

Doktori (Ph. D.) értekezés

**Reaktív nanorészecskéket tartalmazó réteges szerkezetek és ultravékony
filmek fotokatalitikus tulajdonságai**

Kun Róbert

okl. vegyész

Témavezető:

Dr. Dékány Imre egyetemi tanár,
akadémikus

Szegedi Tudományegyetem
Kolloidkémiai Tanszék
Szeged, 2006

Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés, célkitűzések	3
2.	Irodalmi áttekintés	6
2.1.	TiO ₂ előállításának módszerei	6
2.2.	TiO ₂ /rétegszilikát nanokompozitok előállítása és jelentősége	13
2.3.	Réteges kettős hidroxidok jellemzése	17
2.4.	Félvezető részecskéket tartalmazó vékonyrétegek	20
2.5.	A TiO ₂ és kapcsolódó anyagok fotokatalitikus tulajdonsága és felhasználása	22
3.	Kísérleti rész	28
3.1.	Kísérleti anyagok	28
3.2.	Kísérleti módszerek	29
3.2.1.	A szol-gél titán-dioxid előállítása	29
3.2.2.	Heterokoagulációs kompozitképzés	29
3.2.3.	A réteges kettős hidroxidok előállítása	30
3.2.4.	Többrétegű filmek előállítása	30
3.3.	Vizsgálati módszerek	31
3.3.1.	UV-Vis abszorpciós spektrofotometria	31
3.3.2.	Dinamikus fényszórás mérés	31
3.3.3.	Áramlási potenciál vizsgálatok	32
3.3.4.	Röntgendiffrakció	32
3.3.5.	Kisszögű röntgenszórás	33
3.3.6.	Nitrogén adszorpciós vizsgálatok	33
3.3.7.	Sűrűség meghatározás	34
3.3.8.	Atomerő mikroszkópia (AFM)	34
3.3.9.	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)	34
3.3.10.	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)	34
3.3.11.	Termoanalitikai vizsgálatok	35
3.3.12.	Titán(IV) elemanalízis	35
3.3.13.	Zavarosság-mérés	36
3.3.14.	A pH-stat méréstechnika alkalmazása a protontermelés nagy pontosságú meghatározására	36
3.3.15.	Fotoreaktorok	37
3.3.15.b	A diklór-ecetsav lebontásához használt fotoreaktor felépítése	37
3.3.15.b	A vékonyrétegek minősítésénél használt fotoreaktor felépítése	38
4.	Eredmények és értékelésük	39
4.1.	TiO ₂ részecskék és TiO ₂ /montmorillonit kompozitok előállítása és minősítése	39
4.1.1.	A szol-gél módszerrel előállított TiO ₂ szerkezet vizsgálata különböző módszerekkel	39
4.1.2.	A heterokoagulációs módszerrel előállított TiO ₂ tartalmú nanokompozitok szerkezet-vizsgálatai	44
4.1.3.	A nanokompozitok optikai tulajdonságai	56
4.2.	Réteges kettős hidroxidok előállítása és szerkezeti jellemzésük	59
4.3.	Vékonyrétegek felépítése és jellemzése	66
4.4.	A TiO ₂ /Na-montmorillonit kompozitok fotokatalitikus minősítése	77
4.4.1.	A kompozitok fotokatalitikus minősítése diklór-ecetsav lebontásában, pH-stat módszerrel	77
4.4.2.	Az adszorpció hatása a diklór-ecetsav fotooxidációjában	80
4.4.3.	A hordozóhatás szerepe a diklór-ecetsav fotooxidációjában	83
4.4.4.	A szuszpenzió töménység hatása a diklór-ecetsav fotooxidációjában	90
4.5.	Fotokatalitikus lebontások vékonyrétegek felhasználásával	94
4.5.1.	Narancsakridin fotooxidációja titán-dioxid tartalmú filmekben	94
4.5.2.	Narancsakridin fotooxidációja titán-dioxid / szilícium-dioxid tartalmú filmekben	99
4.5.3.	Narancsakridin fotooxidációja réteges kettős hidroxid tartalmú filmekben	101
5.	Összefoglalás	104
6.	Irodalom	108
	Summary	113
	Publikációs gyűjtemény	117

1. Bevezetés, célkitűzések

A nanotechnológia napjaink egyik legdinamikusabban és leglátványosabban fejlődő tudományága, mely a modern kémiai, fizikai és sok esetben a biológiai tudományok határára helyezhető. A széleskörű kutatások eredményeképpen számos kémiai, fizikai és biológiai, ill. orvosi biológiai probléma megoldása vált, ill. válik lehetővé. A kutatások fő iránya gyakran a nanoszerkezetű anyagok előállítása és azok vizsgálata, amely a tapasztalatok szerint elmélyült kolloidkémiai ismereteket igényel. A szabályozott kolloidkémiai előállítási módszerek, mint a szol-gél eljárás lehetőséget adnak arra, hogy szabályozott részecskeméretű, nagy fajlagos felülettel rendelkező, eltérő kristályossági fokot mutató termékeket állítsunk elő. A kicsiny mérettel, ugyanakkor nagy felületi energiával rendelkező nanorészecskéket hordozó anyagok külső, ill. belső felületein rögzítve stabilizálhatjuk, ezzel elkerülhető a részecskék önként végbemenő aggregációja, továbbá nagy fajlagos felülettel jellemezhető nanokompozit anyagok állíthatók elő. A nanorészecskék, ill. a nanoszerkezetű anyagok gyakorlati jelentősége abban áll, hogy szerkezetüknek köszönhetően szokatlan elektromos és katalitikus tulajdonságokkal rendelkezhetnek, ezen kívül különleges optikai tulajdonságokat is mutatnak. A félvezető anyagokból előállított nanoméretű részecskék megfelelő körülmények között hatékonyan alkalmazhatók a napenergia kémiai energiává történő alakításában, továbbá a környezetükben lévő szerves molekulák oxidációjában. E tulajdonságokat hasznosítja a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások legdinamikusabban fejlődő területe az ún. heterogén fotokatalízis.

