódhat meg a háttérben. Amint az korábban már említésre került, a pH közvetlenül befolyásolja az ón-oxid-hidroxid

részecskék méretét. A katalizátorok óntartamát az erősen savas kémhatású szol mennyiségével szabályoztuk és akkor figyeltünk meg kisebb d_L értékeket, amikor nagyobb volt a szol térfogatszázaléka a szol-agyagásvány szuszpenzióban. Feltételezésünk szerint ez azzal magyarázható, hogy a részecskék növekedését ill. méretét a pH is szabályozza, így minél savasabb körülmények között megy végbe a heterokoaguláció, annál kisebb lesznek a lamellák közé beépülő részecskék és ezáltal a lamellák távolsága. Ezen jelenség a hektorit hordozós mintáknál is megfigyelhető (12. táblázat).

A 12. táblázatból arra a következtetésre jutunk, hogy a minták fajlagos felülete és óndioxid-tartalma között nem állapítható meg egyértelmű összefüggés. Ez azonban nem olyan meglepő, ha figyelembe vesszük azt, hogy az analitikai meghatározások a minták abszolút óntartalmára vonatkoztak, ui. nagyon lényeges, hogy az ón-dioxid nanofázisban legyen jelen, ne pedig a kisebb fajlagos felülettel jellemezhető tömbfázisban. Sajnos a rétegeközi-tömbfázisú SnO_2 arányt pontosan nem tudjuk megállapítani, de feltételezhető, hogy a különböző ón-dioxid tartalmú minták hasonló fajlagos felületéért a nanorészecskék részaránya felelős. Tehát nem célszerű az ón-dioxid tartalmat úgy növelni, hogy az már tömbfázisban jelenjen meg, mivel a tömbfázisú ón-dioxid fajlagos felülete és fotokatalitikus aktivitása is csekély.

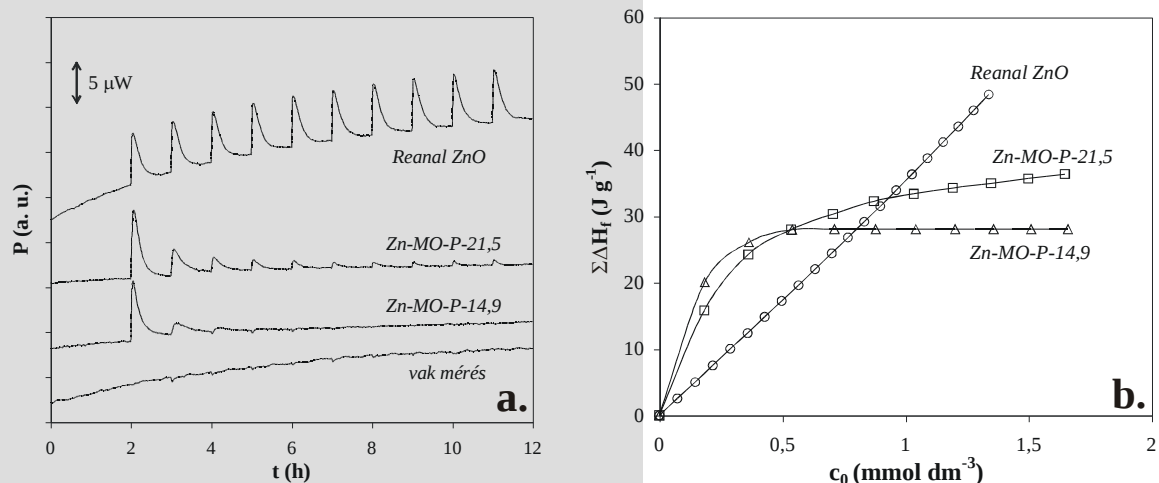
5.4. A félvezető-rétegszilikát nanokompozitok fotokatalitikus tulajdonságai

A heterogén fotokatalitikus folyamatok igen összetett mechanizmusa miatt számos kérdés nem tisztázott még ezen a területen. Azok vegyületek, amelyek jelentős mértékben képesek a cink-oxid felületén adszorbeálódni, közvetlen felületi oxidációban is részt vehetnek. Az adszorbeált molekula elektront adhat át a megvilágítás hatására keletkezett pozitív töltésű lyuknak, majd az így keletkezett instabil szerves gyökion további oxidációja következik be. A szalicilsav esetében a szakirodalom arról számol be, hogy a cink-oxid felületéhez kemisorpcióval, komplexként kötődik [141]. A vizsgálatok szerint a nagyobb adszorbeált mennyiség általában növeli a fotokatalitikus bomlási sebességet [142].

Az adszorpció és a felületi kölcsönhatások mérésére a nagy érzékenységgel rendelkező mikrokolorimetriás mérés technikát alkalmaztam. Összehasonlító anyagként Reanal gyártmányú, makrokristályos cink-oxidot választottam. A mikrokoloriméter cellájába töltött 2,0 ml ($2,0000 \pm 0,0050$ g) 1 g dm^{-3} -es töménységű katalizátor-szuszpenzióhoz $25,0^\circ\text{C}$ hőmérsékleten $10 \times 25 \mu\text{l}$ közel telített 15,0 mM-os szalicilsav oldatot adagoltam (a Reanal ZnO minta esetében $25 \times 10 \mu\text{l}$ részletben történt az adagolás), 1,0 óra egyenletes időközű adagolási idő mellett. Az adagolások hatására bekövetkező összes változás hőeffektusait méri a műszer. Annak érdekében, hogy a

szalicilsav-oldat hígulásából származó hőeffektus hatását is figyelembe vehessem, ugyanilyen körülmények között 2,0 ml Milli-Q vízhez is adagoltam szalicilsav-oldatot.

A 38. a. ábrán három katalizátoron meghatározott entalpogramot, valamint a vak titrálás entalpogramját mutatom be. Az adagoláskor bekövetkező exoterm hőeffektusokért elsősorban az adszorpció a felelős, jóllehet a rendszerben bekövetkező egyéb változások, úgymint a szuszpenzió pH-változása, a részecskék felületi hidrofilitásának és töltésállapotának változása, azok aggregációja és az ezt követő viszkozitásváltozások mind okozhatnak kísérő hőeffektusokat. A kompozitmintákon az első adagoláskor bekövetkező legnagyobb hőeffektus a tiszta felülettel érintkező szalicilsav molekulák preferált adszorpciójának jele. A titrálás előrehaladtával az adszorpcióra képes felület nagyság fokozatosan csökken, a felület telítődik, így a későbbi titrálási lépések már jóval kisebb hőeffektusokat mutatnak. A regisztrált első csúcsok terület nagysága tipikusan 5-6 mJ volt, míg a vak titrálás során nem tapasztaltam hőeffektust. Az agyagásványt nem tartalmazó, makrokristályos *Reanal ZnO* esetében azonban nincs nyoma preferált adszorpciónak, a tapasztalt hőeffektusok is közel azonosak a titrálás teljes időtartama alatt.



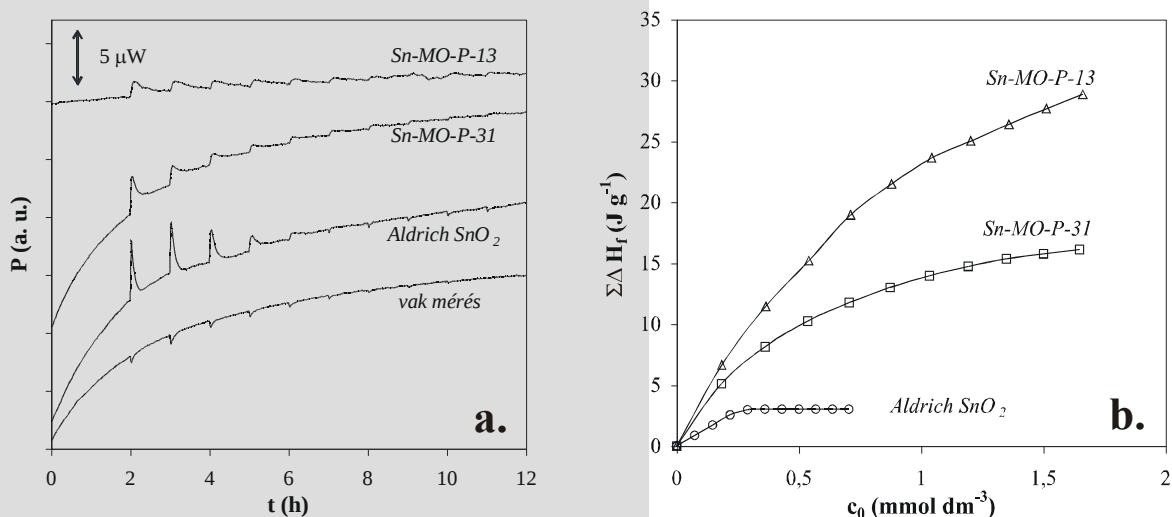
38. ábra: (a) Szalicilsav 25,0 °C hőmérsékleten mért entalpogramjai cink-oxid tartalmú katalizátorokon, (b) az entalpogramokból számított adszorpciós entalpiaizotermák ($\Sigma\Delta H_f$ a minták felületőrtalmára vonatkoztatott fajlagos integrális adszorpciós entalpia)

A 38. b. ábrán bemutatott adszorpciós entalpiaizotermák esetében a függőleges tengelyen a katalizátorok cink-oxid-tartalmára fajlagosított integrális adszorpciós entalpiát ($\Sigma\Delta H_f$) tüntettem fel. Jól látható, hogy a kompozitminták esetében a szalicilsav preferáltan adszorbeálódik, mivel az integrális adszorpciós entalpia igen kis egyensúlyi koncentrációk mellett is erősen emelkedik. Ugyanakkor a csak cink-oxidot tartalmazó *Reanal ZnO* katalizátor izotermája jóval kisebb meredekséggel indul, mint a kompozitminták függvényei. Ez a kezdeti kisebb meredekség a minták fajlagos felületében tapasztalt eltéréssel magyarázható: A *Reanal ZnO*, a *Zn-MO-P-21,5*

és a *Zn-MO-P-14,9* minták nitrogén-adszorpciós méréssel meghatározott fajlagos felületei rendre 4,9; 74,4 és 69,2 m² g⁻¹. Mivel a *Reanal ZnO* minta esetében kevesebb, mint tizedakkora felület áll a szalicilsavmolekulák megkötődéséhez rendelkezésre, mint a nanokompozitok esetében, az adszorpciós folyamat során felszabaduló hő is lényegesen kisebb értéket mutat. Ilyen módon a preferált adszorpció hiánya egyértelműen a nanostrukturált szerkezet hiányára vezethető vissza.

Az entalpiaizotermák tanúsága szerint a fotokatalitikus vizsgálatok szempontjából jellemző 0,1-0,2 mmol dm⁻³-es koncentráció-tartományban még nem alakul ki teljes felületi borítottság a kompozitkatalizátorok nanokristályain, mivel itt még a telítés előtti meredekebben emelkedő izotermaszakasz a jellemző. Emiatt a fotokatalitikus kísérletek során legtöbbször alkalmazott 0,15 mmol dm⁻³ szalicilsav- és 1 g dm⁻³ katalizátorkoncentráció mellett a lebontandó szerves molekulák igen nagy hányada a felületen megkötött állapotban található.

A *Reanal ZnO* esetében a nagyobb szalicilsav-koncentrációknál továbbra is lineárisan folytatódó függvény viszont arra utal, hogy – a titrálás során kialakuló pH= 5,7 értékű kémhatáson és a szalicilsav komplexképző sajátsága miatt – a cink-oxid folyamatos oldódása is szerepet játszik a tapasztalt állandó hőeffektus kialakulásában. Ezt alátámasztja az is, hogy az azonos titrálási körülmények között teljes kémiai stabilitást mutató makrokristályos (Aldrich gyártmányú) ón-dioxid esetében telítési jellegű görbét kaptunk, nem alakult ki állandó hőeffektus (39. ábra).



39. ábra: (a) Szalicilsav 25,0 °C hőmérsékleten mért entalpogramjai ón-dioxid tartalmú katalizátorokon, (b) az entalpogramokból számított adszorpciós entalpiaizotermák ($\Sigma\Delta H_f$ a minták félvezetőtartalmára vonatkoztatott fajlagos integrális adszorpciós entalpia)

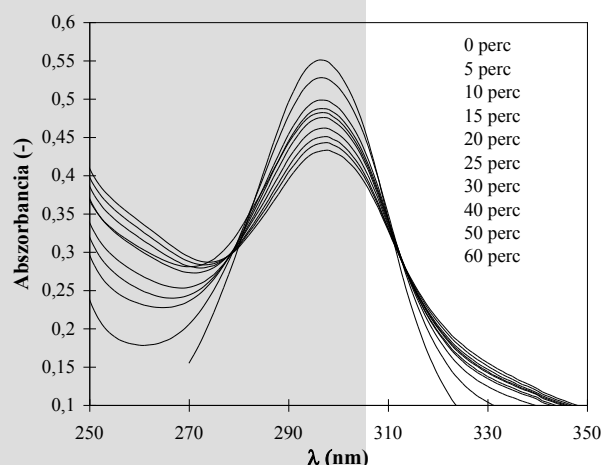
A 39. ábrán feltüntetett ón-dioxid-tartalmú katalizátorok nitrogénadszorpcióval meghatározott fajlagos felülete az *Aldrich SnO₂*, *Sn-MO-P-31* és *Sn-MO-P-13* sorrendben rendre 6,5; 98,1 és

98,5 m² g⁻¹. Ezzel összhangban a kis felületű, makrokristályos *Aldrich SnO₂* minta esetében mértem adott szalicilsavkoncentráció mellett a legalacsonyabb $\Sigma\Delta H_f$ értékeket, a telítési értékből adódó teljes adszorpciós entalpia ebben az esetben 3,02 J g⁻¹-nak adódott. Az *Sn-MO-P-31* és az *Sn-MO-P-13* katalizátorok esetében a $c_0 = 1,65 \text{ mmol dm}^{-3}$ szalicilsav-koncentrációnál a nanokompozitok 1 g ón-dioxid tartalmára számított integrális adszorpciós entalpia 16,11 és 28,84 J g⁻¹, ami azt jelenti, hogy a kompozitokban jelenlévő ón-dioxid szalicilsavmegkötő képessége többszöröse a makrokristályos ón-dioxid adszorpciós kapacitásának.

Az ón-dioxid- és cink-oxid-tartalmú katalizátorok entalpiaizotermáit összevetve azt találjuk, hogy a kompozitminták esetében a fajlagos integrális adszorpciós entalpiaértékek azonos nagyságrendbe esnek. Az Sn-MO-P-kompozitok esetében azonban az izotermák kezdeti szakaszának meredeksége kisebb, és nem különül el olyan határozottan a magasabb szalicilsav-koncentrációknál kialakuló telítési szakasztól, mint amint azt cink-oxid-montmorillonit kompozitok esetében tapasztaltuk (38. és 39. b. ábrák). A kisebb kezdeti meredekség arra utal, hogy az ón-dioxid felülete kisebb affinitást mutat a szalicilsav-molekulák iránt, azonban a lassabban beálló telítettség magasabb adszorpciós kapacitásról árulkodik. Fotokatalitikus szempontból mindennek abban áll a jelentősége, hogy – amennyiben a lebontandó molekula felületi fotooxidációban vesz részt – a felülettel való gyengébb kölcsönhatás a fotokatalitikus hatékonyság mérséklődésében nyilvánulhat meg.

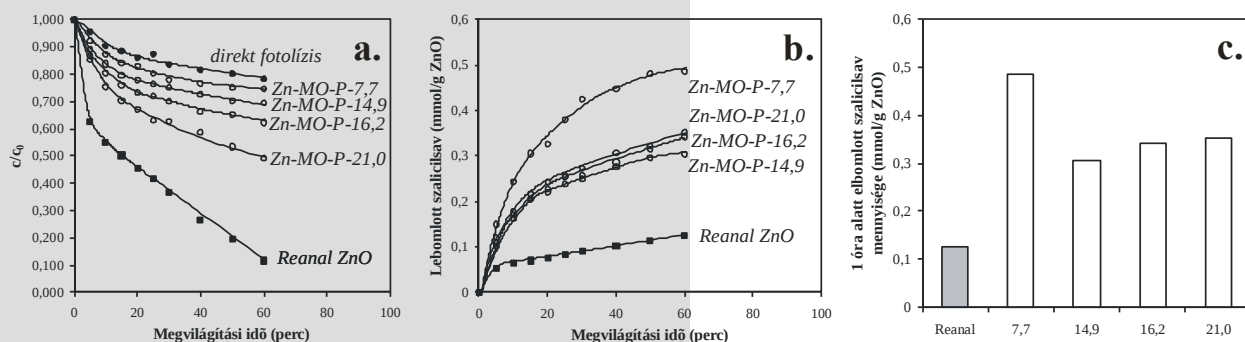
5.4.1. A nanokompozitok szerkezetének hatása a fotokatalitikus aktivitásra

Fotokatalitikus kísérleteimben merülőlámpás fotoreaktorban (4.2.11. fejezet 9. ábra) vizsgáltam a szalicilsav bomlását 0,1 m/v%-os katalizátor szuszpenziók alkalmazásával, $c_0 = 0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$ kiindulási koncentráció mellett. A reaktorba öntött szuszpenziókból a bevilágítás kezdetétől számított 0., 5., 10., 15., 20., 25., 30., 40., 50., 60. percben vettem 10-10 ml mintát. A szuszpenziókat centrifugáltam, majd 0,22 µm-es Millipore szűrővel választottam el az esetlegesen még jelen levő katalizátor részecskéktől. A szuszpenziók tiszta szűrleteit a 250-350 nm-es hullámhossz-tartományban spektrofotometriásan vizsgáltam (40. ábra), és a 296 nm-en meghatározott abszorbancia értékekből meghatároztam a szalicilsav koncentrációit. Az abszorpciós spektrum alakja nem változik (a 296 nm-es csúcs pozíciója változatlan), ez arra enged következtetni, hogy a fotooxidáció során nem keletkeznek számottevő mennyiségben más, olyan aromás köztitermékek, melyek némileg más hullámhossznál mutatnának abszorpciós maximumot.