A környezetszennyezés világméretű problémáját sokan és sokféleképpen próbálták megoldani. A ma ismert és iparszerűen alkalmazott víztisztítási eljárásokkal sok esetben lehetetlen a vízben, oldott formában jelen lévő, biológiailag nem lebomló szerves molekulák eltávolítása. Ezen anyagok káros mutációkat okozhatnak a természetben és nem ritkán rákos megbetegedések kiváltó okai lehetnek. A heterogén fotokatalízis kutatásával foglalkozó szakemberek célja, hogy a korlátlanul rendelkezésünkre álló napfény energiáját felhasználva eltávolítsák a vizes közegben jelenlevő szerves anyagokat az általuk optimalizált körülmények között előállított, fotokatalitikusan aktív anyagok felhasználásával. A titán-dioxid, mint potenciális fotokatalizátor anyag előnyös fizikai és kémiai tulajdonságai miatt a kutatások középpontjába került. Emellett természetesen számos félvezető anyagot (pl. ZnO, SnO₂, ZrO₂) vizsgáltak és minősítettek fotokatalitikus kísérletekben. A réteges kettős hidroxidokat, mint lehetséges adszorbens-fotokatalizátor rendszereket csak az utóbbi időkben kezdték intenzíven kutatni. Jóllehet az anyagcsoport régóta ismert, de eddig inkább a

gyógyászat és az ipar használta ki annak előnyös tulajdonságait. A réteges kettős hidroxidokat egyszerűen és olcsó kiindulási anyagokból elő lehet állítani, továbbá jelentős fotokatalitikus aktivitást mutathatnak összetételüktől és az előállítási körülményeiktől függően, ami tovább növeli jelentőségüket, mindemellett a természetbe kijutva semmiféle veszélyt nem hordoznak. A fotokatalitikus víztisztítási eljárások ipari méretekben történő megvalósítása nehézkes és eddig nem sok eredménnyel szolgált, mivel a szuszpendált katalizátor anyagok visszanyerése a megtisztított folyadékfázisból rendkívüli mértékben drágítja a technológiát (a katalizátor szűrése, mosása, regenerálása). E probléma kiküszöbölhető, valamint lehetőség nyílik az áramló rendszerekben, minimális katalizátor veszteséggel megvalósított víztisztítás, ha a katalizátor anyagot vékony rétegek, azaz filmek formájában juttatjuk a megtisztítandó vizekbe.

Kutatásaim célja volt, hogy a kontrollált kolloidkémiai előállítási módszerek közül szol-gél eljárással nanoméretű, anatóz titán-dioxid részecskéket állítsak elő, majd azokat ún. heterokoagulációs módszert alkalmazva, rétegszilikát lamellákon stabilizáljam. Változatos anyagszerkezet vizsgálati módszerekkel szándékoztam a kiindulási titán-dioxid minta és a nanokompozit anyagok szerkezetét jellemezni úgy, mint röntgendiffrakció, kisszögű röntgenszórás, alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpció. Vizsgálni szándékoztam az előállítás körülményeinek hatását a nanokompozit anyagok szerkezeti és optikai tulajdonságaira.

Céлом volt továbbá, hogy az ún. együtt lecsapás módszerét alkalmazva olyan réteges szerkezetű kettős hidroxid minták előállítása, melyek tartalmaznak fotokatalitikusan aktív cink-oxid komponenst. A minták készítése során alkalmazott paraméterek, mint hőmérséklet és öregítési idő szerkezetre, morfológiára és kémiai összetételre gyakorolt hatását is vizsgálni szándékoztam.

Célkitűzésem volt, hogy változó (titán-dioxid), ill. állandó felületi töltésű (réteges kettős hidroxid) részecskékből bemerítéses, önrendeződő technikával ultravékony rétegeket állítsak elő. A filmek felépülését indirekt (UV-Vis spektrofotometria) és direkt (atomi erő mikroszkópia) módszerekkel igyekeztem minősíteni, és kísérletet tettem arra vonatkozóan, hogy a kétféle független módszerrel kapott eredményeket mennyiségileg összehasonlítsam.

A fotokatalitikus lebontási kísérletek során első célként tűztem ki, hogy a különböző kémhatású titán-dioxid szolok felhasználásával előállított TiO_2 /rétegszilikát nanokompozitok fotokatalitikus hatékonyságát diklór-ecetsav fotooxidációjában teszteljem és vizsgáljam, hogy az előállítás körülményei miként befolyásolják a hatékonyságot. Választ kerestem a hordozónak a fotokatalízis folyamatában betöltött szerepe is. Vizsgálni szándékoztam a

fotooxidáció mechanizmusát azaz, hogy a diklór-ecetsav molekulái a tömbi folyadék fázisban az oxidáló tulajdonságú reaktív gyökök részvételével vagy a titán-dioxid részecskék felületén megvilágítás hatására kialakuló elektron-lyuk párokon szenvednek oxidációt.

A lebontási kísérletek esetén további célom volt, hogy a bemerítéses technikával készített filmek fotokatalitikus hatékonyságát szerves színezék oxidációjában teszteljem és vizsgáljam a filmek rétegvastagsága és fotokatalitikus hatékonysága közötti kapcsolatot, továbbá a réteges kettős hidroxid és a referencia katalizátorként használt Degussa P25 TiO_2 fotokatalitikus hatékonyságának összehasonlítása.

Célom volt, hogy megállapítsam szuszpenziók, avagy vékonyrétegek alkalmazásával lehet magasabb fotokatalitikus hatékonyságot elérni. Távolabbi célul tűzttem ki olyan kémiai és mechanikailag stabil filmek előállítását, melyek egyszerűen, gyorsan regenerálhatók és egymás után többször felhasználhatók a fotooxidációs lebontások során számottevő hatékonyság csökkenés nélkül.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. TiO₂ előállításának módszerei

Az utóbbi három évtizedben a titán-dioxid előállításával foglalkozó publikációk száma ugrásszerűen megnőtt. Viszonylag rövid idő alatt kutatók ezreinek figyelme középpontjába került köszönhetően változatos alkalmazási lehetőségeinek. A titán-dioxidot töltőanyagként használja a gyógyszer, ill. kozmetikai ipar, festékanyagként a vegyipar és bizonyos esetekben az élelmiszeripar is alkalmazza, mint adalékanyag. Ezek a felhasználási területek is híven tükrözik, hogy a titán-dioxid mindennapi életünk részét képezi. Ami a kutatók érdeklődését nagymértékben a titán-dioxid előállítására és szerkezetének kutatására fordította, annak félvezető tulajdonsága. Alkalmazhatják fotokatalizátorként, katalizátor hordozóként, a környezetvédelemben használatos katalizátorok kiindulási anyagaként, gáz érzékelő szerkezetek fő alkotójaként [1-4], sőt számos beszámolót találhatunk, melyekben fényelektromos cellák összetevőjeként említik [5-7]. Ha az előállított részecskék mérete a nanométeres tartományba esik, akkor nanorészecskékről beszélünk, továbbá az ebbe a mérettartományba eső kolloid inhomogenitásokkal rendelkező anyagokat, nanoszerkezetű anyagoknak nevezzük. Ezek az anyagok szerkezetüknek köszönhetően nagy fajlagos felülettel, szokatlan elektromos és katalitikus tulajdonságokkal rendelkezhetnek, ezen kívül a nanorészecskék különleges optikai tulajdonságokat mutatnak. Ezen utóbbi effektus jelenléte onnan ismerhető fel, hogy a nanorészecskék abszorpció, ill. emissziós spektrumában az ún. kék eltolódás figyelhető meg. Brus a 80-as évek vége felé dolgozta ki kvantummechanikai modelljét nanorészecskék vizsgálatához [8, 9]. Ismerve a nanorészecskék optikai tulajdonságait kiszámítható a nanoklaszterek átlagos mérete az egyszerűsítéseket is tartalmazó (1) egyenlet alapján. A tapasztalatok szerint a nanorészecskéket tartalmazó minta ugyanezen anyag makrokristályos (tömbi) formájához képest kisebb hullámhosszúságú fényt képes elnyelni, ez a már korábban említett, ún. kék eltolódás a látható, ill. az ultraibolya spektrumban. A nagyon kis részecskemérettel rendelkező anyag gerjesztéséhez nagyobb energiájú fényre van szükség, mert a félvezető tiltott sávja kiszélesedik a részecskeméret csökkenésével. A nanorészecskék átmérője az alábbi egyenlettel számolható [10]:

$$\Delta E_g = E_{g(p)} - E_{g(ism)} = \frac{h^2}{8\mu R^2} - \frac{1,8 \cdot e^2}{\epsilon R} \quad (1)$$

ahol $E_{g(p)}$ és $E_{g(tömb)}$ a nanorészecskék és a tömbfázisú részecskék gerjesztési tiltott sávjának energiája, h a Planck állandó, μ a gerjesztett elektron és lyuk pár (exciton) együttes effektív redukált tömege, e az elektron töltése, ε a félvezető dielektromos állandója, R a részecskék sugara. A nanorészecskék az abszorpciós spektrumából a gerjesztési küszöbértéket (λ_g) meghatározva a tiltott sáv energiája számolható:

$$E_g = h \cdot \nu_g = \frac{h \cdot c}{\lambda_g} \quad (2)$$

A titán-dioxid fizikai és kémiai tulajdonságai a részecskemérettel, a részecske alakkal, és a kristályosság mértékével erőteljesen befolyásolható. Titán-dioxidot sokféle módszerrel állíthatunk elő, melyek során kiindulhatunk szervetlen [11], ill. szerves titán-vegyületekből [12]. Titán (IV)-vegyületek erősen savas közegben végrehajtott termikus hidrolízisével, titán-tetraklorid lánghidrolízisével, titán-kloridok, ill. titán-alkoholátok hidrolízisével változatos szerkezetű titán-dioxid termékek állíthatók elő. Különleges érdeklődés mutatkozik a szol-gél módszer iránt, amely a kiindulási vegyület kémiai tulajdonságaitól és az előállítás körülményeitől függően lehetővé teszi az összetétel és a mikroszerkezet szabályozott változtatását. Annak ellenére, hogy a szol-gél módszer igen elterjedt, vannak bizonyos hátrányai. Tipikusan, az így előállított termékek többnyire amorf szerkezetűek és további hőmérsékletkezelés szükséges ahhoz, hogy nagyfokú kristályosodást idézzünk elő bennük.

Khalil és mtsai [13] titán(IV)-izopropilátból kiindulva állítottak elő titán-dioxidot szol-gél módszerrel, majd a kapott termékeket 400 °C-on hőkezelésnek vetették alá. Röntgen diffrakciós és nitrogén adszorpciós vizsgálatokkal minősítették a mintákat. Az előállítás bizonyos paramétereit változtatva eltérő szerkezetű anyagokat kaptak. A szerves kiindulási anyagot apoláris oldószerrel (n-heptán) elegyítve, majd víz alkalmazásával elhidrolizálva erősen aggregált, pórusos termékeket nyertek, míg oldószerként 2-propanol használva sokkal tömörebb részecskékből felépülő rendszereket kaptak. Termoanalitikai vizsgálatokkal rámutattak arra, hogy az előállított minták $\text{TiO}_2 \cdot y \text{H}_2\text{O}$, ahol $y = 1,2$ képlettel írhatók le. A röntgendiffrakciós vizsgálatok megmutatták, hogy a hidrolízissel kapott termékek amorf szerkezetűek és csak megfelelő hőmérsékleten végzett kalcinálással nyerhető kristályos titán-dioxid.

A fent említett kiindulási anyagot és módszert más kutatók is előszeretettel alkalmazták [14, 15] és igen hasonló eredményre jutottak. A hidrolízis termékeit változatos hőmérsékleteken kalcinálták. A kezelés hőmérsékletét 550 °C-ig emelve a kristályos anatóz fázis hányada, ill. a krisztallitok mérete folyamatosan növekedett. 550-600 °C hőmérsékleti

tartományban kevert, anatáz-rutil fázis kialakulását tapasztalták, míg ennél magasabb hőmérsékleteken kezelve a mintákat kizárólag a rutil fázis kialakulását figyelték meg.

Titán(IV)-etilátból kiindulva gömb alakú, monodiszperz TiO_2 -ot állítottak elő Barringer és mtsai [16]. Az előállított részecskék átlagos átmérője 300-600 nm-nek adódott a transzmissziós elektronmikroszkópos mérések alapján. Rámutattak, hogy a részecskék jellemző átmérője csökkent a reakcióban használt víz kiindulási koncentrációjának növekedésével, ugyanakkor a részecskeméret növekedett, ha a titán(IV)-etilát koncentrációját növelték. A diszperzió vizes közegben történő öregítése, valamint a mosási eljárás erőteljesen befolyásolta a részecskék felületi szerkezetét. Úgy gondolták, hogy a mosási eljárás révén a részecskék felületén 5-10 nm kiterjedésű kristályos réteg alakul ki, továbbá, hogy az öregedési folyamat során a termékek fajlagos felülete több mint $100 \text{ m}^2/\text{g}$ -mal is csökkenhet. A szol-gél eljárásban keletkezett anyagok összetételét termoanalitikai vizsgálataik alapján titán-dioxid-hidrátként határozták meg.