40. ábra: Szalicilsav direkt fotolízise merülőlámpás fotoreaktorban, katalizátor nélküli rendszerben

Első alkalommal öt különböző katalizátoron határoztam meg a szalicilsav bomlásgörbéit, valamint a katalizátor nélküli rendszerben a szalicilsav direkt fotolízisét (41. a. ábra). Minden esetben a nulla megvilágítási időponthoz tartozó szalicilsav-koncentrációt tekintettem 100 %-nak és ehhez viszonyítottam a jelenlévő szalicilsav mennyiségét (c/c_0). A katalizátor nélküli 1 órás bevilágítás során mért direkt fotolízis 21,7 % volt. A legnagyobb mértékű lebontást a *Reanal ZnO* alkalmazásakor tapasztaltam, amikor a 60 perces reakcióidő végére a szalicilsav több, mint 88 %-a oxidálódott. A cink-oxid-montmorillonit kompozitkatalizátorokkal 1 óra elért lebontás mértéke a direkt fotolízis és a *Reanal ZnO*-dal elért lebontás között váltakozott a 25,3 – 50,8 %-os tartományban (41. a. ábra, 60 perces mérési pontok és 13. táblázat).



41. ábra: (a) Szalicilsav bomlásgörbéi különböző fotokatalizátorok alkalmazásával, (b) a lebomlott szalicilsav mennyisége a katalizátor ZnO-tartalmára fajlagosítva, eltérő megvilágítási idők esetén, (c) a lebomlott szalicilsav mennyisége a katalizátor ZnO-tartalmára fajlagosítva, 1 órás megvilágítás után

Tanulságosabb azonban, ha a lebontás vizsgálatokor figyelembe vesszük az adott katalizátor cink-oxid-tartalmát, amely a rendszer fotokatalitikusan aktív komponense. A 41. b. ábrán a bomlási görbék a katalizátor cink-oxid-tartalmára fajlagosítva mutatják a lebontott szalicilsav mennyiségét (mmol/g ZnO). Ezen görbék alapján már kissé árnyaltabb képet kapunk a

katalizátorok hatékonyságáról. Ugyanis bár a 41. a. ábra szerint a *Reanal ZnO* tűnik a leghatékonyabb fotokatalizátornak a szalicilsav oxidációjában, ezen katalizátor cink-oxid tartalma közel 100 % (99 % <), ellentétben a kompozitkatalizátorokkal, amelyek félvezető tartalma csupán 7,7 és 21,0 % között mozog. Így a lebontott szalicilsav mennyiségét a félvezetőtartalomra vonatkoztatva megfordul a 41. a. ábrán látható kép. A fajlagos bomlássebesség a legnagyobb a *Zn-MO-P-7,7* katalizátoron és a legkisebb a makrokristályos *Reanal ZnO* mintán: 0,493 mmol g⁻¹ h⁻¹ illetve 0,133 mmol g⁻¹ h⁻¹ (41. c. ábra, 13. táblázat). Ezek az adatok azt sugallják, hogy a montmorillonitba beépült cink-oxid fotokatalitikus szempontból jobb minőséggel rendelkezik, mint a makrokristályos ZnO.

Úgy tűnik, hogy a szalicilsav lebontása során fontos szerepe van a minél nagyobb felületnek és az azon való megkötődésnek. A vizsgált mintasorozatban legnagyobb fajlagos felülettel a *Zn-MO-P-7,7* katalizátor rendelkezik (73,5 m² g⁻¹), és a kompozitok cink-oxid-tartalmának további emelésével ez fokozatosan csökken. A fajlagos felület csökkenését a katalitikusan aktív komponens arányának növekedése is csak kis mértékben ellensúlyozza a fotooxidáció során a 41. c. ábra tanúsága szerint. Mivel azonban az összes kompozitminta fajlagos felülete jóval magasabb a *Reanal* mintáénál (4,9 m² g⁻¹) és ez növeli a katalitikus hatékonyságot, valamint a mikrokolorimetriás vizsgálatok is a szalicilsav erős adszorpcióját mutatták ki a cink-oxid felületén; nagy valószínűséggel a szerves anyag döntő hányada felületi fotooxidációs mechanizmuson keresztül kerül lebontásra. Mindezt megerősítik a heterokoagulációval preparált *Zn-HE-H* kompozitkatalizátorokon végzett vizsgálatok eredményei is, amelyeket a 13. táblázat foglal össze.

13. táblázat: Szalicilsav bomlásának paraméterei különböző katalizátorokon. $(1-c/c_0) \cdot 100$ = az egy órással megvilágítás alatt elbomlott szalicilsav mennyisége (%), $r_{f,m}$ = a katalizátorok ZnO-tartalmára fajlagosított bomlássebesség (mmol g⁻¹ h⁻¹)

Mintakód	ZnO-tartalom (tömeg %)	a_{BET}^S (m ² g ⁻¹)	$(1-c/c_0) \cdot 100$ (%)	$r_{f,m}$ (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)
<i>direkt fotolízis</i>	-	-	21,7	-
<i>Reanal ZnO</i>	100	4,9	88,4	0,133
<i>Zn-MO-P-7,7</i>	7,7	73,5	25,3	0,493
<i>Zn-MO-P-14,9</i>	14,9	69,2	30,5	0,307
<i>Zn-MO-P-16,2</i>	16,2	63,8	37,8	0,350
<i>Zn-MO-P-21,0</i>	21,0	63,6	50,8	0,363
<i>Zn-HE-H-14,7</i>	14,7	85,5	70,8	0,722
<i>Zn-HE-H-47,2</i>	47,2	58,3	52,5	0,167
<i>Zn-HE-H-81,1</i>	81,1	49,0	46,2	0,085

A heterokoagulációs eljárással készült mintasorozat esetében a fajlagos felület és emiatt a katalizátor fotooxidációs aktivitása szintén egyértelműen csökken a minta félvezetőtartalmának növekedésével. A legnagyobb fajlagos bomlásebességet a *Zn-HE-H-14,7* nanokompozit esetében tapasztaltam, ahol az elérte a $0,722 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ értéket. Érdekes következtetésre jutunk, amennyiben összehasonlítjuk ezt az adatot a *Zn-MO-P-14,9* katalizátor esetében tapasztalt fajlagos bomlásebességgel, amely $0,307 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Mi okozhatja ezt a jelentős – több mint kétszeres – eltérést, annak ellenére, hogy a két nanokompozitban a fotokatalitikusan aktív komponens, a cink-oxid mennyisége gyakorlatilag azonos (14,7 ill. 14,9 tömeg %)? A fajlagos felületek sem mutatnak túlságosan drasztikus eltérést ($69,2$ és $85,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), így valószínűleg nem a preadszorpciós és a heterokoagulációs módszer által kialakított jelentősen eltérő katalizátorszerkezet okozza a fajlagos bomlásebességekben tapasztalt kétszeres különbséget. Lényeges különbséget okozhat azonban az eltérő típusú rétegszilikát, amelynek lemezei között a nanokristályok helyet foglalnak. A szintetikus hektorit ugyanis a teljes ultraibolya-látható hullámhossztartományban zavartalanul átengedi a besugárzásra használt fényt (emiatt kapta az anyag a gyártótól az Optigel elnevezést), a belőle készült nem túl tömény szuszpenzió víztiszta folyadéknak tűnik. A montmorillonit ugyanakkor jelentős elnyelést mutat ebben a tartományban (a tiszta montmorillonit-szuszenzió jellemzően sárgás-barna színnel rendelkezik), ebből következően itt csupán a fotonok kisebb hányada éri el az interkalálódott nanorészecskék felületét. Ennek tükrében kézenfekvőnek tűnik a következtetés, hogy a *Zn-HE-H-14,7* katalizátor esetében a *Zn-MO-P-14,9* nanokompozittal szemben tapasztalt több mint kétszer magasabb fajlagos bomlásebesség abból adódik, hogy a hektoritot tartalmazó mintában a nanorészecskék nagyobb számban gerjesztődnek ugyanolyan minőségű besugárzás hatására, mint a montmorillonittal készült nanokompozitban. A magasabb gerjesztési hatékonyság pedig a jelentős mértékben megnöveli a *Zn-HE-H-14,7* katalizátor fotooxidációs aktivitását.

Az ón-dioxid nanorészecskéket tartalmazó katalizátorokkal végzett fotokatalitikus kísérletek eredményeit a 14. táblázat foglalja össze. A katalizátorok hatékonyságának vizsgálatát a cink-oxid-tartalmú nanokompozitokéval azonos körülmények között vizsgáltuk.

Az 1 órás reakcióidő lejártá után a makrokristályos *Aldrich SnO₂* esetében tapasztaltuk a legalacsonyabb lebontást (15,0 %) és a félvezetőtartalomra vonatkozó legkisebb fajlagos bomlásebességet is ($0,023 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Ezek az alacsony értékek várhatóak voltak, mivel az *Aldrich SnO₂* mintára vonatkozó mikroklorimetriás adszorpciós vizsgálat eredményei kifejezetten gyenge kölcsönhatást mutattak ki szalicilsav molekulái és az ón-dioxid makrokristályok felülete között (39. b. ábra). Mindez még inkább érthető, ha figyelembe

vesszük, hogy a makrokristályos minta nitrogénadszorpcióval meghatározott fajlagos felülete csupán $6,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A 14. táblázatban a direkt fotolízis és az Aldrich SnO_2 által produkált lebontás adatait összehasonlítva azonban arra a következtetésre juthatunk, hogy a makrokristályos ón-dioxid nem csupán gyenge minőségű fotokatalizátor, hanem egyenesen hátrányos, ha a reakciótérbe visszük: ugyanis az 1 órás besugárzási idő során a katalizátor nélküli direkt fotolízis által kiváltott 21,7 %-os bomlást lecsökkenti 15,0 %-ra. Mindez a katalizátor szemcséinek árnyékoló hatásával magyarázható: azok jelenlétében ugyanis a szalicilsav közvetlen fényelnyelése és bomlása jelentősen csökken, mivel a részecskék a higanygőzlámpából érkező fényt visszaverik, szórják – és – részben el is nyelik. A direkt fotolízist csökkentő hatása miatt úgy tűnik nem túlzás az Aldrich SnO_2 -t ebben a tesztreakcióban fotokatalitikusan inaktív anyagnak tekinteni.

A nanokompozitok esetében viszont egészen más a helyzet, ugyanis mindegyik anyag esetében mind a fajlagos felület, mind az 1 órás lebontás, mind pedig a fajlagos bomlásebesség tekintetében jóval magasabb értékeket kaptunk.

14. táblázat: Szalicilsav bomlásának paraméterei különböző katalizátorokon. $(1-c/c_0) \cdot 100$ = az egy órás megvilágítás alatt elbomlott szalicilsav mennyisége (%), $r_{f,m}$ = a katalizátorok SnO_2 -tartalmára fajlagosított bomlásebesség ($\text{mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)

Mintakód	SnO_2 -tartalom (tömeg %)	$a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$(1-c/c_0) \cdot 100$ (%)	$r_{f,m}$ ($\text{mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
direkt fotolízis	-	-	21,7	-
Aldrich SnO_2	100	6,5	15,0	0,023
Sn-MO-H-14,4	14,4	126,8	45,3	0,472
Sn-MO-H-26,0	26,0	121,7	43,0	0,248
Sn-MO-H-40,9	40,9	121,8	41,6	0,153
Sn-HE-H-30,6	30,6	142,3	79,6	0,390
Sn-HE-H-45,9	45,9	122,8	46,6	0,152
Sn-HE-H-50,3	50,3	137,3	68,5	0,204

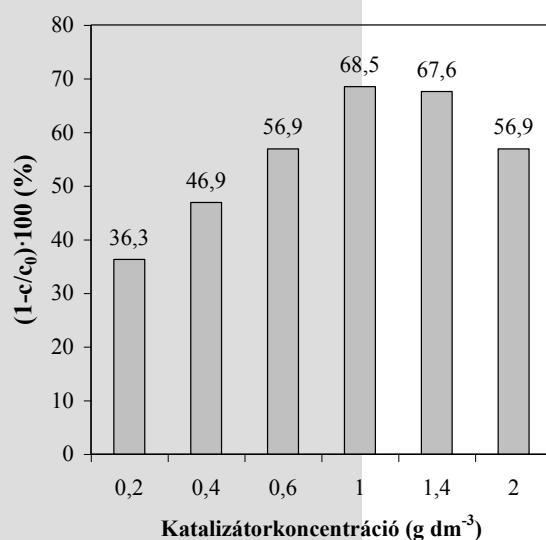
A táblázatban első pillantásra a leginkább szembevetendő különbséget a katalizátorok fajlagos felülete mutatja: ennek értékei – szemben a makrokristályos ón-dioxiddal – az Sn-MO-H sorozat esetében $121\text{--}126 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ körül, az Sn-HE-H mintasorozat esetében 122 és $142 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ között váltakoznak. Természetesen a fajlagos felület növekedésének hatása megmutatkozik a lebontási adatokban is: 1 órás besugárzás után az ón-dioxid-montmorillonit nanokompozitok kb. háromszor annyi szerves anyagot oxidálnak (45 %-os lebontás), mint az Aldrich SnO_2 . A hektoritba épült ón-dioxid nanorészecskék még magasabb fotokatalitikus aktivitást mutatnak: itt a lebontás mértéke 46,6 és 79,6 % között változik. Ezek után természetesen a nanokompozitok

félvezetőtartalmára számított fajlagos bomlási sebesség is az Aldrich minta esetében kapott érték sokszorosára emelkedett: a legmagasabb sebességet az *Sn-MO-H-14,4* minta esetében tapasztaltuk, amelynek $0,472 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ értéke az *Aldrich SnO₂* esetében tapasztalt $0,023 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ fajlagos bomlásebesség több, mint hússzorosa.

A mikrokolorimetriás vizsgálatok fényében, melyek jóval nagyobb mértékű adszorpciót mutattak ki a nanokristályos minták felületén, mint a makrokristályos ón-dioxid esetében; valamint a fotokatalitikus vizsgálatokat tekintve, ahol a nanokristályos minták alkalmazásakor jelentősen megnőtt a fotooxidációs hatékonyság, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a szalicilsav adszorbeálódott állapota a hatékony lebontás szükséges feltétele. Az ón-dioxidot tartalmazó katalizátorokkal végzett kísérletek alapján újabb megerősítést nyer, hogy a lebontási folyamat nagy valószínűséggel felületi fotooxidációs mechanizmuson keresztül játszódik le.

5.4.2. A fotokatalitikus reakció körülményeinek optimalizálása

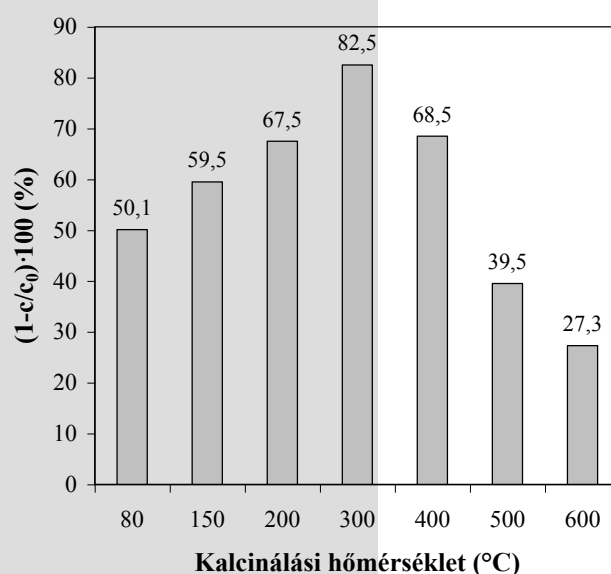
A további vizsgálataim során arra törekedtem, hogy kiderítsem, milyen körülmények között lehet egy adott fotokatalizátor hatékonyságát a maximális értékre növelni. Ennek érdekében kiválasztottuk az egyik legmagasabb fotooxidációs aktivitást mutató katalizátorunkat (*Sn-HE-H-50,3*) és megvizsgáltuk, hogy milyen hatással van a bontási folyamatra a besugárzott szuszpenzió töménységének változtatása. További optimalizálás céljából megvizsgáltuk ugyanezen katalizátor eltérő hőmérsékleten kalcinált részleteinek fotooxidációs aktivitását is, azonos szuszpenzió-töménység mellett. Az *Sn-HE-H-50,3* katalizátor bontási hatékonyságának változását a besugárzott szuszpenzió koncentrációjának függvényében a 42. ábrán tüntettem fel.



42. ábra: A bontási hatékonyság és a nanokompozit-szuszenzió koncentrációjának kapcsolata.
Katalizátor: 400 °C-on kalcinált *Sn-HE-H-50,3*

Tapasztalataink azt mutatták, hogy a katalizátor koncentrációjának optimuma van, mégpedig a már eddig is alkalmazott 1 g dm^{-3} -es értéknél. Itt kaptuk a legmagasabb, 68,5 %-os lebontást az egy órás reakcióidő alatt. Az 1 g dm^{-3} -nél alacsonyabb koncentrációk esetében a szuszpenziók minden bizonnyal még nem tartalmaznak annyi részecskét, hogy a fotokatalitikus bontás elérje a lehető legnagyobb mértéket. Ugyanakkor nem érdemes túlságosan növelni sem a katalizátor koncentrációját, mert a növekvő számú részecske egyre inkább árnyékolja a besugárzó fényt, így 1 g dm^{-3} felett a katalitikus hatékonyság gyengül.