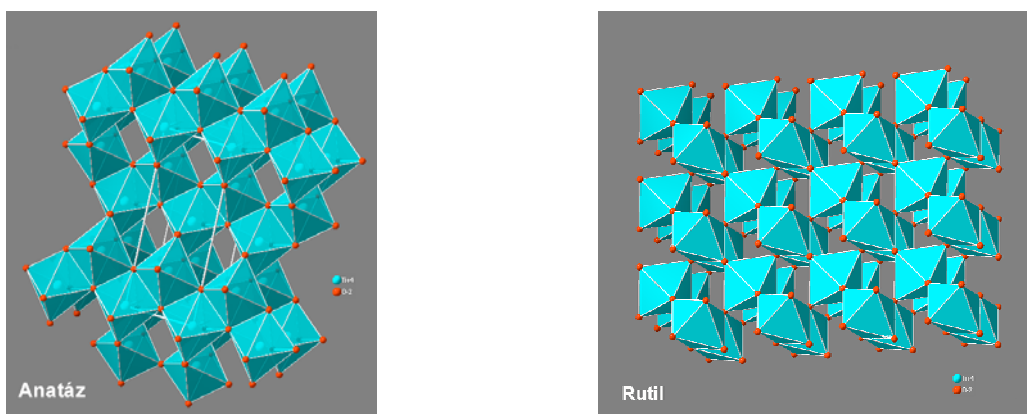
Az előállítás során keletkezett szolok, ill. gélek öregítésének hatását Zhang és mtsai, valamint Hsiang és mtsai is vizsgálták [17, 18]. Nagy fajlagos felületű, mezopórusos TiO_2 -ot állítottak elő szol-gél módszerrel. Megállapították, hogy az öregítési idő növelésével az anatáz kristályrácsán jelenlevő hidroxil csoportok száma csökken és így az oxigén hiányos helyek mennyisége is csökken a kalcinálás folyamán. Következésképpen, növelve az öregítési időt az anatáz krisztallitok növekedésének sebessége a kalcinálás során csökken.

Mivel a kristályos titán-dioxid fázis kialakítása több szempontból is fontos lehet, egyre több kutató törekedett arra, hogy egyszerű és könnyen kivitelezhető eljárást dolgozzon ki ennek megvalósítására. A kutatások során arra törekedtek, hogy minél alacsonyabb hőmérséklet alkalmazásával egyre nagyobb mértékű fázisátalakulást váltsanak ki. Érdekes eljárást dolgoztak ki Liu és mtsai [19], hogy nanoszerkezetű anatáz titán-dioxidot állítsanak elő szol-gél módszerrel és az azt követő alacsony hőmérsékletű kalcinálással. Az eljárás során alkalmazott újdonság az volt, hogy a szol-gél szintézis közben a kolloid diszperziót UV-fotonokkal sugározták be, mivel feltételezték, hogy a besugárzás hatására felületi oxigén hiány alakul ki, ami Ti^{3+} hibahelyeket hoz létre a felületben. Másképpen megfogalmazva, a titán-dioxid felületében lévő Ti^{4+} -ionok redukálódnak Ti^{3+} formává, mivel a felületben oxigén hiány lép fel, t.i. az O^{2-} -ionok hátrahagyják elektronjaikat, amelyet két szomszédos Ti^{4+} vesz fel. Vizsgálataikkal megmutatták, hogy a fent említett eljárással készített mintákban az amorf $\rightarrow$ anatáz fázisátalakulás már 100°C körüli hőmérsékleten is lezajlik, köszönhetően a felületben kialakult oxigén hiánynak.

A hidrotermális kezelés hatékonyságára hívta fel a figyelmet Wang és mtsai [20]. Kis mértékben agglomerált, ultra kis ($d = 10$ nm) részecskéket tartalmazó anatáz TiO_2 -ot állítottak elő hidrotermális eljárással, előzetesen szol-gél módszerrel készített titán-oxid-hidroxidból. Megfigyelték, hogy a 180°C -on hidrotermális körülmények között kezelt TiO_2 anatáz minta akár 800°C -on történő hőkezelés során sem szenved fázis átalakulást, ill. részecske méret növekedést. Savas közeg alkalmazásával, hidrotermális kezeléssel nanokristályos rutil TiO_2 -ot is előállítottak. Kísérleteikkel megmutatták, hogy a hidrotermális kezelés hatékony módja lehet a TiO_2 kristályosításának enyhe körülmények között.

Yanagisawa és Ovenstone hidrotermális kezeléssel amorf TiO_2 -ból kristályos terméket állítottak elő [21]. A kezelés körülményeit (pH, hőmérséklet, kiindulási anyag minősége) megfelelően változtatva szabályozni tudták a keletkezett anyagok kristályossági fokát és fajlagos felületüket. Rámutattak arra, hogy a víz jelenléte a kristályosodási folyamatban katalizáló hatású, mivel a jelenlevő víz az amorf „titániát” felépítő TiO_6 oktaéderek átrendeződését segíti elő. Ennek eredménye egy nagyfokú kristályosságot mutató rendszer. Az anatázban és a rutilban a TiO_6 oktaéderek különböző módon kapcsolódnak egymáshoz (**1. ábra**), maga a fázisátalakulás ezen oktaéderek átrendeződésével valósul meg.

A hidrotermális folyamatban jelenlevő sósav hatását is vizsgálták. Megállapították, hogy a krisztallitok mérete csökkent, összehasonlítva azzal a rendszerrel, amelyben nem történt sav hozzáadás, továbbá, a savasság növelésével a krisztallitok mérete drasztikusan lecsökkent. Megfigyelték, hogy a sav jelenlétének hatására a rutil és a brukit módosulatok is megjelentek a mintákban. Mindezen eredmények bebizonyították, hogy a rendszerben jelenlevő sav megváltoztatja a kristályosodás mechanizmusát úgy, hogy alacsonyabb aktiválási energiájú utakat nyit meg a rutil és a brukit fázis kialakulásához.



1. ábra Az anatáz és a rutil szerkezete

Az anatáz-rutil fázisátalakulás hőmérsékletének csökkentésének lehetőségét vizsgálta Ha és mtsai [22]. Érdekes tapasztalataikról számoltak be, mivel a lecsapott TiO_2 termékben az említett fázisátalakulás hőmérsékletét sikeresen lecsökkentették úgy, hogy a lecsapott anyagot alkoholos mosásnak vetették alá. Azt találták, hogy ezen eljárás alkalmazásával a fázisátalakulás hőmérsékletét akár 250°C -kal tudják csökkenteni, amely egyébként $500\text{--}600^\circ\text{C}$ tartományban következik be. Magát a folyamat mechanizmusát a kristályosítás által kapott anatáz fáziskémiai állapotával igyekeztek magyarázni.

Szol-gél eljárással készített, mangán(II)kationokat tartalmazó titán-dioxid mintákban lejátszódó anatáz-rutil fázisátalakulás jellemzőit mutatja be Arroyo és mtsai [23]. A szintézis után közvetlenül kapott, kezdetben röntgenamorf porokat kalcinálásnak vetették alá és megfigyelték, hogy azok a minták, amelyek csak kis mennyiségben tartalmaztak mangán(II)kationokat ($< 1,5 \text{ mol}\%$) kizárólag anatáz módosulattal rendelkeztek, emelve a szennyező ionok mennyiségét, a rutil fázis kialakulása erőteljesebb lett. A hozzáadott anyag befolyását e tulajdonságra a következő módon magyarázták. A szennyező anyag változásokat idéz elő a TiO_2 kristály rácsában. Ezek a változások erősen függenek a szennyező ion töltésétől és méretétől. Olyan kationos szennyezők, amelyek töltése négyszeresen pozitív vagy kevesebb a TiO_2 oxigén hiányos helyeinek koncentrációját csökkenthetik, avagy növelhetik a kristályrácsban elfoglalt helyüktől függően. Az adalék ionok mind intersticiálisan, azaz rács közti térben, mind rácsponthoz közel, azaz rácsponthoz közel helyezkedhetnek el. Amennyiben a kationok, mint a mangán(II)kation a titán(IV)kationt a rácsponthoz közel helyettesíti, az oxigén hiány növekszik, de ha rácsközti pozícióban foglal helyet az oxigén hiányos helyek koncentrációja csökken, hátráltatva a fázisátalakulását sebességét. Tehát az anatáz fázis stabilitása azzal magyarázható, hogy a mangán(II)kationok a TiO_2 kristályában rácsközti pozícióban találhatók elősegítve az oxigén hibahelyek csökkenését.