A bontási hatékonyságnak a nanokompozit kalcinálási hőmérsékletétől való függése (42. ábra) szintén maximumfüggvényt mutat. A legnagyobb mértékű lebontást a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -os hőmérsékleten kezelt mintánál tapasztaltuk, értéke 82,5 %.

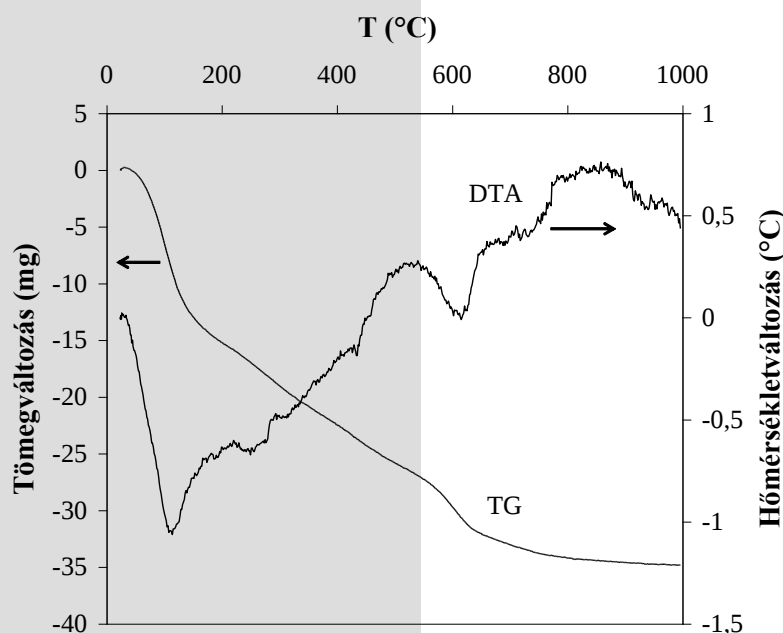


42. ábra: A bontási hatékonyság és a nanokompozit kalcinálási hőmérsékletének összefüggése.
Katalizátor: Sn-HE-H-50,3 (1 g dm^{-3} szuszpenziótöménység)

A maximumfüggvény valószínűleg két, a hőmérséklet emelkedésével ellentétes irányban változó paraméter hatásának az eredőjeként alakul ki. Az egyik hatás a fajlagos felület 36. b. ábrán bemutatott csökkenése a kalcinálási hőmérséklet függvényében. A fajlagos felület kulcsfontosságú szerepére a szalicilsav modellvegyület fotooxidációjában az előző fejezetben már fény derült, így jelen esetben is valószínűleg a molekulák számára elérhető felület csökkenése okozza a $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ utáni csökkenő aktivitást.

A másik paraméter, amelynek a szerepét figyelembe kell venni, az ón-dioxid-rácsszerkezet kialakulása a kalcinálási hőmérséklet függvényében. A folyamat értelmezéséhez termoanalitikai vizsgálatokat hívtunk segítségül, melynek eredményeit a 44. ábrán tüntettem fel. Az ábrán a TG

görbe a minta tömegének, a DTA görbe pedig a hőmérsékletének változását tünteti fel, az azonos körülmények között hevített inert $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ tömegéhez ill. hőmérsékletéhez viszonyítva.



44. ábra: A 80 °C-on szárított Sn-HE-H-50,3 nanokompozit termogravimetriás (TG) és differenciál termikus analízis (DTA) görbéi

A TG-görbe alapján a felfűtés kezdetétől a mérés végéig tapasztalt tömegcsökkenés a mintában jelenlévő víztartalom eltávozásának eredményeként alakul ki. Ez a folyamat lépcsőzetesen, 3 lépésben megy végbe. Az első lépésben 100 °C hőmérsékletig a mintákban jelenlévő fizikailag kötött víz távozik el, majd az ezt követő egyenletes tömegcsökkenés a 200-600 °C-os tartományban az $\text{Sn}(\text{OH})_4 \xrightarrow{-2\text{H}_2\text{O}} \text{SnO}_2$ átalakulással járó dehidratációs folyamatot jelzi, amelynek során kialakul az ón-dioxidra jellemző rácsszerkezet. Végül 600 °C hőmérsékleten távozik a hektorit szerkezeti vize, ami a rétegszilikát szerkezetének összeomlását eredményezi.

DTA-görbe alapján megállapítható, hogy a függvény 100 °C-os hőmérsékletnél minimumot mutat, ami a fiziszorbeált víz eltávozásához szükséges hőfelvételt – endoterm folyamatot – jelzi. Ezután a görbe az exoterm irányban emelkedésnek indul, ami a fokozatosan kialakuló ón-dioxid-nanorészecskék kristályosodása során képződő hővel magyarázható, amely a párhuzamosan tovább folytatódó vízvesztés hőelnyelő hatását is részben kiegyenlíti. A 600 °C-nál lokális minimumot mutató függvény a hektorit dehidroxilációs folyamatainak entalpiaszükségletét jelzi.

A termoanalitikai vizsgálat eredményei alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a 200-600 °C-os hőmérséklettartományban kialakul a fotokatalitikus aktivitás szempontjából fontos kristályszerkezet. A hőmérséklet emelésével növekszik az ón-dioxid részaránya az ón-oxid-hidroxid részecskékben, ez pedig a fotooxidációs hatékonyság növekedését okozza.

Végül a két paraméter – a fajlagos felület és a kristályszerkezet – alakulását összevetve a hőmérséklet emelkedése során, azt találjuk, hogy a két folyamat eredőjeként a 300 °C-os hőmérséklet adódik, ahol valószínűleg a kristályszerkezet már eléggé kialakult, de a fajlagos felület még nem túl alacsony ahhoz, hogy a 41. ábrán látható maximális (82,5 %-os) lebontás megvalósuljon.

5.4.3. A félvezető-rétegszilikát kompozit nanofilmek fotokatalitikus aktivitása

A nanofilmek alkalmazásának a porkatalizátorok használatával szemben számos előnye van a heterogén fotokatalízisben. Az ultravékony filmekben rögzített félvezető nanorészecskék alkalmazása esetében pl. a reakció befejeztével nem okoz gondot a katalizátor eltávolítása a folyadékból. Másik előny, hogy a porkatalizátoroknál jelentős árnyékolási effektusok nagy mértékben csökkenthetők. Ezenkívül fontos szempont továbbá, hogy gázfázisú reakciók kivitelezésekor vagy nagyobb, az ipari méretekhez közelítő alkalmazások során napjainkban szinte minden esetben előnyt élveznek az olyan megoldások, amelyek esetében a katalitikusan aktív részecskék valamilyen szilárd felülethez rögzített állapotban kerülnek alkalmazásra.

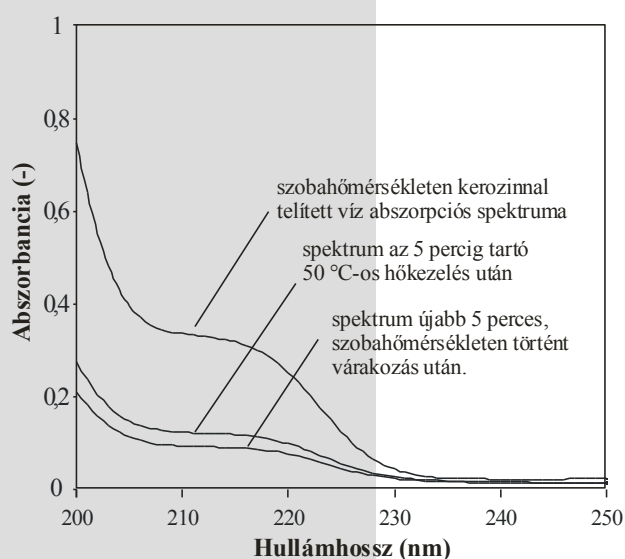
A *Zn-O-FL-S* szorból az 3.3. fejezetben ismertetett filmdepozíciós eljárással preparált cink-oxid-hektorit kompozit nanofilmek fotokatalitikus aktivitását a 9. b. ábrán látható nagynyomású higanygőzlámpával ellátott áramlásos fotoreaktorban vizsgáltuk. A nanofilmekkel borított üveglemezeket a reaktortestbe helyeztük és 400 W teljesítményű higanygőzlámpával sugároztuk be. A reakciótér hőmérsékletét $25,0 \pm 0,1$ °C-ra termosztáltuk, a folyamatos mintaanalízis zárt rendszerben, egy átfolyásos küvettához csatlakoztatott diódasoros spektrofotométerrel történt.

A kísérletek kivitelezéséhez kerozint alkalmaztunk, melyből szobahőmérsékleten telített vizes oldatot készítettünk. A telített oldat elkészítése a következő módon történt: egy rázótolcsérbe vizet és kerozint töltöttünk, majd a két külön fázist alkotó folyadékot többször alaposan összeráztuk. Három napos várakozás után – ami az oldódási egyensúly beálltához szükséges – használtuk fel az alsó, kerozinnal telített vizes fázist a kísérleteinkhez, melynek TOC-értéke (teljes szerves széntartalma) 3,7 ppm (mg dm^{-3}) volt.

Mivel a kerozin igen illékony anyag, a vizsgálatok során nagy jelentőséget kapott a zárt rendszerű mintaanalízis, amelynek során a fotoreaktorban cirkuláltatott oldatot egy átfolyásos

küvettán vezettük keresztül és a diódasoros spektrofotométerrel *in situ* mértük a szerves anyagra jellemző UV-VIS abszorpciós spektrumokat. A zárt rendszer alkalmazásával elkerülhető, hogy a párolgás hatására bekövetkező szervesanyag-veszteség befolyásolja az eredményeket, így a kerozin mennyisége csak a fotooxidáció miatt csökkenhet.

A fotooxidációs kísérletek elkezdése előtt a párolgás mértékének kiderítése céljából megmértük a telített kerozinoldat spektrumát szobahőmérsékleten, lezárt küvettában. Ezután 50 °C-ra melegítettük, a küvettát kinyitottuk, majd 5 perc múlva gyorsan lehűtöttük és ismét felvettük a spektrumot. A nyitott küvettában levő anyagot újramértük 5 perc múlva. A 45. ábrán jól látszik, hogy mekkora mértékben csökken a víz kerozintartalma a párolgás és melegítés hatására.

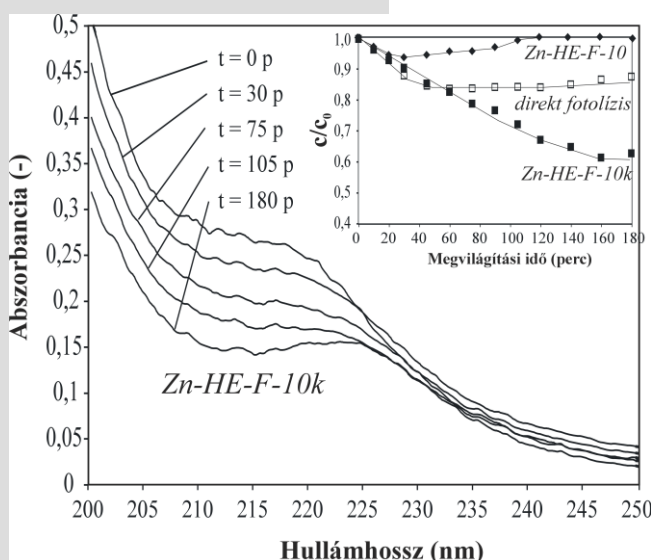


45. ábra: A kerozinnal telített víz abszorpciós UV-spektrumának változása a párolgás hatására

A kerozin direkt fotooxidációját üveglemezek nélküli fotoreaktorban vizsgáltuk. A zárt rendszerben történt 3 órás időtartamú besugárzás során a kerozin 12,4 %-a bomlott el. Mivel kísérleteink során a kalcináltan cink-hidroxid-hektorit filmek (*Zn-HE-F-10*) nem mutattak számottevő katalitikus aktivitást a kerozin fotooxidációja terén, figyelmünket a továbbiakban kalcinált filmek a tesztelésére fordítottuk. A *Zn-HE-F-10k* filmekkel történt lebontás spektrumai a 46. ábrán láthatók, az ábrabetét pedig a filmekkel és a direkt fotolízissel végrehajtott kísérletek bontási görbéit mutatja.

A spektrumok alapján megállapítható, hogy a kalcinált filmek alkalmazása során folyamatosan csökkennek az abszorbanciaértékek. A 180 perces besugárzási idő alatt a kezdeti 0,51-es (200 nm-en mért) abszorbancia 0,31-re csökkent le, tehát a kezdeti kerozinmennyiség 39,2 %-a bomlott le.

Munkám célja annak a kérdésnek a megválaszolása, hogy az előállított nanofilmek milyen mértékben katalizálják (vagy egyáltalán katalizálják-e) a szerves molekulák fotooxidációját. A kerozin mennyiségének a besugárzási idő alatt bekövetkező csökkenése nem jelenti szükségképpen azt, hogy ez a film jelenlétének eredménye, ugyanis ha a direkt fotolízis miatt ugyanannyi kerozin oxidálna, mint amennyi a filmeket is tartalmazó reaktorban elbomlik, nyilvánvaló lenne, hogy a nanofilmnek semmilyen katalitikus hatása nem lenne.



46. ábra: Kerozinnal telített víz UV abszorpciós spektrumainak változása a besugárzási idő függvényében, Zn-HE-F-10k nanofilm katalizátor alkalmazása esetén. Ábrabetét: a nem hőkezelt és a kalcinált filmekkel, valamint a direkt fotolízissel végrehajtott kísérletek során nyert bontási görbék

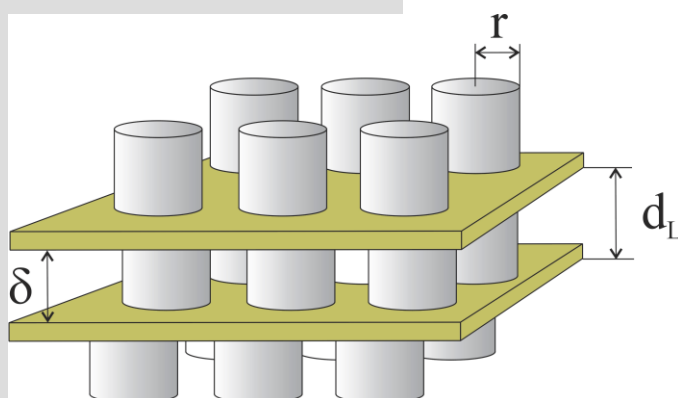
A 46. ábra betétje hasonlítja össze a különböző filmek ill. a direkt fotooxidáció hatékonyságát a kerozin lebontása során. A bontási görbék azt mutatják meg, hogy a kezdeti kerozinmennyiség hányadrésze marad meg az oldatban az adott besugárzási idő elteltével (csak zárt rendszerű méréseket vettünk figyelembe, hogy a párolgástól el lehessen tekinteni). Látható, hogy a Zn-HE-F-10k film jelentős mértékben katalizálja a fotooxidációt: egységnyi idő alatt több kerozin bomlik el, mint a film távollétében, a direkt fotolízisnél. A kalcinátlan Zn-HE-F-10 film viszont hatástalan, sőt – az ábra alapján – úgy tűnik, még inhibálja is a folyamatot.

A vizsgálatok alapján úgy tűnik tehát, hogy a Zn-HE-F-10k film képes a kerozin szerves molekuláinak fotooxidációját katalizálni, ami nem mondható el a Zn-HE-F-10k filmekről. A filmek kalcinálása ezért elengedhetetlenül szükségesnek tűnik a fotooxidációs hatékonyság növelése szempontjából. Minden valószínűség szerint a hőkezelés jelentősége abban rejlik, hogy a nanorészecskék hatékonyabb fotokatalizátorok abban az esetben, ha a kalcinálás során

kialakuló jól definiált cink-oxid-rácsszerkezet jellemzi őket, ellentétben azzal, amikor amorf jellegű cink-oxid-hidroxid struktúrával rendelkeznek.

6. Modellszámítás

A fém-oxid nanorészecskékkel pillérezett rétegszilikátok fajlagos felületének és porozitásának jellemzése céljából modellszámítást végeztem azzal feltételezéssel, hogy az interlamelláris térbe beépült fém-oxid pillérek azonos méretűek, illetve a félvezetők csak a hordozó bázislap felületén megkötött állapotban vannak jelen a nanokompozitokban (47. ábra).