Az előállítás körülményei közül a közeg hatását vizsgálta Farias [24]. Szol-gél módszerrel állította elő mintáit azzal a változtatással, hogy nemcsak tiszta desztillált vizet, hanem különféle fém-sók (KCl , CaCl_2 , NiCl_2 , CoCl_2 , MnCl_2) telített oldatait alkalmazta szintézis közegként. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kimutatta, hogy mindazok a minták, amelyeket telített fém-kloridok oldatában készített, kristályos anatáz és brukit fázisokat tartalmaztak, ugyanis az a minta, amelyet tiszta desztillált vízben állított elő amorf jellemű volt, ahogyan ezt már korábban többen közölték. Kísérletei szerint az anatáz fázis előállítható anélkül, hogy elő-, vagy utókezelést kellene végrehajtani a mintán.

Szintén a szintézisközegek hatását vizsgálták Tang és mtsai [25]. Titán(IV)-izopropilát hidrolízisével állítottak elő nanoméretű rutil TiO_2 -ot. Ha a szintézis közegét semleges vagy

lúgos kémhatásúnak állítják be, akkor a hidrolízis terméke csapadékszerű és a szárítás után röntgenamorf tulajdonságú. Állításuk szerint a rutil fázis még 600 °C-on történő kalcinálás után sem jelenik meg. Amennyiben a közeg savas jellemű, a hidrolízis terméke szol állapotú, továbbá a közeg savasságát növelve a rutil fázis hányada egyre nő. A rutil, ill. az anatáz módosulat kialakulását a TiO_2 klaszterek góc képződésének, ill. góc növekedésének minősége határozza meg. Ha a kondenzáció már a hidrolízis teljes lejátszódása előtt elkezdődik, akkor ez kedvez az amorf, ill. a metastabil anatáz fázis kialakulásához. Ez tapasztalható semleges vagy bázikus közegben, ahol így a rendezett szerkezet kialakulása gátolt és a szárított gél amorf jellegű. A savas közeg a hidrolízis sebességét fokozza és ezzel egy időben csökkenti a kondenzáció sebességét. A szintézis körülményeit helyesen megválasztva, alacsony hőmérsékleten, erősen savas közegben rutil TiO_2 -ot tudtak előállítani.

A szol-gél szintézisben használható új, $\text{Ti}_7\text{O}_4(\text{OEt})_{20}$ összegképlettel leírható kiindulási anyagot, állított elő Wu és csoportja [26]. Ezen anyag felhasználásával nagyobb fajlagos felülettel, nagyobb porozitással és nagyobb fotokatalitikus aktivitással rendelkező TiO_2 -ot állítottak elő, összehasonlítva a titán(IV)-izopropilátból előállított mintával. A részecskék mérete 12 nm körülnek adódott. Ezek az ún. titán-oxo-klasztetek reprodukálhatóan állíthatók elő titán-alkoxidok részleges kondenzációjával és hidrolízisével alacsony víztartalmú körülmények között. A titán-oxo-klasztetek nanoméretű építőelemei lehetnek a nagy rendezettségi fokot mutató, kristályos TiO_2 szerkezetnek.

Kang és mtsai [27] más módszert mutattak be jól kristályosodott anatáz TiO_2 előállítására. Az eljárást szolvotermális módszernek nevezték el, mely során a kiindulási anyagot szerves oldószerrel elegyítve autoklávba helyezték és 300 °C-on, 40 atm nyomáson kezelték meghatározott ideig. A kezelés eredményeként kivált szilárd fázist elválasztották, majd acetonban mosták. A termék szárítását követően kristályos anatázt kaptak. Az ily módon előállított minta fajlagos felülete több mint kétszer nagyobb volt, mint a klasszikus szol-gél szintézissel előállított titán-dioxidé. Rámutattak, hogy a szolvotermális eljárás megbízható és reprodukálható eljárás nanoméretű, kristályos anatáz előállítására.

Ahogy az előzőekben is látható volt, a TiO_2 minták kristályossági foka és kristály szerkezete mellett, egy másik fontos paraméter a minták porozitása, ill. a pórusméret-eloszlása. Legtöbbször az előállított minták mikro-, és mezopórusos jelleget mutatnak [12, 13, 28]. Kizárólag mezopórusokat tartalmazó anatáz TiO_2 -ot állított elő Wang és mtsai hidrotermális szol-gél szintézissel [29]. Pórusképző anyagként glicerint használtak. A szerves titán prekursor etanollal elegyítették, majd stabilizátorként acetil-acetont adtak az intenzíven kevert rendszerhez. Ezt követte a sav beadagolása, majd végül a glicerint hozzáadása, amelyet

változatos TiO_2 /glicerin tömegarányoknál végeztek el. A minták gélesedése után az anyagokat beszárították, melyek a vizsgálatok szerint röntgenamorf tulajdonságúak. Ezt, az általuk xerogélnak minősített terméket 120°C -on hidrotermális kezelésnek vetették alá, mely során a mintában kristályos anatóz TiO_2 keletkezett. A kapott terméket további kalcinálásnak (400°C -on) vetették alá és így nagymértékben kristályosodott anatózt nyertek.

Régóta közismert tény, hogy a szerves molekulák, mint a polietilén-glikol vagy a poliamidok megfelelőek ahhoz, hogy az előállított minták fajlagos felületét, ill. a pórusméret eloszlásukat szabályozzák. Új típusú, templátos módszerrel állított elő TiO_2 nanorészecskéket Colón és mtsai [30]. Az eljárás során különböző mennyiségben használtak aktív szenet pórusképző anyagként. Rámutattak, hogy az aktív szén alkalmazásával sokkal nagyobb fajlagos felületű TiO_2 -ot képesek előállítani, mint az egyszerű szol-gél módszerrel. Jóllehet, az általuk szol-gél módszerrel előállított minta fajlagos felülete mindössze $13\text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódott. A mintáikban meghatározott pórusátmérők mérete két átlagmérettel volt jellemezhető, 35 és $100\text{ \AA}$ körüli értékekkel. A mintákat 450°C -on kalcinálva a széntartalom teljesen eltávolítható és nanoméretű, nagy fajlagos felületű, pórusos anatóz nyerhető.