47. ábra: A modell alapját képező, nanorészecskékkel pillérezett rétegszilikát-szerkezet

A számításokra alkalmas összefüggések a következő megfontolások alapján vezethetők le. A rétegszilikátra jellemző d_L bázislaptávolság (nm) és egy elemi szilikátlamella vastagságának (0,96 nm) ismeretében a következő módon számíthatjuk a fém-oxid pillérek δ (nm) magasságát:

$$\delta = d_L - 0,96. \quad (14)$$

Az interlamelláris tér $V_{int.}$ térfogata (nm^3) a

$$V_{int.} = A_l \cdot (d_L - 0,96) = A_l \cdot \delta \quad (15)$$

egyenlettel számítható, ahol A_l a rétegszilikát-lamella területe nm^2 -ben. A pillérezett rendszerre jellemző V_{mp} mikropórustérfogat (nm^3) az interlamelláris tér és a pillérek összes térfogatának különbségeként számítható ki:

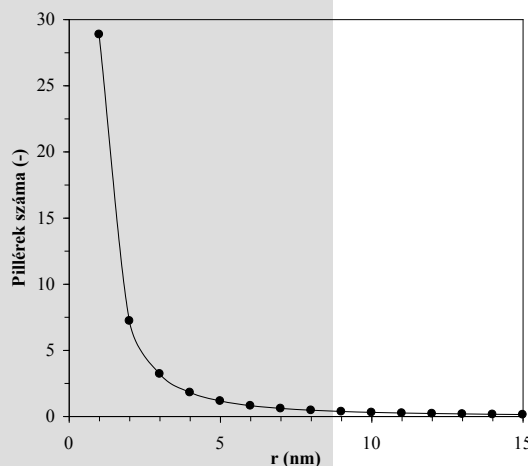
$$V_{mp} = V_{int.} - V_{pillér} = A_l \cdot \delta - nr^2 \pi \delta, \quad (16)$$

ahol $V_{pillér}$ az interlamelláris térben helyet foglaló pillérek össztérfogata (nm^3), n a pillérek száma (db), r pedig a pillérek sugara (nm). Az interkalációs struktúra teljes felületét a pillérek szabad

felülete ($A_{pillér,s}$ (nm²)) és a szabadon maradt szilikátfelület ($A_{l,s}$ (nm²)) ismeretében számíthatjuk az $a_{tot}^s = A_{pillér,s} + A_{l,s} = 2nr\pi\delta + A_l - 2nr^2\pi$ levezetés alapján kapott

$$a_{tot}^s = 2nr\pi(\delta - r) + A_l \quad (17)$$

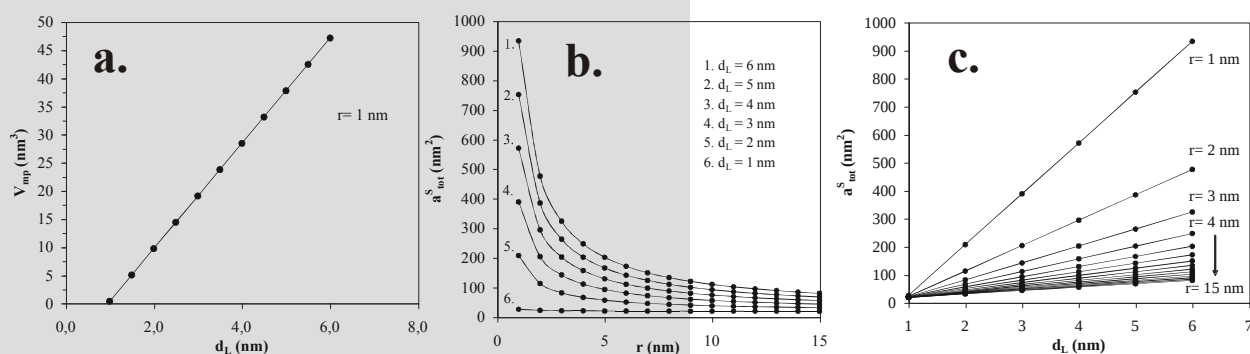
egyenlet segítségével, ahol a_{tot}^s a pillérezett struktúra felülete (nm²). A modell alapján egyértelműen látszik, hogy három alapvető paraméter játszik szerepet a fajlagos felület és a porozitás kialakításában: a pillérek sugara és magassága (r és δ), valamint a pillérek száma (n). A modellszámításokban ezt a három tényezőt változtatva megkaphatjuk, hogy hogyan változik a pillérezett szerkezetre jellemző, geometriai paraméterek alapján számított felület és mikropórustérfogat a pillérek méretének és számának függvényében. A leginkább szoros, hexagonális illeszkedés esetén a részecsquesugár változása minden esetben a részecskeszám változását vonja maga után. A pillérek számának változását mutatja be az 48. ábra a részecsquesugár függvényében, hexagonális illeszkedés esetén.



48. ábra: A pillérek száma a részecsquesugár függvényében, 100 nm² nagyságú szilikát alapterület és hexagonális illeszkedés esetében

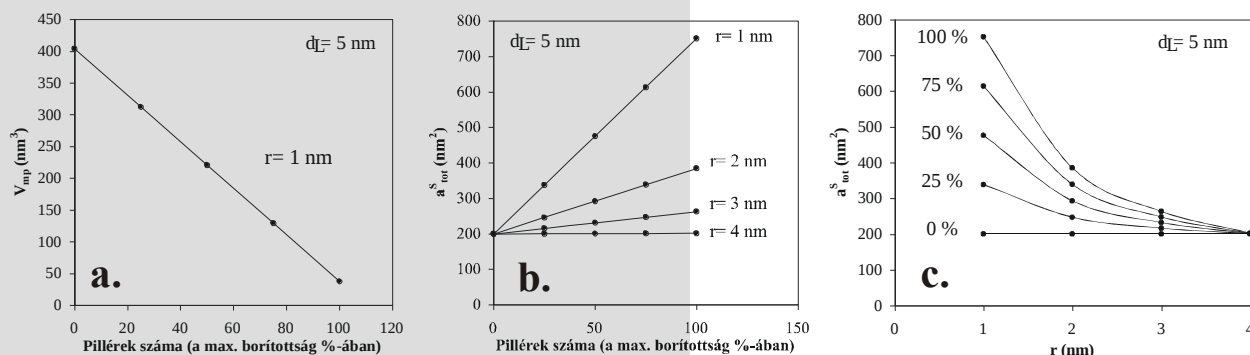
A szerkezetre vonatkozó következtetések levonását teszi lehetővé, amennyiben elvégezzük a mikropórustérfogatra ill. a teljes felületre vonatkozó számításokat (49. a-c. ábra). Az 49. a. ábra tanúsága szerint a mikropórustérfogat lineárisan növekszik konstans részecskeátmérő mellett a bázislaptávolság emelkedésével. Az a_{tot}^s felület nagyságát elsősorban a pillérek száma szabja meg, mivel az a részecskeméret csökkenése esetén erőteljesen növekszik. Emiatt szembetűnő a hasonlóság az 49. b. ábra függvényei és az 48. ábrán látható görbe között. Természetesen a felület növekedése annál hangsúlyosabb, minél nagyobb a pillérek magassága, így minél nagyobb a bázislaptávolság, a teljes felület annál meredekebben emelkedik a pillérek sugarának csökkenésével. Amennyiben a bázislaptávolság függvényében vizsgáljuk a nanokompozit

felületének alakulását (49. c. ábra), lineáris függvényeket kapunk, amelyek meredeksége a részecsquesugár csökkenésével növekszik.



49. ábra: (a) A mikropórustérfogat változása a bázislaptávolság függvényében, (b) a teljes felület változása a részecsquesugár és (c) a bázislaptávolság függvényében 100 nm^2 nagyságú szilikát alapterület és hexagonális illeszkedés esetében

Az n részecskeszám is befolyásolja a nanokompozitok szerkezeti tulajdonságait. A részecskeszám hatását a mikropórustérfogatra és a nanokompozit felületére az 50. a-c. ábrák mutatják be.

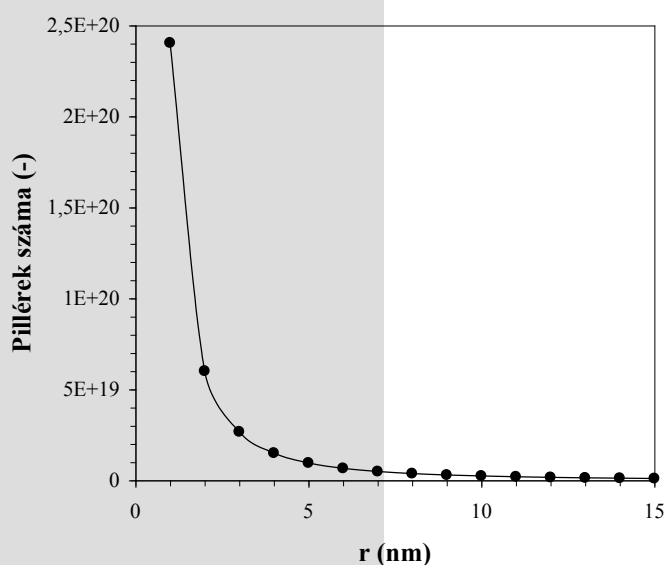


50. ábra: (a) A mikropórustérfogat változása, (b) a teljes felület változása a pillérek számának függvényében, a maximális borítottság %-ában (c) az a_{tot}^s - r függvények változása a borítottság változásával, szintén a max. borítottság %-ában. A függvények mindegyik esetben 100 nm^2 nagyságú szilikát alapterületre és $d_L = 5 \text{ nm}$ nagyságú bázislaptávolságra vonatkoznak

Az ábrákon látható függvények számítása konstans ($d_L = 5 \text{ nm}$) bázislaptávolság esetén történt. A pillérek számának növelésével a mikropórus térfogat lineárisan csökken, amint az egyre több és több részecske egyre nagyobb helyet foglal el a két rétegszilikát-lemez közötti interlamelláris tér térfogatából (50. a. ábra). Ugyanakkor a nanokompozit felülete folyamatosan növekszik, egészen addig, amíg a pillérek sugara nem növekszik akkorára, hogy a pillér alap és fedőlapját képviselő körök által okozott felületcsökkenés ki nem egyensúlyozza a hengerpalást szabad felülete által okozott felületnövekedést. Ez az esemény ($d_L = 5 \text{ nm}$ -es bázislaptávolság ill. $\delta = 4,04$

nm-es pillérmagasság esetén) $r = 4$ nm-es nagyságú pillérsugár esetében következik be (50. b. ábra). A felület-részecskesugár függvények (50. c. ábra) csökkenő borítottság esetén egyre kisebb meredekséggel emelkednek a csökkenő pillérsugár hatására. Mindez azt mutatja, hogy a modell szerint számított teljes felület kialakulásában alapvető szerepet játszik a nanorészecskék száma is.

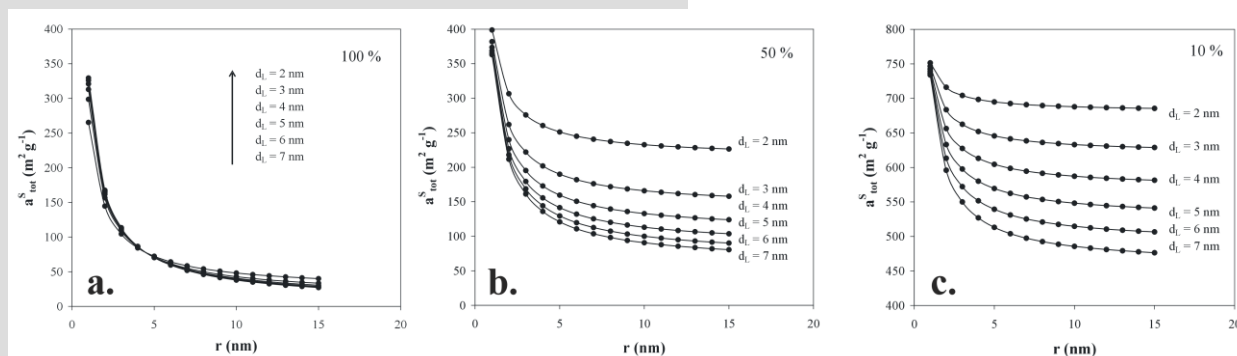
Miután megvizsgáltuk a d_L (δ), r , és n paramétereknek a kompozitok szerkezetére gyakorolt hatását, érdemes összevetni a kapott függvényeket a kísérletileg meghatározott fajlagos felület és részecskesugár adatokkal. Mivel az N_2 -gázadszorpciós vizsgálatok során a fajlagos felületet $m^2 g^{-1}$ mértékegységgel kapjuk, első lépésként meghatároztam az 1 g szmektit típusú agyagásvány felületén helyet foglaló nanorészecskék számát a részecskesugár függvényében (51. ábra). Az 1 g tömegű agyagásvány geometriai felülete az elemi lamella vastagságának (0,96 nm) és a rétegszilikát sűrűségének ($2,5 g cm^{-3}$) ismeretében számítható. A számítás során $A_{szmektit} = 833 m^2 g^{-1}$ nagyságú geometriai felületet kaptam, így az 51. ábrán az ekkora felületen, hexagonális illeszkedéssel helyet foglaló részecskék számát tüntettem fel.



51. ábra: A pillérek száma a részecskesugár függvényében hexagonális illeszkedés esetében 1 g szmektit típusú agyagásvány felületén

A részecskék számának és méretének ismeretében azok összes térfogata, ill. a sűrűségük birtokában az összes tömegük számítható. A nanokompozit teljes tömegét a pillérek és az agyagásvány teljes tömegének összege adja. Az a_{tot}^S értékeket az ilyen módon kiszámolt nanokompozit-tömeg 1 g-os mennyiségére vonatkoztatva a nitrogénadszorpciós mérésekből kapott adatokkal összevethető számokat kapunk, melyek dimenziója $m^2 g^{-1}$.

Az 52. a-c. ábrákon a modell alapján számolt fajlagos felületeket tüntettem fel a pillérek sugarának függvényében, különböző bázislaptávolságok és felületi borítottság esetében. A függvények lefutása az 49. b. ábrán látható görbék menetéhez hasonló. Azonban a tömegegységre történő fajlagosítás során, 100 %-os borítottság – vagyis szoros hexagonális elrendeződés esetén – a bázislaptávolság nagyságának szerepe erősen csökken a függvények menetének kialakulásában (56. a. ábra). Mindez abban nyilvánul meg, hogy a függvények jóval közelebb futnak egymáshoz, mint az 49. b. ábrán.



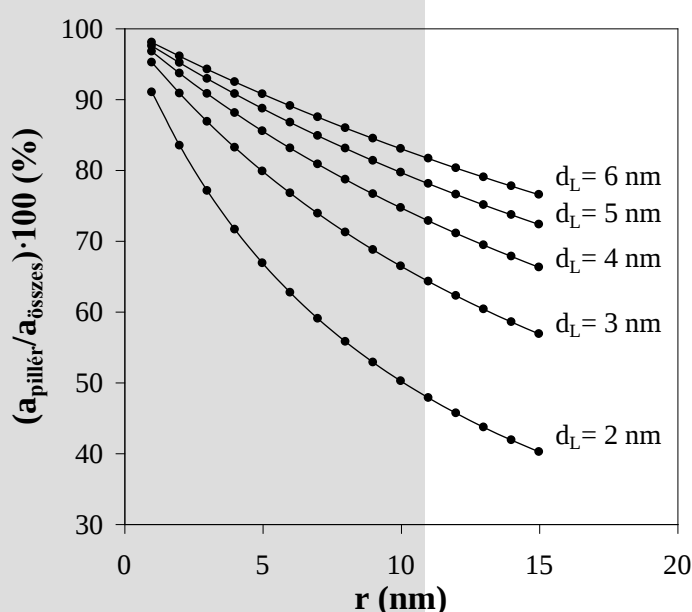
52. ábra: A nanokompozitok geometriai modell alapján számított fajlagos felülete a részecskesugár függvényében, (a) hexagonális illeszkedés esetén (100 %), ill. (b) a hexagonális elrendeződésnek megfelelő borítottság 50 %-a és (c) 10%-a esetében

Amennyiben a felületi részecskesűrűséget a hexagonális illeszkedésnek megfelelő érték 50 %-ára csökkentjük (52. b. ábra), a függvények lefutásában jelentős különbség tapasztalható, amely különösen hangsúlyossá válik a nagyobb (4 nm fölötti) részecskeátmérők tartományában. Ebben a tartományban a bázislaptávolság csökkenésével a fajlagos felület erőteljes növekedése tapasztalható, amit azzal magyarázhatunk, hogy a kisebb magasságú pillérek beépülése során csökken a kompozitminták %-os cink-oxid tartalma, amely az egy grammnyi kompozit-tömegre történő fajlagosítás során megnöveli a nagy felületű agyagásvány ($833 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) részesedését a teljes fajlagos felületben. A csökkenő pillérsugár – állandó bázislaptávolság esetén – természetesen továbbra is a fajlagos felület emelkedését okozza. A felületi borítottságot a hexagonális illeszkedésnek megfelelő érték 10 %-ára csökkentve a pillérek magasságának hatása méginkább szembetűnővé válik a teljes részecskesugár-tartományban (52. c. ábra.). Mivel ilyen alacsony borítottság mellett a csökkenő bázislaptávolság (és az annak megfelelő egyre kisebb pillérmagasság értékek) esetében már egyre inkább az agyagásvány felülete szabja meg a fajlagos felület mértékét, ennek megfelelően 500 – 750 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ nagyságú adatokat kapunk.

Felmerülhet a kérdés a nanokompozitok fotokatalizátorként való alkalmazása során, hogy az aktív komponensek tekintett félvezető nanorészecskék által képviselt felület hány százalékát adja a teljes fajlagos felületnek. A direkt felületi fotooxidációs mechanizmus során ugyanis a

szabad félvezető felületnek kulcsfontosságú szerepe van, mivel az agyagásvány felszíne csupán a hordozó szerepét tölti be. A kérdés nem dönthető el egyszerűen a nitrogénadszorpciók módszerrel meghatározott fajlagos felület adatokat tekintve, hiszen azt nem tudjuk eldönteni, hogy egy pl. $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nagyságú fajlagos felülettel rendelkező nanokompozit katalizátor esetében mennyi ebből az agyagásvány és mennyi a nanorészecskék felületének részesedése.

Hogy közelítő képet nyerhessünk a felületek nanokompoziton belüli arányáról, modellszámítást alkalmazhatunk, amely segítséget nyújthat a kérdés megválaszolásában. Az 53. ábrán a vonatkozó számítások eredményeképpen kapott függvények láthatók.



53. ábra: A pillérek szabad felületének aránya a pillérezett szerkezet teljes felületének százalékában, a részecskesugár és a bázislaptávolság függvényében, hexagonális illeszkedés esetén

A számítások szerint akkor növekszik a félvezető felületének aránya a nanokompoziton belül, ha csökken a pillérek sugara, ill. ha növekszik a bázislaptávolság – azaz ezzel párhuzamosan az oszlopok magassága. A mintáinkra tipikusan jellemző 2 – 5 nm-es részecskesugár és 2 – 4 nm-es bázislaptávolság tartományban a félvezető felületének részesedése a teljes felületből 66,8 és 93,6 % között váltakozik, azaz a fotokatalitikusan aktív felület aránya magasabb, mint az inaktív hordozó felületének részesedése. Ilyen módon a modell által a $d_L = 2 \text{ nm}$ és $r = 5 \text{ nm}$ paraméterek esetén jósolt $41,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nagyságú fajlagos felületből csupán $27,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ jut a félvezetőre, ugyanakkor $d_L = 4 \text{ nm}$ és $r = 2 \text{ nm}$ esetén a $119,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ összfelülethez már $112,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pillérfelület rendelhető.

Amennyiben a valós rendszereinkben szeretnénk meghatározni a félvezető felületének a nanokompoziton belüli arányát, akkor szükségünk van a kompozitban helyet foglaló nanorészecskék számára. Mivel ismerjük a nanokompozitban lévő félvezető tömegét (m_{fo}),

valamint a fém-oxid sűrűségét (ρ_{fo}), a következő módon számolhatjuk a kompoziton belül elhelyezkedő fém-oxid anyag térfogatát:

$$V_{fo} = \frac{m_{fo}}{\rho_{fo}}. \quad (18)$$

Ha hengeres részecskegeometriát tételezünk fel, a pillérek r sugara és δ magassága alapján (melyeket a TEM és az XRD vizsgálatokból kapunk) számítható egyetlen pillér térfogata:

$$V_{pillér} = r^2 \pi \delta. \quad (19)$$

A nanokompozitban található pillérek számát a teljes fém-oxid térfogat és egy egyedi pillér térfogatának a hányadosa adja:

$$n_{pillér} = \frac{V_{fo}}{V_{pillér}} = \frac{\frac{m_{fo}}{\rho_{fo}}}{r^2 \pi \delta}. \quad (20)$$

Amennyiben gömbalakú részecskéket tételezünk fel, a nanokompozitban található gömbök számát hasonló alakú egyenlet segítségével adhatjuk meg:

$$n_{gömb} = \frac{V_{fo}}{V_{gömb}} = \frac{\frac{m_{fo}}{\rho_{fo}}}{\frac{4}{3} r^3 \pi}, \quad (21)$$

ahol $V_{gömb}$ egyetlen nanorészecske térfogata, r pedig a szférikus geometriával rendelkező nanorészecske sugara.

A fém-oxid nanorészecskék felületét a nanokompozitokban a hengeres szimmetriájú pillérek esetében a hengerpalást-felületek összege adja:

$$A_{pillér} = n_{pillér} \cdot 2r\pi\delta, \quad (22)$$

míg a szférikus nanorészecskék esetén a gömbfelületek összege határozza meg a rendelkezésre álló félvezetőfelületet:

$$A_{gömb} = n_{gömb} \cdot 4r^2\pi. \quad (23)$$

A 16. táblázatban a preadszorpciós módszerrel előállított, a részecskeméret pH-függését vizsgáló Zn-MO-P sorozat esetében a (22) és a (23) egyenletek segítségével kalkulált félvezetőfelületeket, ill. az agyagásvány geometriai felületének figyelembevételével a nanokompozitok teljes geometriai felületét számítottam. A táblázatban feltüntetett δ adatokat a nanokompozitok bázislaptávolságból számítottam a (14) egyenlet alapján, míg az r értékeket a transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok során meghatározott átlagos részecskeátmérő

adatokból számoltam (22. ábra). A táblázat első oszlopában található borítottság értékeket a hexagonális illeszkedésnek megfelelő borítottság %-ában tüntettem fel.

16. táblázat: Modellszámítások a Zn-MO-P sorozat esetében. $A_{pillér}$ és $A_{gömb}$ a kísérleti úton nyert r és δ paraméterekből számított fém-oxid-felület értékek hengeres ill. szférikus részecskegeometria esetén, $A_{szmektit}$ az agyagásvány geometriai felülete, $A_{komp,pillér}$ és $A_{komp,gömb}$ a nanokompozit teljes mértani felülete, eltérő részecskegeometriák esetében

Mintakód	borítottság (%)	r (nm)	δ (nm)	$A_{pillér}$ ($m^2 g^{-1}$)	$A_{gömb}$ ($m^2 g^{-1}$)	$A_{szmektit}$ ($m^2 g^{-1}$)	$A_{komp,pillér}$ ($m^2 g^{-1}$)	$A_{komp,gömb}$ ($m^2 g^{-1}$)
Zn-MO-P-7,7	5,4	3,1	0,72	8,7	13,0	768,8	740,2	781,8
Zn-MO-P-14,9	7,0	3,7	1,16	14,0	21,1	708,9	678,1	729,9
Zn-MO-P-16,2	3,7	4,9	2,44	11,5	17,3	698,1	686,4	715,3
Zn-MO-P-21,0	2,6	5,6	4,67	13,1	19,6	658,1	655,5	677,7

Hengeres részecskegeometria esetén csupán a hengerpalást felületét vettem figyelembe a számítások során, mivel az oszlopok köralakú alap- és fedőlapját a rétegszilikát lemezek eltakarják (47. ábra). Szférikus részecskegeometria esetén viszont a teljes gömbfelület hozzájárul a nanokompozit felületéhez, ezért az azonos minta esetében számított $A_{komp,gömb}$ felületértékek minden alkalommal nagyobbak, mint az $A_{komp,pillér}$ adatok. A nagyobb értékekhez hozzájárul az is, hogy a gömbalakú részecskék – elméletileg – csupán csak egy ponton érintik a lamellák felszínét, így a rétegszilikát szabad felülete sem csökken, ellentétben azzal az esettel, amikor hengeralakú részecskék borítják a felületet.

A mintasorozaton belül a legkisebb cink-oxid-tartalmú mintában kaptam a legnagyobb kompozitfelületet, amelynek értéke henger alakú pillérek esetén $740,2 m^2 g^{-1}$, gömb alakú részecskéket feltételezve pedig $781,8 m^2 g^{-1}$. A modell által előrejelzett adatok szerint a cink-oxid mennyiségének növelése során a nanorészecskék által képviselt újonnan megjelenő felület a nanokompozitban nem elég nagy ahhoz, hogy az agyagásványnak a kompoziton belüli részarányának csökkenéséből fakadó felületcsökkenést ellensúlyozza. Ennek oka, hogy a beépült cink-oxid mennyiségének növekedésével a részecskeméret szintén növekszik, emiatt pedig a félvezető anyag diszperzitásfoka és felülete is csökken. Mivel az agyagásvány felületi borítottsága mindegyik esetben 10 % alatt van, az 52. ábrán látható függvények közül leginkább a c. ábra függvényei jellemzik ezeket a rendszereket.

A 17. táblázatban a modell által jóslott geometriai felületeket vettem össze a nitrogénadszorpciós mérések során meghatározott fajlagos felület adatokkal. A kísérletek során kapott fajlagos felület értékek jóval kisebbek ($a^S_{BET} = 73,5 - 63,6 m^2 g^{-1}$), mint a modell által, a geometriai paraméterek alapján jóslott, maximálisan lehetséges felületadatok. Azonban a mérési

adatok jól követik modell által jósolt tendenciát: a beépült félvezető mennyiségének növekedtével csökkennek $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ -értékek. Az egyező tendenciák azt eredményezik, hogy a geometriai számításon alapuló és a kísérletileg meghatározott felületek hányadosa egy konstans érték körül, kis eltéréssel ingadozik, amint azt 17. táblázat utolsó két oszlopa szemlélteti. Mind a hengeres, mind a szférikus szimmetria alapján számolt felületek esetén az említett $A_{\text{kompozit}}/a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ hányados 10 körül váltakozik, és az eltérések ettől az értéktől nem mutatnak tendenciaszerű változást.

17. táblázat: A kísérleti adatok és a modellszámítások összevetése a Zn-MO-P mintasorozat esetében: $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ a kompozitminták nitrogénadszorpcióval meghatározott fajlagos felülete, $A_{\text{komp.pillér}}$ és $A_{\text{komp.gömb}}$ a nanokompozit teljes mértani felülete eltérő részecskegeometriák esetében, $A_{\text{komp.pillér}}/a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ és $A_{\text{komp.gömb}}/a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ a nanokompozit mértani és kísérletileg meghatározott felületének aránya, eltérő részecskegeometriák esetében

Mintakód	$a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$A_{\text{komp.pillér}}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$A_{\text{komp.gömb}}$ ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	$A_{\text{komp.pillér}}/a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ (-)	$A_{\text{komp.gömb}}/a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ (-)
Zn-MO-P-7,7	73,5	740,2	781,8	10,1	10,6
Zn-MO-P-14,9	69,2	678,1	729,9	9,8	10,5
Zn-MO-P-16,2	63,8	686,4	715,3	10,8	11,2
Zn-MO-P-21,0	63,6	655,5	677,7	10,3	10,7

Az elméleti és a kísérletileg meghatározott felületértékek közötti tízszeres eltérés azzal magyarázható, hogy a valóságban a rétegszilikát-lemezek elméletileg rendelkezésre álló teljes felülete nem elérhető a nitrogénmolekulák számára, mivel az eredeti agyagásványszerkezet jelentős része pillérezetlen állapotban marad. Az emiatt összetapadt rétegek felszíne tehát a mérési eljárás előtt „rejtve” marad, ami a fajlagos felület jelentős csökkenését okozza a mértani felülethez képest: az előbbi az utóbbinak csupán 10 %-a. A modell és a kísérleti adatok összevetése rávilágít, hogy a lamellák aggregációjának mértéke a teljes mintasorozatban azonos arányt mutat.

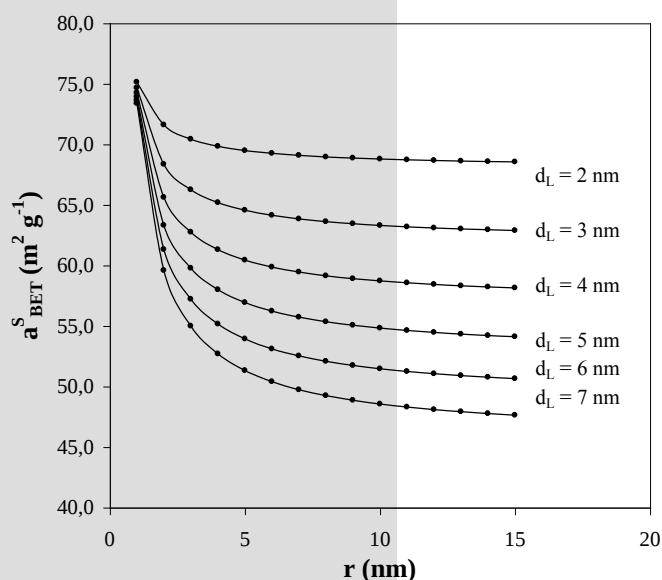
Az eredeti, nem interkalált agyagásványstruktúra jelenlétét a nanokompozitokban a 21. ábrán látható röntgendiffrakciós vizsgálatok is igazolják, mivel a montmorillonit érintetlen szerkezetére jellemző 0,96 nm-es bázislaptávolság reflexiója mindegyik minta esetében jelentős intenzitással szerepel. Az interkalált és a változatlan szerkezetű agyagásványnak a mintán belüli arányát az I_i interkalációs és az I_m montmorillonit reflexiók alapján a következő egyenlet segítségével jellemezhetjük:

$$R = \frac{I_i}{I_i + I_m} \cdot 100, \quad (24)$$

ahol R pillérezett szerkezetű rétegszilikát aránya %-ban.

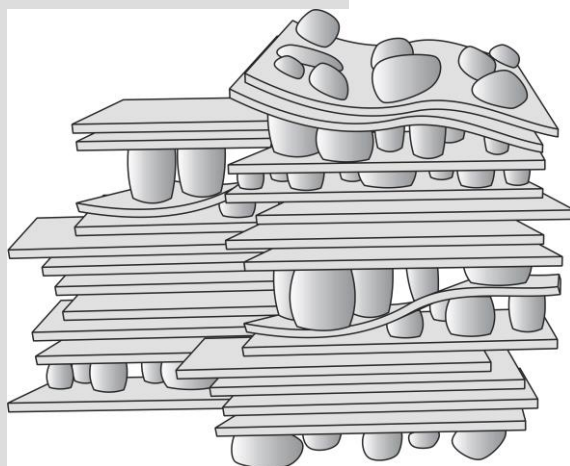
A mintasorozat tagjai mindegyik esetben 30 % körüli interkalációs arányt mutattak, azaz a röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint a lamellák 70 %-a őrzi meg eredeti elrendeződését.

Az $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ adatoknak a modelladatokkal szembeni alacsonyabb értékeinek kialakulásában azonban nem csak az agyagásványlemezek, hanem a nanorészecskék bizonyos mértékű aggregációja is szerepet játszik. Az aggregációs folyamatok nem lebecsülendő szerepét a transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok is megerősítik. Minden valószínűség szerint tehát az agyagásvány-lemezek és a nanorészecskék aggregációjának együttes hatása eredményezi, hogy a geometriailag lehetséges felületnek csupán 10 %-a elérhető a fajlagos felület meghatározásához alkalmazott nitrogénmolekulák számára. Mivel a 16. táblázat első oszlopa szerint a kompozitmintákban a nanorészecskékkel való borítottság – melyet a fém-oxid-tartalom és a pillérek mérete segítségével határoztam meg – 2,6 és 7,0 % között változik, ezeket a rendszereket leginkább az 52. c. ábrán látható fajlagos felület – részecskesugár függvények jellemzik, mivel az ábrán a 10 %-os borítottságnak megfelelő értékek vannak feltüntetve. Mivel a kísérletileg nyert $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ felületek a modell alapján kapott $a_{\text{tot}}^{\text{S}}$ fajlagos felületeknek szintén 10 %-át adják (17. táblázat), ezzel a félempirikus úton nyert faktorral az 52. c. ábra függvényeit megszorozva megkapjuk azokat a görbéket, amelyek alkalmasak arra, hogy a részecskeméret (és a fém-oxid-tartalom) ismeretében előrejelezzük a nanokompozitok várható $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ fajlagos felületét (54. ábra.).



54. ábra: A modell alapján előrejelzett fajlagos felületek a pillérsugár és a bázislaptávolság függvényében, az agyagásványhordozó 10 %-os borítottsága esetén

A kidolgozott modell és a kísérleti adatok arra utalnak, hogy a nanokompozitok szerkezete a 47. ábrán látható, „ideális” módon pillérezett struktúrával szemben a valóságban sokkal inkább hasonlíthat arra, amelyet az 55. ábra mutat. A két szerkezet közötti leginkább figyelmet érdemlő különbség az, hogy a valóságos rendszerekben az agyagásvány jelentős része – kb. 70-90 %-a – pillérezetlen állapotban marad, és megőrzi eredeti elrendeződését.



55. ábra: Nanorészecskékkel pillérezett rétegszilikát-szerkezet a modell és a kísérleti adatok alapján

A 18. táblázat adatai a szalicilsav fajlagos bomlássebességét hasonlítják össze a Zn-MO-P mintasorozatban. Az első oszlopban az 1 órás besugárzás során történő bomlás mértéke látható (%-ban), a következő két oszlop pedig a kompozitok cink-oxid-tartalmára és a S_{BET} felületére fajlagosított bomlási adatokat tünteti fel. Végül a táblázat utolsó két oszlopa a modell alapján kalkulált félvezetőfelületre fajlagosított értékeket mutatja hengeres és szférikus részecskegeometria esetén.

18. táblázat: Szalicilsav bomlásának paraméterei különböző katalizátorokon. $(1-c/c_0) \cdot 100$ = az egy órás megvilágítás alatt elbomlott szalicilsav mennyisége (%), $r_{f,m}$ = a nanokompozitok ZnO-tartalmára fajlagosított bomlássebesség; $r_{f,BET}$ a nanokompozitok teljes felületére, $r_{f,pillér}$ a félvezető pillérek szabad felületére, $r_{f,gömb}$ pedig a félvezető gömbök felületére fajlagosított bomlássebesség

Mintakód	$(1-c/c_0) \cdot 100$ (%)	$r_{f,m}$ (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	$r_{f,BET}$ (mmol m ⁻² h ⁻¹)	$r_{f,pillér}$ (mmol m ⁻² h ⁻¹)	$r_{f,gömb}$ (mmol m ⁻² h ⁻¹)
Zn-MO-P-7,7	25,3	0,493	0,00671	0,057	0,037
Zn-MO-P-14,9	30,5	0,307	0,00444	0,021	0,015
Zn-MO-P-16,2	37,8	0,350	0,00548	0,030	0,020
Zn-MO-P-21,0	50,8	0,363	0,00571	0,028	0,019

A százalékos bomlási adatok szerint a katalizátorok fotooksidációs hatékonysága növekszik a cink-oxid mennyiségének növekedésével. A félvezető tömegére fajlagosított adatok

ugyanakkor azt mutatják, hogy a beépült nanorészecskék a 7,7 tömeg % cink-oxidot tartalmazó minta esetében mutatják a legnagyobb aktivitást, mivel itt a legmagasabb ($0,493 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$) az 1 óra alatt lebontott szerves anyag mennyisége. Hasonló képet mutatnak a nanokompozit $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ felületére ill. a hengeres és gömbi szimmetriájú nanorészecskék felületére fajlagosított adatok is. Ennek oka minden bizonnyal az, hogy a legalacsonyabb cink-oxid-tartalmú kompozit esetében képződtek a legkisebb méretű nanorészecskék, amelyek fotokatalitikus szempontból jobb minőségűek, mint a többi mintában található nagyobb kristályok.