A templátos eljárás új módszerét mutatta be Seok és Kim [31]. Kísérleteik során szol-gél módszerrel előállított szilika (szilika gél, amorf SiO_2) mátrixban állítottak elő nanoméretű TiO_2 részecskéket titán(IV)-oldat hidrolízisével. Az eljárás során Na_2SiO_3 - (vízüveg) oldatot használtak szilika forrásként. A TiO_2 krisztallitok mérete az öregítési idővel nem változott, amennyiben a részecskék a szilika mátrix nanopórusaiban keletkeztek. Míg azon TiO_2 krisztallitok mérete, amelyeket titán(IV)kationok vizes oldataiból állítottak elő egyszerű hidrolízissel, az öregítés időtartamának növelésével nőtt. A minták FT-IR és ^{29}Si -NMR vizsgálatai megmutatták, hogy a templátos mintákban Ti-O-Si kötések alakultak ki. Ez utóbbit rajtuk kívül, pl. Cheng és mtsai [32] is megállapították, ill. megfigyelték, hogy a kalcinálás során bekövetkező részecske- (krisztallit) méret növekedés elkerülhető.

Szintén templát alkalmazásával, hőmérséklet szabályozott szol-gél módszerrel, állítottak elő rutil és anatóz nanorudakat [33]. A rudak hossza néhány mikrométer volt, míg átmérőjük $100\text{--}300\text{ nm}$ között változott. Porózus alumina membránt használtak templátként, melyet a szerves titán prekursor is tartalmazó elegybe merítettek. Az előállított nanorudak szenzorként, detektorként vagy hatékony fotokatalizátorként használhatók.

Titán-dioxidból és alumínium-oxidból álló vegyes keveréket állított elő Sivakumar és csoportja, „alkoxidmentes” szol-gél módszerrel titanil-szulfát és alumínium-nitrát felhasználásával [34]. Az alumina szerkezeti módosítóként viselkedett a TiO_2 mellett és a kialakult vegyes oxidok szerkezete, valamint tulajdonságai az összetétellel erőteljesen

változtak. Az alumina molarányának növelésével a mintákban az anatáz-rutil fázisátalakulási hőmérséklet nőtt. A szintézis során kapott xerogélek 200 °C-os hőkezelés után meglepően nagy, 375-715 m²/g fajlagos felülettel rendelkeztek. Természetesen a magasabb hőmérsékleten végzett kalcinálás hatására (500 °C és 800 °C) a meghatározott fajlagos felület csökkent. A 60% TiO₂-ot és 40 % Al₂O₃-ot tartalmazó rendszernél 800 °C-on, 3 órán át tartó kalcinálás során 108 m²/g fajlagos felületet sikerült megtartani. A minták pórusméreteloszlás analízise azt mutatta, hogy az átlagos pórus átmérő a 2-17 nm-es mérettartományba esett.

Érdekes és újszerű módszerekkel is állítottak elő nanokristályos TiO₂-ot. Erre példa Zhou és mtsai által bemutatott elektrokémiai oldás [35]. Acetil-aceton és etanol keverékében tiszta, fém titánból anódos oldással választották le a Ti(OEt)_m(acac)_n prekuzort (m + n = 4), majd eme köztitermék hidrolízisével állították elő a TiO₂-ot, amely a 200-900 °C hőmérsékleti tartományban stabil anatáz szerkezetet mutatott.

2.2. TiO₂/rétegszilikát nanokompozitok előállítása és jelentősége

Ahogy az előzőekből látható volt igen nagy érdeklődés mutatkozik a rendkívül kicsiny mérettel (d = 1-5 nm) rendelkező félvezető részecskék előállítása iránt. A nanorészecskék előállítása során sok esetben stabilizátorokat adagolnak a rendszerhez. Ilyen stabilizátorok lehetnek foszfát tartamú vegyületek, polimerek, polielektrolitok, ill. kelát képző anyagok. Problémát jelenthet e stabilizáló anyagok eltávolítása a nanorészecskék mellől, mivel a részecskék felületén bekövetkező fotokémiai folyamatokat hátráltathatja azok felületén erősen adszorbeálódott stabilizátor, amennyiben a részecskéket, mint fotokatalizátor anyagokat alkalmazzák. Természetesen ezáltal a fotokatalitikus aktivitás csökkenhet. A fent említett probléma, valamint a részecskék aggregációja könnyen elkerülhető, ha azokat agyagásványok felületén, vagy lamelláik közti térben rögzítjük. Az így kialakított, új típusú anyagokat nanokompozitoknak, vagy pillérezett agyagásványoknak nevezzük. A katalízisben gyakran használnak zeolitokat [36, 37], aktív szenet [38] vagy agyagásványokat nanokompozitok előállítására. Ez utóbbiak közül előszeretettel alkalmazzák a vizes közegben jól duzzadó Na-montmorillonitot, amely a rétegszilikátok csoportjába tartozik. Általánosságban elmondható, hogy a rétegszilikátok kétféle típusú szerkezeti egység kombinációjával épülnek fel. Az egyik a tetraédes szerkezet (T), melyben egy Si⁴⁺ körül négy O²⁻ ligandum helyezkedik el és így {SiO₄}⁴⁻ ionegység alakul ki, és ezek eltérő módon illeszkednek egymáshoz. A montmorillonitban három oxigénen keresztül kapcsolódnak folytonos lemezzé. A másik az oktaédes szerkezet (O), amelyben egy központi kation (Al³⁺)

körül hat oxigén, ill. hidroxil anion rendeződik oktaédes koordinációban. Az Al^{3+} helyét gyakran közel azonos méretű másik ion foglalja el, ezzel az izomorf helyettesítéssel a tetraédes rétegben a Si^{4+} -t Al^{3+} -ion, míg az oktaédes koordinációban az Al^{3+} -iont Mg^{2+} -, Fe^{2+} - vagy Fe^{3+} -ion helyettesítheti, tehát negatív töltésfelesleg alakulhat ki. A montmorillonitban, mint 2:1 rétegszilikátban egy oktaédes réteg két egymással szembeforduló tetraédes réteg között helyezkedik el (TOT típusú ásvány), ahol a tetraédes és oktaédes rétegek közös oxigénekből álló rétegen keresztül kapcsolódnak egymással. A montmorillonit teoretikus szerkezeti képlete: $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67}$ [39]. A tetraédes rácssíkok közötti ún. interlamelláris térben találhatóak a negatív felületi töltéseket kompenzáló kationok. A Na-montmorillonit esetében a különálló TOT-rétegek közötti kötőerő viszonylag gyenge, így az interlamelláris térben lévő Na^+ -ionok könnyen kicserélhetők (kationcsere kapacitása 0,7-1,2 mmol/g), az ásvány duzzadóképessége vízben igen nagy. Az ásvány teljes fajlagos felülete 600-800 m^2/g .