Mivel az $r_{\text{f,BET}}$ értékek esetében a fajlagosításhoz felhasznált $a_{\text{BET}}^{\text{S}}$ adatok tartalmazzák a fotooxidációs folyamatban inaktív hordozó felületét is, a valósághoz közelebb álló képet kaphatunk a nanorészecskék hatékonyságáról, ha az $r_{\text{f,pillér}}$ és $r_{\text{f,gömb}}$ fajlagos bomlásebesség adatokat tekintjük, melyek a kompozitban található félvezető anyag felületén 1 óra alatt lebomlott anyag mennyiségét mutatják a modellszámítások során alkalmazott kétféle részecskegeometria esetében. A cink-oxid-felületre fajlagosított bomlási adatok a mintától és a modellben feltételezett részecskegeometriától függően $0,015$ és $0,057 \text{ mmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ között mozognak. A legnagyobb értéket a *Zn-MO-P-7,7* minta esetében kaptam, így megállapítható, hogy fotokatalitikus szempontból a legjobb minőségű nanorészecskék valóban ebben a katalizátorban foglalnak helyet. A katalizátor félvezetőtartalmának és a részecskeméretnek a növekedésével mind az $r_{\text{f,pillér}}$, mind az $r_{\text{f,gömb}}$ fajlagos bomlásebességek esetén ugrásszerű csökkenés tapasztalható. Hengeres részecskék jelenlétében minden esetben magasabb fajlagos értékeket kaptam, mint a gömbi szimmetriájú nanokristályok esetében, aminek oka, hogy a hengerek esetében csupán azok palástja minősül fotokatalitikusan aktív felületnek.

A jelen fejezetben kidolgozott modell legfőbb értéke, hogy a pillérek méretének és a nanokompozitok fém-oxid-tartalmának ismeretében lehetővé teszi a várható fajlagos felület előrejelzését, valamint kapcsolatot teremt a szerkezeti paraméterek és a nanorészecskék fotooxidációs hatékonysága között. Mivel a N_2 -gázadszorpciós módszerrel meghatározott fajlagos felület arra nézve nem hordoz információt, hogy mennyi a fajlagos felületen belül a katalitikusan aktív félvezető és az inaktív agyagásvány felületének részaránya, a modell alkalmazásával azonban ezen a téren is hasznos információkhoz juthatunk. Végül pedig az interkalált nanokristályos félvezető anyag felületének ismeretében kiszámíthatjuk a félvezető felületére vonatkozó fajlagos reakciósebességet, amelynek ismerete a kompozitszerkezetbe beépült nanorészecskék fotooxidációs képességének jellemzéséhez nyújt segítséget.

7. Összefoglalás

PhD munkám első részében félvezető nanorészecskéket és nanokompozitokat állítottam elő különböző kolloidkémiai módszerekkel, majd a kapott anyagok szerkezeti tulajdonságait vizsgáltam. Három új, vizes közegű, homogén nukleációs szintézismódszert dolgoztam ki ZnO nanorészecskék előállítására lúgos hidrolízis, termikus hidrolízis és fotolízis útján. Az előállított szolok részecskéi pozitív áramlási potenciállal rendelkeztek, az UV-VIS abszorpciós spektrumok és a Brus-modell szerint alapján megállapított méretük pedig 2,0 és 3,1 nm között váltakozott. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a nanorészecskék amorf jellegű cink-oxid-hidroxid rácstrukúrával rendelkeznek, amely csupán 200 °C feletti hőkezelés során alakul át hexagonális elrendeződésű cinkit rácsszerkezetté. Az elektronmikroszkópos vizsgálatok megerősítették a ZnO nanorészecskék jelenlétét a diszperziókban, a TEM-felvételek alapján készült részecskeméret-eloszlási függvények szerint 4,9 – 6,9 nm között váltakozott a 400 °C-on kalcinált mintákra jellemző átlagos részecskeátmérő.

A következő kísérleteim annak a kiderítésére irányultak, hogy képesek-e az agyagásványok a nanorészecskék méretstabilizációjára. Ennek céljából ZnO nanorészecskéket állítottam elő lúgos hidrolízissel DMSO közegben cink-ciklohexánbutirát prekursor vegyület felhasználásával. A homogén nukleációval (agyagásványok hiányában) és heterogén nukleációval (agyagásványok jelenlétében) preparált nanorészecskék tulajdonságait összehasonlítva azt találtam, hogy ugyanolyan prekursor koncentrációk esetében kisebb méretű nanorészecskék képződnek, amennyiben rétegszilikátok is jelen vannak a diszperzióban. Megállapítottam azt is, hogy amennyiben magasabb az alkalmazott agyagásvány kationcserekapacitása, akkor jelentősebb méretstabilizáló hatás kifejtésére képes. Ilyen módon pl. 0,5 mmol dm⁻³ ZnO koncentráció esetében 2,7 nm átmérőjű részecskék jelenlétét mutatták ki az UV-VIS spektrumok, ha montmorillonit stabilizátort alkalmaztam, míg ha a tízszer kisebb c.e.c. értékkel rendelkező kaolinitből adagoltam ugyanakkora mennyiséget, akkor a részecskék mérete már elérte a 13 nm- es átmérőt. A mintákon elvégzett XRD-vizsgálatok szerint is függ a méretstabilizációs képesség az agyagásvány c.e.c. értékétől: 1 mmol dm⁻³ ZnO koncentráció esetében a montmorillonitra 1,80 nm-es, míg a kaolinitre 4,42 nm-es interkalációs bázislaptávolságot mértem, ami a kaolinit esetében nagyobb méretű részecskék képződésére utal azonos körülmények között. A mérési eredmények tehát egyértelműen alátámasztották az agyagásványok méretstabilizáló hatását, melynek mértéke a kationcsere-kapacitástól függ.

Mivel az agyagásványok kedvező méretstabilizáló hatást fejtenek ki a nanorészecskék előállítása során, vizes közegű montmorillonit-szuszpenziókban heterogén nukleációs (preadsorpció) szintézismódszerrel kíséreltem meg a ZnO nanorészecskék ill. ZnO/montmorillonit nanokompozitok létrehozását. Az előállítás során három paraméter – a reakcióközeg kémhatása, a prekursor ionok koncentrációja és a rétegszilikát koncentrációja – változtatásának hatását vizsgáltam a nanokompozitok szerkezetének kialakulására. A pH emelkedésével nőtt a nanokompozitokba beépült ZnO mennyisége, fokozatosan nőtt az interkalációs bázislaptávolság, csökkent a fajlagos felület és a mikropórustérfogat, valamint a TEM-felvételek alapján megállapított átlagos részecskeátmérő növekedését és a méreteloszlási függvény szélesedését tapasztaltam. Hasonló változások zajlottak le a montmorillonit-koncentráció csökkentésének hatására, azzal a kivétellel, hogy a mikropórustérfogat folyamatosan növekedett a mintasorozatban. A prekursor-koncentráció változtatása során – a pH és az agyagásvány mennyiségének állandó értéken tartása mellett – nem változott az interkalációs bázislaptávolság, csupán az ennek megfelelő XRD-reflexiók intenzitásának növekedését észleltem. A cinkionok koncentrációját csökkentve a nanokompozitok félvezetőtartalma is csökkent, a kezdeti 16,2 %-ról 6,9 %-ra.

A heterokoagulációs eljárással előállított ZnO/hektorit nanokompozitok esetében az ellenkező előjelű felületi töltéssel rendelkező komponensek (a pozitívan töltött nanorészecskék és a negatívan töltött rétegszilikát-lemezek) közötti elektrosztatikus kölcsönhatás eredményeképpen spontán folyamatban interkalációs kompozitszerkezet képződött, melynek jelenlétét a röntgendiffrakciós mérésekkel igazoltam. A filmdepozíciós technika alkalmazása során üveglemez felületén, 2 dimenziós heterokoagulációs folyamat végrehajtásával preparáltunk ZnO/hektorit nanofilmeket. Az XRD-vizsgálatok itt is kimutatták az interkalációs struktúra létrejöttét, a filmek UV-VIS abszorpciós spektrumai pedig arra utaltak, hogy minden depozíciós lépésben azonos mennyiségű anyag kerül a felületre. A kompozit nanofilmek közelítő vastagsága – a film tömegéből és sűrűségéből számolt adatok alapján – a 370–400 nm-es tartományban van.

SnO₂/montmorillonit nanokompozitokat állítottam elő heterogén nukleációs eljárással vizes közegű diszperziókban. A nanokompozitok interkalációs bázislaptávolsága – így a beépült részecskék mérete is – annál kisebb volt, minél magasabb prekursor koncentrációt alkalmaztam. A részecskék méretének csökkenését a Mössbauer-spektroszkópiás vizsgálatok is alátámasztották, amelyek során az effektív rezgő tömeg csökkenését és a Debye-hőmérséklet növekedését figyeltük meg. A méretcsökkenést a kolloidkémiaiban alapvető szerepet játszó Weimarn-szabállyal magyaráztuk, mely kimondja, hogy a diszperz rendszerek részecskemérete a

relatív túltelítettséggel maximumfüggvény szerint változik. Így – a saját mintáim esetében alkalmazott magas relatív túltelítettségi tartományban – az interkalált részecskék mérete csökkenést mutat.

A heterokoagulációs eljárással előállított SnO_2 /montmorillonit és SnO_2 /hektorit nanokompozitok a megfelelő agyagásvány és a pozitívan töltött felületű félvezető nanorészecskék között fellépő elektrosztatikus vonzóerő nyomán képződtek. Az eljárás segítségével sikerült jelentős fajlagos felülettel ($a^{\text{S}}_{\text{BET}} = 120 - 140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) rendelkező nanokompozitokat előállítani. Egy kiválasztott minta esetében megállapítottuk, hogy az interkalációs szerkezet bázislaptávolsága maximumot mutat a kalcinálási hőmérséklet függvényében, ugyanakkor a fajlagos felület folyamatosan csökken. A $400 - 600 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérséklet-tartományban mezopórusos szerkezet alakul ki.

Kísérleti munkám második részében az előállított nanoszerkezetű anyagok fotokatalitikus hatékonyságát vizsgáltam szerves molekulák vizes közegű oxidációs reakcióiban. Titrációs mikroklorimetriás vizsgálatokkal kimutattam, hogy a szalicilsav modell szennyezőanyag adszorpciója a nanoméretű félvezető katalizátorszemcsék felületén kedvezményezett folyamat. Azonban a makrokristályos ZnO ill. SnO_2 felülete és a szalicilsavmolekulák között azonban kisebb mértékű adszorpció jelenlétére enged következtetni az adszorpciós entalpiaizotermák kisebb kezdeti meredeksége. Az entalpiaizotermák szerint a fotokatalitikus vizsgálatok szempontjából jellemző $0,1 - 0,2 \text{ mmol dm}^{-3}$ -es koncentrációtartományban még nem alakul ki teljes felületi borítottság a kompozitkatalizátorok nanokristályain, mivel itt még a telítés előtti meredekebben emelkedő izotermaszakasz a jellemző. Emiatt a fotokatalitikus kísérletek során legtöbbször alkalmazott $0,15 \text{ mmol dm}^{-3}$ szalicilsav- és 1 g dm^{-3} katalizátorkoncentráció mellett a lebontandó szerves molekulák igen nagy hányada a felületen megkötött állapotban található.

A fotooxidációs reakciók során kapott eredmények alapján megállapítottam, hogy a szalicilsavnak a nanokompozitok cink-oxid-tartalmára vonatkoztatott fajlagos bomlássebessége csaknem minden esetben magasabb a referencia katalizátorként alkalmazott makrokristályos *Reanal ZnO* esetében tapasztalt értéknél. Lényeges különbséget okozhat a fotokatalitikus aktivitásban, ha a rétegszilikátból, amelynek a lemezei között a nanokristályok helyet foglalnak, eltérő minőségű anyagot alkalmazunk: két, közel azonos cink-oxid-tartalmú nanokompozit esetében ott tapasztaltam nagyobb mértékű lebontást, ahol a besugárzó fényt nagyobb mértékben átengedő szintetikus hektoritot használtam az általában alkalmazott montmorillonit helyett.

Az ón-dioxid nanorészecskéket tartalmazó nanokompozitok esetében az egy órás besugárzási idő alatt eltávolított szalicilsav mennyisége $41,6$ és $79,6 \%$ között váltakozott,

szemben a makrokristályos *Aldrich SnO₂* által mutatott 15 %-os értékkel. Ennek megfelelően a félvezetőtartalomra vonatkoztatott fajlagos bomlásebességek is jelentősen magasabbak voltak a kompozitkatalizátorok esetében, mint a makrokristályos minta alkalmazása során.

A fotokatalitikus reakció körülményeinek optimalizálása céljából egy kiválasztott katalizátor (*Sn-HE-H-50,3*) esetében megvizsgáltuk a katalizátor koncentrációjának hatását a bontási hatékonyságra. Azt találtuk, hogy a maximális bontási hatékonyság 1 g dm⁻³ katalizátor-koncentrációnál érhető el. Ezen érték alatt valószínűleg még nincs jelen elegendő katalitikusan aktív centrum a reakciórendszerben, fölötte pedig már a katalizátorszemcsék önárnyékoló hatása csökkenti a fotooxidációs reakció megvalósulásának esélyeit.

További optimalizálás céljából megvizsgáltuk a kiválasztott kompozitkatalizátor kalcinálási hőmérsékletének hatását is a fotooxidációs reakcióban. Itt szintén maximumfüggvényt kaptunk, amely szerint a 300 °C-os hőmérsékleten kezelt minta távolítja el a vizes oldatból a legnagyobb mennyiségű szerves anyagot egységnyi besugárzási idő alatt. Ennek oka, hogy a kalcinálási hőmérséklet emelése során két ellentétes hatású folyamat játszódik le párhuzamosan: fokozatosan növekszik a kristályos SnO₂ mennyisége (ami növeli a lebontási hatékonyságot), azonban folyamatosan csökken a fajlagos felület (ami viszont hátrányosan érinti a katalizátor hatékonyságát). A két folyamat eredőjeként alakult ki a 300 °C-os optimális kalcinálási hőmérséklet.

A cink-oxid nanorészecskéket tartalmazó kompozit nanofilmek kerozin lebontása során történt. A vizsgálatok során csak a kalcinált film mutatott fotooxidációs aktivitást, amelynek segítségével a kerozin 39,2 %-át sikerült eltávolítani a 3 órás besugárzási idő alatt.

Végül modellt dolgoztam ki a nanorészecskékkal pillérezett rétegszilikátok jellemzésének céljából, amely a pillérek méretének és a nanokompozitok fém-oxid-tartalmának ismeretében lehetővé teszi a várható fajlagos felület előrejelzését, valamint kapcsolatot teremt a szerkezeti paraméterek és a nanorészecskék fotooxidációs hatékonysága között. Mivel a N₂-gázadszorpciós módszerrel meghatározott fajlagos felület arra nézve nem hordoz információt, hogy mennyi a fajlagos felületen belül a katalitikusan aktív félvezető és az inaktív agyagásvány felületének részaránya, a modell alkalmazásával azonban ezen a téren is hasznos információkhoz juthatunk. Végül pedig az interkalált nanokristályos félvezető anyag felületének ismeretében kiszámíthatjuk a félvezető felületére vonatkozó fajlagos reakciósebességet, amelynek ismerete a kompozitszerkezetbe beépült nanorészecskék fotooxidációs képességének jellemzéséhez nyújt segítséget.

Summary

Structural and Photooxidation Properties of Layered Silicate Stabilized ZnO and SnO₂ Nanoparticles

In the first part of the present work semiconductor nanoparticles and nanocomposites were produced by different colloid chemical methods, then the structural properties of the obtained materials were investigated. Three new preparation methods were developed to synthesize ZnO nanoparticles in homogeneous nucleation process applying aqueous medium: alkaline hydrolysis, thermal hydrolysis and photolysis. The particles in the aqueous sols had positive streaming potential and their size established on the basis of the UV-VIS spectra and Brus' effective mass model ranged from 2.0 to 3.1 nm. The X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples revealed that the nanoparticles had an amorphous zinc oxide/hydroxide lattice structure. This amorphous structure was altered to the hexagonal zincite structure during heat treatment above 200 °C temperature. Transmission electron microscopy (TEM) confirmed the presence of the nanoparticles in the samples. The mean particle diameter in the samples calcined at 400 °C ranged from 4.9 to 6.9 nm according to the particle size distribution functions determined by the TEM investigations.

The following experiments aimed the study of the size stabilization effect of the layered silicates on the nanoparticles. Hence, ZnO nanoparticles were synthesized in dimethyl sulfoxide medium by alkaline hydrolysis applying zinc cyclohexanecarboxylate as precursor compound. Comparing the properties of the nanocrystals synthesized in the absence (homogeneous nucleation) and in the presence (heterogeneous nucleation) of layered silicates, it was found that at the same precursor concentration smaller nanoparticles were formed when layered silicates were present in the dispersions. It was also revealed, that the size stabilizing effect of the layered silicate is stronger in that case when its cationic exchange capacity (c.e.c.) is higher.

After revealing the favourable role of the layered silicates during the formation of the nanoparticles, ZnO nanoparticles and ZnO/montmorillonite nanocomposites were prepared in aqueous montmorillonite suspensions by heterogeneous nucleation (preadsorption) synthesis method. The effect of three different parameters – the pH, the concentration of the precursor ions and the concentration of the layered silicate – was examined on the structure of the nanocomposites. Increasing the pH, the amount of the intercalated ZnO and the intercalation basal distances increased, the specific surface area and the micropore volume decreased. The

average particle diameter also increased and the particle size distribution functions widened as the effect of the increasing pH. Similar phenomena were experienced when the concentration of the montmorillonite was decreased with the exception of the micropore volumes which continuously increased in this sample series. Changing the concentration of the precursor ions – keeping the pH and the montmorillonite concentration at a constant value – the intercalation basal distances did not change, only the intensities of the corresponding XRD reflections increased. Decreasing the concentration of the zinc ions the ZnO content of the nanocomposites also decreased from the initial 16.2 % to 6.9 %.

In the case of the ZnO/hectorite nanocomposites prepared by the heterocoagulation method the components of the composites (the negatively charged layered silicate lamellae and the positively charged nanoparticles) formed an intercalated composite structure in a spontaneous process resulted by the attractive electrostatic interactions between oppositely charged surfaces. The presence of the intercalated structure was proven by XRD investigations. Applying film deposition technique, self-assembled ZnO/hectorite nanofilms were prepared on the surface of a glass substrate carrying out the 2 dimensional heterocoagulation of the film forming components. The XRD investigations in this case also revealed the formation of the intercalated structure. The UV-VIS absorption spectra indicated that the same amount of the material was deposited onto the glass surface at every deposition step of the preparation process. The approximate thickness of the nanofilms – calculated from the average density and the mass of the films – was in the range of 370 – 400 nm.

SnO₂/montmorillonite nanocomposites were prepared by heterogeneous nucleation in aqueous dispersions. The intercalation basal distance of the nanocomposites – therefore also the size of the incorporated nanoparticles – was smaller at higher precursor concentrations. The decrease of the particle size was proven by Mössbauer spectroscopy investigations indicating decreasing effective vibrating mass and increasing Debye temperature as the precursor concentration was increased. The decrease of the particle size can be explained by the Weimarn's rule, which states that the particle size in a disperse system shows a maximum as the function of the relative supersaturation ratio. Therefore, the high relative supersaturation ratio applied during the preparation process resulted in decreasing particle diameters in the samples.

The SnO₂/montmorillonite and SnO₂/hectorite nanocomposites prepared by heterocoagulation method were formed via the electrostatic interaction between the positively charged nanoparticles and the negatively charged layered silicates. By the help of the heterocoagulation method nanocomposites with significant specific surface area values were

formed ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 120 - 140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). It was established for a selected sample, that the basal distance of the intercalated structure shows a maximum as the function of the calcination temperature, the specific surface area, however, decreases continuously as the temperature of the heat treatment is increased. In the range of the 400 – 600 °C calcination temperature a mesoporous structure was formed according to the nitrogen adsorption experiments.

In the second part of the present work the photocatalytic efficiency of the prepared nanostructured materials was investigated in test oxidation reactions of organic molecules. It was revealed by titration microcalorimetric investigations that the adsorption of the salicylic acid model pollutant on the surface of the nanosized semiconductor catalyst particles is a preferential process. However, the smaller initial slopes of the adsorption enthalpy isotherms indicate the smaller extent of the adsorption of the salicylic acid on the surface of the ZnO and SnO₂ macrocrystals. According to the enthalpy isotherms there is no complete coverage of the molecules on the surface in the 0.1 – 0.2 mmol dm⁻³ concentration range because in this case a strongly increasing section of the isotherms can be observed. Therefore, the 0.15 mmol dm⁻³ concentration of the salicylic acid applied in the course of the photocatalytic experiments ensures that a high ratio of the organic molecules is in bound state on the catalyst surface.

Based on the results of the photooxidation reactions it was established that the specific degradation rates of the salicylic acid calculated referring the mass of the ZnO in the nanocomposites are higher than the value measured in the case of the macrocrystalline *Reanal ZnO*. A significant difference can be caused by the different qualities of the layered silicates in the photocatalytic activity: in the case of two nanocomposites containing nearly the same amount of ZnO, stronger photooxidation was observed when synthetic hectorite was applied, which transmits the irradiating light in a much higher extent than montmorillonite does.

In the case of the nanocomposites containing SnO₂ nanoparticles the amount of the degraded salicylic acid during the 1 h time of the irradiation ranged from 41,6 % to 79,6 % in contrast to the 15 % value experienced in the case of the macrocrystalline *Aldrich SnO₂* sample. Corresponding to these values, the specific degradation rates of the salicylic acid calculated referring the mass of the SnO₂ in the nanocomposites were also significantly higher than the degradation rates measured in the presence of the macrocrystalline sample.

To optimize the conditions of the photocatalytic degradation, in the case of a selected catalyst (*Sn-HE-H-50,3*) the effect of the catalyst concentration on the degradation efficiency was investigated. The maximum degradation efficiency can be achieved at 1 g dm⁻³ catalyst concentration. Presumably there are no enough catalytically active sites present in the dispersion

below this concentration, and above the 1 g dm^{-3} catalyst content the self-shielding effect of the catalyst particles decreases the photooxidation efficiency.

For further optimization of the conditions of the photodegradation process, the effect of the calcination temperature of the selected catalyst on the photooxidation reaction was examined. Here again a maximum function was obtained. According to the function, the sample calcined at 300°C removed the highest amount of the organic matter from aqueous solution during a unit of irradiation time. The reason for this value is that two different parallel processes with opposite effect on the photodegradation efficiency take place in the course of the increase of the calcination temperature: the crystalline SnO_2 content gradually increases in the nanocomposites (positive effect) and the specific surface area continuously decreases (negative effect). As the resultant of these two processes the 300°C calcination temperature was observed as an optimum calcination temperature.

The test reactions applied for the nanofilms containing ZnO nanoparticles were carried out using kerosene saturated water. In the course of the degradation of the kerosene only the calcined film showed photooxidation activity, removing 39,2 % of the organic pollutant during 3 h of irradiation.

Finally a theoretical model was worked out in order to characterize the structure of the layered silicates pillared by semiconductor nanoparticles. The model can be applied – when the number and size of the nanoparticles are known – to forecast the specific surface area of the nanocomposites and to make a connection between the structural and photocatalytic properties of the catalysts. The specific surface area of the nanocomposites determined by nitrogen gas adsorption method does not include any information about the ratio of the surface of the nanoparticles and the surface of the layered silicates inside the sample, however, applying the model, useful informations can be obtained in this field. Knowing the surface of the intercalated nanocrystalline semiconductor material – what can be calculated by the model – the specific degradation rate calculated for the semiconductor surface can be obtained ensuring useful data for the characterization of the photocatalytic efficiency of the nanoparticles.

Tudományos közlemények

Az értekezés anyagából megjelent közlemények

1. K. Mogyorósi, J. Németh, I. Dékány, J. H. Fendler:
Preparation, Characterization and Photocatalytic Properties of Layered-Silicate-Supported TiO₂ and ZnO Nanoparticles
Prog. Coll. Polym. Sci. **2001**, 117, 88-93. IF: 1,132
 2. Németh J., Dékány I., Süvegh K., Marek T., Klencsár Z., Vértés A.:
SnO₂-montmorillonit nanokompozitok szintézise és szerkezeti paraméterei
Magyar Kémiai Folyóirat, **2002**, 108, 148-159. IF: 0,131
 3. J. Németh, I. Dékány, K. Süvegh, T. Marek, Z. Klencsár, A. Vértés, J. H. Fendler:
Preparation and Structural Properties of Tin Oxide-Montmorillonite Nanocomposites
(*Langmuir* **2003**, 19(9); 3762-3769) IF: 3,045
 4. G. Rodríguez-Gattorno, P. Santiago-Jacinto, A. L. Rendon-Vázquez, J. Németh, I. Dékány, D. Díaz:
Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts
(*J. Phys. Chem. B.*, **2003**, 107, 12597-12604) IF: 3,386
 5. J. Németh, G. Rodríguez-Gattorno, A. Vazquez-Olmos, D. Díaz, I. Dékány:
Synthesis of ZnO Nanoparticles on Clay Mineral Surface in Dimethyl Sulfoxide Medium
(*Langmuir*, **2004**, 20, 2855-2860) IF: 3,045
 6. L. Kőrösi, K. Mogyorósi, R. Kun, J. Németh, I. Dékány:
Preparation and Photooxidation Properties of Metal Oxide Semiconductors Incorporated in Layer Silicates
(*Progr. Coll. Polym. Sci.*, elfogadva, **2003**) IF: 1,132
 7. L. Kőrösi, J. Németh, I. Dékány:
Structural and Photooxidation Properties of SnO₂/Layer Silicate Nanocomposites
(*Appl. Clays*, elfogadva, **2004**) IF: 1,115
- Σ IF: 12,986**

Egyéb közlemények

1. J. Németh, I. Dékány:
The Effect of Nanoparticle Growth on Rheological Properties of Silica and Silicate Dispersions
(*Colloid and Polymer Sci.* **2000**, 278, 211-219) IF: 1,132
2. I. Dékány, J. Németh, M. Szekeres, R. Schoonheydt:
Surfacial Liquid Sorption and Monolayer Forming Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Stöber Silica Particles
(*Colloid and Polymer Sci.*, **2003**, 282, 727-737) IF: 1,132
3. R.H.A. Ras, J. Németh, C. T. Johnston, I. Dékány, R. A. Schoonheydt:
Infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) study of smectite clay monolayers
(*Thin Solid Films*, elfogadva, **2004**) IF: 1,266
4. T. Szabó, J. Németh, I. Dékány:
Zinc Oxide Nanoparticles Incorporated in Ultrathin Layer Silicate Films and Their Photocatalytic Properties
(*Coll. Surf. A.*, **2004**, 230, 23-35) IF: 0,888

Szabadalom

Dékány Imre, Németh József, Patzkó Ágnes, Nagy László, Molnár Árpád:

Eljárás környezetszennyező modell harcanyagok fotooxidációs lebontására cink-oxid tartalmú monokationos montmorillonitok vizes szuszpenziójában

Magyar Szabadalom, bejelentés ideje: 2003. január, Hiv. jel: 451/1/2002, Aktaszám: 97384-1883451

Konferencia előadások, posztterek:

1. I.Dékány, J. Németh, K. Mogyorósi, Z. Király:
Nanoparticles in Clay Mineral Matrixes
EUROCLAY '99 Conf. of the European Clay Groups Association
5-9 September, **1999**, Krakow, Poland.
2. Németh J., Dékány I.:
Nanostrukturált fém-szulfid félvezetők szintézise és vizsgálata különböző hordozók
XXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1999. nov. 1-3., Abstr. p. 78-79.
3. I. Dékány, T. Pernyeszi, K. Mogyorósi, J. Németh, J.H. Fendler:
Preparation of Semiconductors Intercalated in Clays and Their Photocatalytic Properties
13th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy
30 July – 4 August, **2000**, Colorado, Abs. p.W8-O-6
4. I. Dékány, K. Mogyorósi, J. Németh, J.H. Fendler:
Preparation and Structural Properties of Semiconductor Nanoparticles in Layered Supports
14th International Symposium on the Reactivity of Solids
27-31 August **2000**, Budapest, Hungary, Abstr. p.28.
5. J. Németh, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler:
Preparation of ZnO and SnO₂ Semiconductor Nanoparticles Intercalated in Montmorillonite
3rd International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e. V.,
25-28 September, **2000**, Budapest, Hungary, Abstr. p.145.
6. Dékány I., Szűcs A., Németh J., Papp Sz.:
Nanoszerkezetű anyagok: rétegszilikátokkal és polimerekkel stabilizált nanorészecskék előállítása
Közügyűlési előadás a Magyar Tudományos Akadémián
Budapest, **2000.** május, Abstr. p. 1141-1157.
7. L. Körösi, J. Németh, I. Dékány, J. H. Fendler:
Preparation and Use of Layered Silicate Incorporated SnO₂ Nanoparticles as Catalysts for the Photodegradation of Organic Pollutants
Particles 2001 Conference, Orlando, Florida, 24-27 February 2001.
8. A. Szeri, Gy. Kőfaragó, J. Németh, K. Mogyorósi, I. Dékány, J. H. Fendler:
Semiconductor Nanoparticles in Layer-by-Layer Assembly for Photocatalytical Application
Particles 2001 Conference, Orlando, Florida, 24-27 February 2001.
9. J. Németh, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler
Photooxidation of Organic Molecules on SnO₂ and ZnO/Layered Silicate Nanoparticles in Flow and Batch Reactors
Hungarian-American Workshop on Molecular Catalyst Design for Green Chemistry
23-26 May, **2002**, Budapest, Hungary, Abstr. p. 20.
10. J. Németh, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler
Photodegradation of Organic Pollutants on SnO₂ and ZnO/Layered Silicate Nanocomposites
Interfaces Against Pollution 2nd International Conference
27-30 May, **2002**, Lillafüred, Hungary Abstr. p. 146.

11. I. Dékány, K. Mogyorósi, *J. Németh*, Á. Patzkó, J. H. Fendler:
Photodegradation of Organic pollutants on Semiconductor Nanoparticles Intercalated in Clay Minerals
Interfaces Against Pollution 2nd International Conference
27-30 May, **2002**, Lillafüred, Hungary Abstr. p. 43.
12. *J. Németh*, K. Mogyorósi, I. Dékány, G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz:
Preparation of ZnO and TiO₂ Nanoparticles in Suspension of Clay Mineral Supports in Dimethyl Sulfoxide
8th Conference on Colloid Chemistry
18-20 September, **2002**, Keszthely, Hungary Abstr. p. 97.
13. K. Mogyorósi, *J. Németh*, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler:
Photooxidation of Organic Molecules on TiO₂ and SnO₂ and ZnO/Layered Silicate Nanocomposites in Flow and Batch Reactors
8th Conference on Colloid Chemistry
18-20 September, **2002**, Keszthely, Hungary Abstr. p. 94.
14. G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz, A. Vázquez-Olmos, *J. Németh*, I. Dékány:
Synthesis of ZnO Nanoparticles from Spontaneous Alkaline Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts in Polar Organic Media
8th Conference on Colloid Chemistry
18-20 September, **2002**, Keszthely, Hungary Abstr. p. 124.
15. R. A. Schoonheydt, R. H. A. Ras, *J. Németh*, C. T. Johnston:
Organization of Particles and Molecules in Clay Mineral Nanofilms
Euroclay 2003, 10th Conference of the European Clay Groups Association
22-26 June, **2003**, Modena, Italy, Abstr. p. 255.
16. *J. Németh*, R. H. A. Ras, E. I. Franses, C. T. Johnston, R. A. Schoonheydt:
Hybrid Langmuir-Blodgett Monolayers of Clay: an Infrared and Atomic Force Microscopy Study
Euroclay 2003, 10th Conference of the European Clay Groups Association, 22-26 June, **2003**, Modena, Italy
17. *J. Németh*, R. H. A. Ras, C. T. Johnston, I. Dékány, R. A. Schoonheydt:
Hybrid Langmuir-Blodgett Monolayers of Surfactants and Clay: Molecular and Particulate Organization
Workshop on Nanomaterials and Catalysis
5-6 February, **2004**, Bremberg, Belgium
18. *Németh József*, Dékány Imre:
Rétegszilikátokkal stabilizált ZnO és SnO₂ nanorészecskék szerkezeti és fotooxidációs tulajdonságai
Előadás (PhD elővétel) az MTA-SZAB Anyagtudományi Munkabizottság ülésén, 2004. február 19.

Irodalomjegyzék

- [1] Wilson, M.; Kannangara, K.; Smith, G.; Simmons, M.; Raguse, B.: *Nanotechnology*, CRC Press LLC, Florida, **2002**, p. 56.
- [2] Henglein, A. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 154(5), 473-476.
- [3] Singh, V. P., Singh, R.S., Thompson, G.W. et al. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2004**, 81 (3), 293-303.
- [4] Tsubokawa, N., Kotama, K., Saitoh, H. et al. *Composite Interfaces* **2003**, 10 (6), 609-619.
- [5] Jiang, K. J., Kitamura, T., Wada, Y. et al. *B. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76 (12), 2415-2418.
- [6] Kado, T., Yamaguchi, M., Yamada, Y. et al. *Chem. Lett.* **2003**, 32 (11), 1056-1057.
- [7] Konenkamp, R., Dloczik, L., Ernst, K., Olesch, C. *Physica E*, **2002**, 14 (1-2), 219-223.
- [8] Sun, D., Meng, T. T., Loong, T. H. et al. *Water Sci. Technol.* **2004**, 49 (1), 103-110.
- [9] Nagaveni, K., Sivalingam, G., Hegde, M. S., Madras, G. *Environ. Sci. Technol.* **2004**, 38(5), 1600-1604.
- [10] Mogyrosi, K., Farkas, A., Dekany, I., Ilisz, I., Dombi, A. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36(16), 3618-3624.
- [11] Chen, C., Zhao, W., Li, J., Zhao, J., Hidaka, H., Serpone, N. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36(16), 3604-3611.
- [12] Dékány, I., Turi, L., Tombácz, E. *Magyar Kémiai Folyóirat* **1995**, 101, 7.
- [13] Németh, J., Dékány, I. *Coll. Polym. Sci.* **2000**, 278, 211-219.
- [14] Király, Z., Dékány, I., Mastalir, Á. and Bartók, M. *J. Catal.* **1996**, 161, 401-408.
- [15] Dékány, I., Nagy, L., Turi, L., Király, Z., Kotov, N. A. and Fendler, J. H. *Langmuir*, **1996**, 12(15) 3709-3715.
- [16] Dékány, I., Turi, L., Galbács, G., Fendler, J. H. *J. Coll. Interf. Sci.* **1997**, 195, 307-315.
- [17] Ostwald, W. *Die Welt der vernachlässigsten Dimensionen*, Steinkopf, Dresden, **1915**.
- [18] Fujishima, A., Honda, K. *Nature*, **1972**, 238, 37-38.
- [19] Koch, U., Fojtik, A., Weller, H., Henglein, A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 122, 507.
- [20] Bahnemann, D. W., Kormann, C., Hofmann, M. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 3789-3798.
- [21] Rabani, J., Behar, D. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 2559-2563.
- [22] Jiménez, V. M., González-Elipse, A. R., Espinós, J. P., Justo, A., Fernández, A. *Sensors Actuators B* **1996**, 29, 31.
- [23] Yuan, X., Cao, L., Wan, H., Zeng, G., Xi, S. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 33.
- [24] Ki Chang Song, Jong Huy Kim *J. Coll. Interf. Sci.* **1999**, 212, 193-196.
- [25] Kiricsi I., Pálkó, I., Tasi, Gy., Hannus, I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 244, 149-154.
- [26] Sang, B. SH., Konagai, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 604.
- [27] Ansari, S. G., Boroojerdian, P., Sainkar, S. R., Karekar, R. N., Aiyer, R. C., Kulkarni, S. K. *Thin Solid Films* **1997**, 195, 271-276.
- [28] Hoyer, P., Weller, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 14096-14100.
- [29] Kirijev, P. Sz. *Félvezetők fizikája* Tk. Bp. **1974**
- [30] Shive, J. N. *A félvezetők fizikája* Mk. Bp. **1963**, 27.
- [31] Koch, S., Sztrókay, K. I. *Ásványtan* Tk. Bp. **1967**, 553, 586.
- [32] Hagfeldt, A., Grätzel, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 52-53.
- [33] Grätzel, M. *Heterogeneous Photochemical Electron Transfer* CRC Press, Baton Rouge, FL, **1988**.
- [34] Dutton, D., *Phys. Rev.* **1985**, 112, 785.
- [35] Mie, G. *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377-445.
- [36] Mills, A., Le Hunte, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 108, 3.
- [37] Brus, L. E. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2555.
- [38] Brus, L. E. *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 4403; **1983**, 79, 5566.