A titán-dioxiddal pillérezett agyagásványok iránti érdeklődés nagy méreteket öltött, mivel világossá vált, hogy kitűnően használhatók fotokatalitikus reakciókban. Ily módon nemcsak a fotokatalitikusan aktív TiO_2 nanorészecskéket stabilizálhatják a hordozó felületén, hanem mezopórusos, nagy fajlagos felülettel és egyben kiváló adszorpciós képességgel rendelkező anyagot állíthatnak elő [40, 42-44, 47-56].

Szerte [40] TiO_2 -dal pillérezett montmorillonitot állított elő. Titán(IV)-klorid savas hidrolízisével állított elő részben elhidrolizált titán(IV)-tartalmú részecskéket, ahol ezen ionok koncentrációja 0,82 mol/L volt. A keletkezett szolt 3 óra, ill. 15 napig terjedő időtartamig öregítették. Érdekes, hogy a szerző következetesen „kereszt-kötéseket kialakító oldatnak” nevezi rendszerét. A kapott szolt különböző mólarányban megfelelően montmorillonit szuszpenziókkal érintkeztette. Ezen szuszpenziók kémhatását mérve $\text{pH} = 0,6-1,5$ közötti értékeket kapott. A 16 órás kevertetési idő elteltével, centrifugálással elválasztotta a kapott termékeket, amelyeket beszárított, majd változatos szerkezetvizsgálati módszerekkel tanulmányozta azokat. A minták nitrogén adszorpciós mérései azt mutatták, hogy a minták kivétel nélkül a pórusos adszorbensekre jellemző (IV. típus) izotermát szolgáltatják. Bizonyos mintákat hőkezelésnek vetett alá és megfigyelte, hogy a röntgendiffrakciós felvételeken a kb. 6° (2θ) szögnél jelentkező reflexió intenzitása a kalcinálás hőmérsékletének emelésével csökken, majd eltűnik. Úgy találta, hogy ez a rendszerben jelen levő mikropórusos komponensek kollapszusa miatt következik be. Ezt alátámasztották a mért mikropórus térfogat adatok is. Az általa előállított kompozitok kialakulására elmélet állított fel, amely azt mondta, hogy a kompozitképzési folyamat során a montmorillonit ioncseréképessége révén

alakulhat ki a pillérezett rendszer. A montmorillonit lamelláinak negatív töltésfeleslegét kompenzáló Na^+ -ionok lecserélődnek Ti^{4+} -ionokkal, amelyek a titán(IV)-klorid részleges, savas hidrolíziséből származnak. Említést tesz arra vonatkozólag, hogy korábbi kutatások [41] azt mutatták, hogy Ti(IV) ionok vizes, savas oldataiban többmagvú $[(\text{TiO})_8(\text{OH})_{12}]^{4+}$ kationok léteznek. A szerző szerint azután, hogy ez a többmagvú titán-polikation bejut a montmorillonit interlamelláris terébe, ahol a nátrium ionokat helyettesíti, további hidrolízist szenved, és így titán-dioxiddá alakul. A titán-dioxid fázis kialakulását a röntgendiffrakciós felvételek minden esetben igazolták.

Szintén Na-montmorillonit felhasználásával állítottak elő titán-dioxiddal pillérezett nanokompozitokat Yoshida és mtsai [42]. A szerves titán-dioxid prekursorból előállított stabil szolt elegyítették az agyagásvány szuszpenzióval megfelelő arányban. Adott ideig tartó keverés és az azt követő centrifugálásos mosás után a minta egy részét hidrotermális utókezelésnek vetették alá $200\text{ }^\circ\text{C}$ -on egy óra hosszáig. Megfigyelték, hogy a kezelés hatására a nitrogén adszorpció útján mért fajlagos felület nagysága kis mértékben csökkent, ugyanakkor a pórustérfogat értékek növekedtek, amit azzal magyaráztak, hogy a hidrotermális kezelés közben a titán-dioxid pilléreket felépítő részecskék mérete kissé növekedett. A rétegek közötti távolság szintén növekedést mutatott. Megfigyelték, hogy a kezelés hatására a titán-dioxid fázis kristályossági foka nagyobb lett.

Bernier és mtsai [43] számos paramétert változtattak szisztematikusan a kompozit képzés során és vizsgálták, milyen befolyással lesz ez a kialakult pillérezett agyagásvány szerkezetére. Vizsgálták a pH, a titán(IV)kation koncentráció, az agyagásvány mennyiségének, a kompozitképzés hőmérsékletének befolyását. Optimalizálni próbálták az előállítás körülményeit. Titán(IV) forrásként titán(IV)-kloridot használtak és a Sterte szerinti [40] eljárást alkalmazták. A változatos módon előállított kompozitokat röntgendiffrakcióval, termoanalitikai módszerekkel, nitrogén adszorpció módszerrel vizsgálták. A röntgediffrakciós vizsgálatok alapján megállapították, hogy a 14 Å -nél (kb. $6,5^\circ$, 2Θ) megjelenő reflexió a nem pillérezett montmorillonitra jellemző, míg a 24 Å -nél (kb. $3,5^\circ$, 2Θ) jelentkező reflexió az interkalált, azaz a pillérezett szerkezetre jellemző, amely intenzitása, pl. az alkalmazott titán(IV) koncentráció növelésével erőteljesen nő, de az alkalmazott sav koncentrációjának csökkentésével csökken. A fajlagos felület mérésekkel megállapították, hogy a TiO_2 részecskék interlamelláris térben történő beépülésével a fajlagos felület jelentősen megnövekszik. Továbbá, még $600\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő kalcinálás sem változtatja meg jelentősen a kialakult kompozit szerkezetét, tehát kvázi hőstabil szerkezet alakul ki az

előállítás folyamat során. Rávilágítottak arra a tényre, hogy az előállítás körülményei olyannyira fontosak, hogy a keletkezett termék szerkezete, morfológiája teljesen eltérő lehet.