-
- [39] Yang, X. M., Gu, Z. H., Lu, Z. H., Wei, Y. *Appl. Phys.* **1994**, 59, 115-117.
- [40] Haase, M., Weller, H., Henglein, A. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 482-487.
- [41] Spanhel, L., Anderson, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2827-2832.
- [42] Hoyer, P., Eichberger, R., Weller, H. *Ber. Bunsenges. Chem.* **1993**, 97, 630-635.
- [43] Meulenkamp, E. A. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 7831-7838.
- [44] Kobayashi, K., Matsubara, T., Shirakata, S., Isomura, S., Okada, G. *Thin Solid Films* **1995**, 266, 106-109.
- [45] Sang, B., Konagai, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1996**, 35, 602-605.
- [46] Koch, M. H., Hartmann, A. J., Lamb, R. N., Neuber, M., Grunze, M. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 8231-8236.
- [47] Tran, N. H., Hartmann, A. J., Lamb, R. N. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 4264-4268.
- [48] Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Wöhrle, D., Sugiura, T., Minoura, H. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2657-2667.
- [49] Ogata, S., Miyazaki, I., Tasaka, Y., Tagaya, H., Kadokawa, J., Chiba, K. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 2813-2817.
- [50] Tian, Z. R., Voigt, J. A., Liu, J., Mckenzie, B., Mcdermott, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12954-12955.
- [51] Ji, Y. L., Guo, L., Xu, H., Simon, P., Wu, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14864-14865.
- [52] Liu, B., Zeng, H. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4430-4431.
- [53] Feng, X., Feng, L., Jin, M., Zhai, J., Jiang, L., Zhu, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 62-63.
- [54] Wu, J.-J., Liu, S.-C. *J. Phys. Chem. B*. **2002**, 106, 9546-9551.
- [55] Hu, J. Q., Li, Q., Meng, X. M., Lee, C. S., Lee, S. T. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 305-308.
- [56] Zhang, X.-H., Xie, S.-Y., Jiang, Z.-Y., Zhang, X., Tian, Z.-Q., Xie, Z.-X., Huang, R.-B., Zheng, L.-S. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10114-10118.
- [57] Kong, X. Y., Ding, Y., Wang, Z. L. *J. Phys. Chem. B*. **2004**, 108, 570-574.
- [58] Wang, J., Gao, L. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 877-881.
- [59] Wang, Y. W., Zhang, L. D., Wang, G. Z., Peng, X. S., Chu, Z. Q., Liang, C. H. *J. Cryst. Growth* **2002**, 234, 171-175.
- [60] Wu, R., Wu, J., Xie, C., Zhang, J., Wang, A. *Mater. Sci. Eng.* **2002**, A238, 196-200.
- [61] Inubushi, Y., Takami, R., Iwasaki, M., Tada, H., Ito, S. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, 200, 220-227.
- [62] Carnes, C. L., Klabunde, K. J. *Langmuir*, **2000**, 16, 3764-3772.
- [63] Kaneko, D., Shouji, H., Kawai, T., Kon-No, K. *Langmuir*, **2000**, 16, 4086-4089.
- [64] Singhal, M., Chabra, V., Kang, P., Shah, D. O. *Mater. Res. Bull.* **1997**, 32, 239-247.
- [65] Liang, J. Y., Lin, G., Bin, X. H., Jing, L., Dong, L. X., Hua, W. Z., Yu, W. Z., Weber, J. *J. Cryst. Growth* **2003**, 252, 226-229.
- [66] Li, J. F., Yao, L. Z., Ye, C. H., Mo, C. M., Cai, W. L., Zhang, Y., Zhang, L. D. *J. Cryst. Growth* **2001**, 223, 535-538.
- [67] Xing, G., Chen, G., Song, X., Yuan, X., Yao, W., Yan, H. *Microelectronic Eng.* **2003**, 66, 70-76.
- [68] Rodríguez-Paéz, J. E., Caballero, A. C., Villegas, M., Moure, C., Durán, P., Fernández, J. F. *J. European Ceramic Soc.* **2001**, 21, 925-930.
- [69] Pesika, N. S., Hu, Z., Stebe, K. J., Searson, P. C. *J. Phys Chem. B* **2002**, 106, 6985-6990.
- [70] Jezequel, D., Guenot, J., Jouini, N., Fievet, F. *J. Mater. Res.* **1994**, 10, 77.
- [71] Guo, L., Yang, S., Yang, C., Yu, P., Wang, J., Ge, W., Wong, G. K. L. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 2901-2903.
- [72] Mahamuni, S., Bendre, B. S., Leppert, V. J., Smith, C. A., Cooke, D., Risbud, S. H., Lee, H. W. H. *Nanostructured Materials* **1996**, 7, 659-666.

- [73] Taubert, A., Palms, D., Weiss, O., Piccini, M.-T., Batchelder, D. N. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2594-2601.
- [74] Taubert, A., Kubel, C., Martin, D. C. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 2660-2666.
- [75] Xiong, H.-M., Zhao, X., Chen, J.-S. *J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 10169-10174.
- [76] Tsuzuki, T., McCormick, P. G. *Scripta Mater.* **2001**, *44*, 1731-1734.
- [77] Wu, R., Xie, C., Xia, H., Hu, J., Wang, A. *J. Cryst. Growth* **2000**, *217*, 274-280.
- [78] Audebrand, N., Auffrédic, J. P., Louër, D. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2450-2461.
- [79] Liu, Y. X., Liu, Y. C., Shen, D. Z., Zhong, G. Z., Fan, X. W., Kong, X. G., Mu, R., Henderson, D. O. *Solid State Comm.* **2002**, *121*, 531-536.
- [80] Pal, U., Segura, G. C., Corona, O. Z. *Solar Energy Mat. Solar Cells* **2003**, *76*, 305-312.
- [81] Meneau, F., Sankar, G., Morgante, N. Cristol, S., Catlow, C. R. S., Thomas, J. M., Greaves, G. N. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **2003**, *199*, 499-503.
- [82] Cannas, C., Mainas, M., Musinu, A., Piccaluga, G. *Composites Sci. Technol.* **2003**, *63*, 1187-1191.
- [83] Ali, H. A., Iliadis, A. A., Mulligan, R. F., Cresce, A. V. W., Kofinas, P., Lee, U. *Solid-State Electronics* **2002**, *46*, 1639-1642.
- [84] Yang, H., Hu, Y., Tang, A., Jin, S., Qiu, G. *J. Alloys and Compounds* **2004**, *363*, 276-279.
- [85] Cukrov, L. M., McCormick, P. G., Galatsis, K., Wlodarski, W., *Sensors Actuators B: Chemical* **2001**, *77*, 491-495.
- [86] Sahm, T., Mädler, L., Gurlo, A., Barsan, N., Pratsinis, S. E., Weimar U. *Sensors Actuators B: Chemical* In Press, Corrected Proof, Available online 3 December **2003**
- [87] Nogami, M., Ohno, A. *J. Non-Crystalline Solids* **2003**, *330*, 264-267.
- [88] Serventi, A. M., Dolbec, R., El Khakani, M. A., Saint-Jacques, R. G., Rickerby, D. G. *J. Phys. Chem. Solids* **2003**, *64*, 2097-2103.
- [89] Chen, Y., Zhu, J., Zhu, X., Ma, G., Liu Z., Min, N. *Mat. Sci. Eng. B* **2003**, *99*, 52-55.
- [90] Zhu, J-J., Zhu, J-M., Liao, X-H., Fang, J-L., Zhou M-G., Chen, H-Y. *Materials Letters* **2002**, *53*, 12-19.
- [91] Cabot, A., Arbiol, J., Morante, J. R., Weimar, U., Bârsan, N., Göpel, W. *Sensors Actuators B: Chemical* **2000**, *70*, 87-100.
- [92] Yang, H., Song, X., Zhang, X., Ao, W., Qiu, G. *Materials Letters*, **2003**, *57*, 3124-3127.
- [93] Feng, Y. S., Zhou, S. M., Li, Y., Zhang, L. D. *Materials Letters*, **2003**, *57*, 2409-2412.
- [94] Diéguez, A., Vilà, A., Cabot, A., Romano-Rodríguez, A., Morante, J. R., Kappler, J., Bârsan, N., Weimar U., Göpel W. *Sensors Actuators B: Chemical* **2000**, *68*, 94-99.
- [95] Diéguez, A., Romano-Rodríguez, A., Morante, J. R., Kappler, J., Bârsan, N., Göpel W. *Sensors Actuators B: Chemical* **1999**, *60*, 125-137.
- [96] Wu, X., Zou, B., Xu, J., Yu, B., Tang, G., Zhang, G., Chen, W. *Nanostructured Materials*, **1997**, *8*, 179-189.
- [97] Yuan, X., Cao, L., Wan, H., Zeng, G., Xi, S. *Thin Solid Films* **1998**, *327-329*, 33-36.
- [98] Song, Ki-C., Kim, Jong-H. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 193-196.
- [99] Cao, L., Huo, L., Ping, G., Wang, D., Zeng, G., Xi, S. *Thin Solid Films*, **1999**, *347*, 258-262.
- [100] Wang, Yu-de, Ma, Chun-lai, Sun, Xiao-dan Li, Heng-de *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 751-755.
- [101] Becquerel, E. C. R. *Acad. Sci.* **1839**, *9*, 561.
- [102] Mills, A., Le Hunte, S. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *108*, 1-35.
- [103] Horváth A. *Szerveetlen Fotokémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, **1998**, 150-179.
- [104] Dombi A., Ilisz I. *A kémia újabb eredményei – Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, Akadémiai Kiadó, Budapest, **2000**, 11.
- [105] Villaseñor, J., Mansilla, H. D. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, *93*, 205-209.

- [106] Hidaka, H., Zhao, J., Kitamura, K., Nohara, K., Serpone, N., Pelizzetti, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1992**, 64, 103.
- [107] Pelizzetti, E. (ed.) *Fine Particles Science and Technology*, Kluwer Academy Publishers, Netherlands, **1996**, 707-718.
- [108] Sukharev, V., Kershaw, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1996**, 98, 165-169.
- [109] Mansilla, H. D., Villaseñor, J., Maturana, G., Baeza, J., Freer, J., Durán, N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1994**, 78, 267-273.
- [110] Richard, C., Lemaire, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1990**, 55, 127-134.
- [111] Sehili, T., Boule, P., Lemaire, J. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1989**, 50, 103-116.
- [112] Mihaylov, B. V., Hendrix, J. L., Nelson, J. H. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1993**, 72, 173-177.
- [113] Sharma, A., Rao, P., Mathur, R. P., Ameta, S. C. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1995**, 86, 197-200.
- [114] Annapoorani, R., Dhananjeyan, M. R., Renganathan, R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 111, 215-221.
- [115] Richard, C., Bosquet, F., Pilichowski, J.-F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 108, 45-49.
- [116] Vinodgopal, K., Kamat, Prashant V. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 841-845.
- [117] Ooka, C., Akita, S., Ohashi, Y., Horiuchi, T., Suzuki, K., Komai, S., Yoshida, H., Hattori, T., *J. Mat. Chem.* **1999**, 9, 2943-2952.
- [118] Shimizu, K.-I., Kaneko, T., Fujishima, T., Kodama, T., Yoshida, H., Kitayama, Y. *Appl. Catal. A: General* **2002**, 225, 185-191.
- [119] Suib, S. L., Carrado, K. A. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 863.
- [120] Csikkel Csabáné, Dombi András, Jáky Károly, Nemes Gáborné: *Mennyiségi analitikai kémiai gyakorlatok* JATEpress, Szeged, **1991**, 61.
- [121] Erdey László: *A kémiai analízis súlyszerinti módszerei II.* Akadémiai kiadó, Bp. **1960**, 224.
- [122] Upor Endre, Mohai Miklósné, Novák Győző: *Fotometriás nyomelemzési módszerek* Műszaki könyvkiadó, Bp. **1978**, 217.
- [123] Zygmunt Marczenko: *Spectrophotometric Determination of Elements* Halsted Press, New York **1976**, 547-549.
- [124] Wong, E. M., Hoertz, P. G., Liang, C. J., Shi, B.-M., Meyer, G. J., Searson, P. C. *Langmuir* **2001**, 17, 8632-8367.
- [125] Marci, G., Augugliaro, V. et al. *J. Phys Chem. B* **2001**, 105, 1033-1040.
- [126] Wong, E. M., Bonevich, J. E., Searson, P. C. *J. Phys Chem. B* **1998**, 102, 7770-7775.
- [127] Rodríguez-Gattorno, G.; P. Santiago-Jacinto, A.; Rendon-Vázquez, L.; Németh, J.; Dékány, I.; Díaz, D. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 12597-12604.
- [128] Monticone, S.; Tufeu, R.; Kanaev, A. V. *J. Phys Chem. B* **1998**, 102, 2854-2862.
- [129] Bates, C. H.; White, W. B.; Roy, R. *Science* **1962**, 137, 993.
- [130] Fraser, A. R.; Russel, J. D. *Clay Miner.* **1969**, 8, 229-230.
- [131] Yamazoe, N., Kurokawa, Y., Seiyama, T. *Chem. Lett.* **1982**, 1899.
- [132] Nitta, N., Otani, S., Haradome, M. *J. Electron. Mater.* **1980**, 9, 727.
- [133] Ansari, S. G., Boroojerdian, B., Sainkar, S. R., Karekar, R. N., Aiyer, R. C., Kulkarni, S. K. *Thin Solid Films* **1997**, 295, 271-276.
- [134] Lee, J. H., Parks, S. J., Hiroto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 73, 2772.
- [135] Kim, Dae-W., Oh, Seong-G., Lee, Jomg-D. *Langmuir* **1999**, 15, 1599-1603.
- [136] Nütz, T., Haase, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 8430-8437
- [137] Dékány, I., Szücs, A., Mogyorósi, K., Király, Z. *Mol.Cryst.Liq.Cryst.* **2000**, 341, 361-368.
- [138] Dékány, I., Turi, L., Király, Z., *Applied Clay Sci.* **1999**, 15, 221-239.
- [139] Kiricsi, I., Pálkó, I., Tasi, Gy, Hannus, I., *Mol.Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 244, 149-154.

-
- [140] Herber, R. H. *Chemical Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1984**, 199.
- [141] Sun, J., Yuan, L., Zhang, K. *Thermochimica Acta* **1999**, 333, 141-145.
- [142] Dagan, G., Tomkiewicz, M. *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 12651.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton is köszönetemet fejezem ki Dékány Imre professzor úrnak, aki témavezetőként mindvégig hasznos elméleti és gyakorlati tanácsokkal látott el munkám során. Lehetővé tette továbbá számomra azt is, hogy más hazai és külföldi kutatócsoportok munkájába bekapcsolódjam, ezáltal is segítve kutatási témám feldolgozását és a személyes szakmai tapasztalatok megszerzését.

Köszönetemet szeretném kifejezni Kőrösi Lászlónak és Szabó Tamás PhD hallgatónak, akik nagyban hozzájárultak a disszertációban bemutatott eredmények eléréséhez. Mogyorósi Károlynak szintén köszönettel tartozom segítségéért és a sok közös diszkusszióért, melyek nagy mértékben elősegítették munkám eredményességét.

Köszönetemet fejezem ki Fendler János professzor úrnak az első publikációim elkészítésében nyújtott segítségéért. Szintén köszönetemet szeretném kifejezni Vértess Attila professzor úrnak és Süvegh Károlynak a munkám során kialakult gyümölcsöző együttműködésünkért. David Díaz professzor úr, America Vázquez-Olmos és Geonel Rodríguez-Gattorno személyében nemcsak kiváló kutatókat, hanem barátokat is találtam.

Köszönettel tartozom Téglás Juditnak és Ráczné Kuhn Klárának a sok gyakorlati segítségért és Kolloidkémiai Tanszék minden munkatársának köszönöm a bátorítást és a munkámhoz nyújtott szakmai támogatást.

Köszönöm családomnak és barátaimnak, hogy az elmúlt években mellettem voltak, és hogy megértéssel és türelemmel viselték, amikor a feladataim teljesítéséhez szükséges időmennyiséget csak a velük töltött idő terhére tudtam biztosítani. Köszönöm továbbá, hogy szilárd háttérrel és támogatást nyújtottak számomra a nehezebb időszakokban is, valamint hogy biztosították a munkám sikeres végrehajtásához szükséges személyes motivációt.