Titán(IV)-izopropilátról előállított TiO_2 szol és Na-montmorillonit felhasználásával állított elő pillérezett nanokompozitot Yamanaka és csoportja [44]. A módszerük szerint előállított TiO_2 szol nem stabil, szobahőmérsékleten hagyva néhány nap után fehér üledék vált ki. Ezért a kompozitképzést megelőzően több órán át intenzíven kevertették a szolt és így keverték össze a montmorillonit szuszpenzióval. A peptizáció körülményeinek változtatásával eltérő bázislap távolsággal, pórustérfogattal és pillér nagysággal rendelkező szerkezeteket alakíthatnak ki, melyet röntgendiffrakciós és nitrogén adszorpciós vizsgálatokkal igazoltak. Ők is azt tapasztalták, hogy a pillérezett szerkezet hőstabil, mivel az $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő kalcinálás során a $23\text{ \AA}$ nagyságú bázislap távolság megmarad. Megjegyzendő, hogy a bemutatott diffraktogramokon az anatóz fázis jelenléte, ill. a jelenlétét bizonyító reflexiók nem figyelhetők meg. Mindössze a $400\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő hőkezelés után látható a $25,3^\circ$ (2Θ)-nál megjelenő, igen kis intenzitású reflexió. A nitrogén adszorpciós mérések alapján kiderült, hogy a kompozitok kb. $300\text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felülettel rendelkeznek, amely még $500\text{ }^\circ\text{C}$ -on történő kalcinálás során is megmarad. Továbbá, ha megfelelően peptizált TiO_2 szolt használtak a kompozit képzésre, akkor éles pórusméret eloszlási görbéket kaptak, ahol a pórusok átlagmérete a $18\text{-}20\text{ \AA}$ mérettartományba esett. Ugyanakkor, ha a szol peptizáltsági foka nem volt megfelelő, akkor az eloszlásgörbe maximuma a nagyobb pórusátmérők felé tolódott, továbbá kiszélesedett.

A fent említett néhány példán túl, természetesen nagyon sok publikáció áll rendelkezésünkre, amelyekben közlik, hogy ioncserén vagy az ellentétes töltésű részecskék heterokoagulációján alapulva történik a nanokompozitok előállítása [45-58]. A szerzők leggyakrabban szerves titán prekursorból előállított, erősen savas jellemű titán-dioxid szolt reagáltatják az agyagásvány szuszpenziókkal [45-48, 51], ahol az agyagásvány minden esetben Na-montmorillonit. Közös észrevételnek számít, hogy a pillérezéssel az eredeti agyagásvány fajlagos felülete megnő, amit nitrogén adszorpciós mérésekkel igazolnak, továbbá a röntgendiffrakciós felvételeken az eredeti bázislap távolsághoz tartozó Bragg-reflexió pozíciója és intenzitása megváltozik. A rétegszilikátok lamellái között kristályos, ill. kevésbé kristályos TiO_2 pillérek alakulnak ki, amelyek kristályosság foka kalcinálással, vagy hidrotermális utókezeléssel tovább növelhető. Szintén egybehangzóan állítják, hogy az utólagos hőkezelések a pilléreket felépítő részecskék méretnövekedését eredményezi [47]. Vannak kutatók, akik az előállítás során a szárítási folyamatnak a nanokompozitok szerkezetére gyakorolt hatásait vizsgálják [46, 51]. Egyesek a hordozóként használt különféle

agyagásványok szerkezetet befolyásoló hatását vizsgálják [52-54], míg mások a titán prekursor változtatásával igyekeznek eltérő szerkezetű TiO_2 pilléreket kialakítani a rétegszilikátok külső, ill. belső felületein [48]. A publikációk nagy hányadánál a szerzők végső célként azt tűzik ki, hogy az előállított nanokompozitokat, miután az előállítási körülményeket optimalizálták, fotokatalitikus reakciókban teszteljék, különféle szerves molekulák lebontásában [47-52, 54, 55, 57].

2.3. Réteges kettős hidroxidok jellemzése

Az anion cserélő ásványok kevésbé elterjedtek a természetben, mint a kation cserélő ásványok (pl. szmektitok), de viszonylag olcsón és könnyen elő lehet állítani ipari körülmények között is. Ezek a természetes vagy mesterséges eredetű, réteges szerkezetű keverék hidroxidok cserélhető anionokat tartalmaznak a rétegek közötti terükben. A mesterséges anioncserélő ásványok legfontosabb tulajdonságai, hogy a rétegek homogén töltés eloszlással rendelkeznek, kitűnő anioncsere képességgel bírnak és magas hőmérsékleten (300-400 °C) homogén, stabil, nagy fajlagos területű és kis krisztallit méretű oxid keveréket szolgáltatnak, melyek katalitikusan aktív fém-oxidok. Ráadásul az eredeti réteges kettős hidroxid szerkezet megfelelő, enyhe körülmények között visszaállítható.

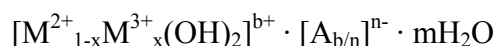
Széles körben alkalmazhatóak, mint adszorbensek, katalizátorhordozók vagy katalizátorok kiindulási anyagai, égés gátlók, töltő-, és sűrítőanyagok, anioncserélők, stabilizátorok a műanyagiparban, valamint alkalmazhatók a gyógyászatban, mint savlekötők [59].

A hidrotalcitot (amely magnézium-alumínium hidroxikarbonát) 1842 körül fedezték fel Svédországban. Nevét a talkhoz hasonló tulajdonsága alapján kapta, mivel igen könnyen finom, fehér porrá lehet őrölni. Körülbelül ezzel egy időben fedezték fel a csoport másik fontos képviselőjét, a magnézium-vas hidroxikarbonátot (piroaurit). Később kimutatták, hogy a piroaurit szerkezete tökéletesen megegyezik a hidrotalcitéval. A hidrotalcit ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) és a többi izomorf ásvány kémiai összetételét elsőként Manasse írta le [60], és szintén ő volt az, aki felismerte, hogy a karbonát-ionok jelenléte létfontosságú ezeknél a szerkezeteknél. A hidrotalcit két polimorf módosulatát (romboéderes és hexagonális szimmetriájú változatok) Aminoff és Bromé mutatta ki röntgendiffrakciós vizsgálatokkal [61].

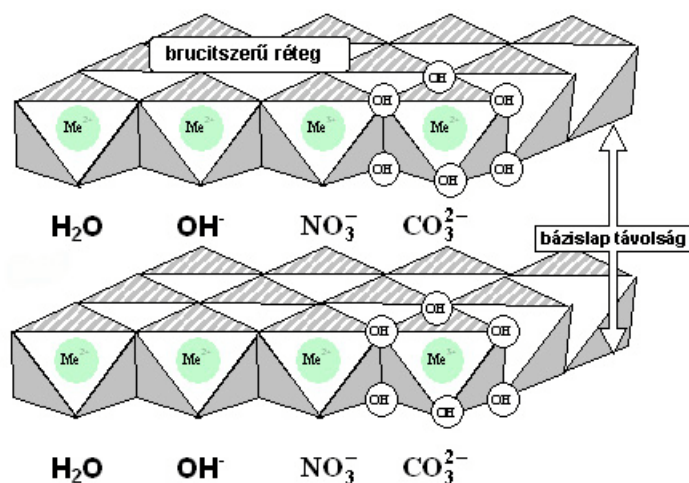
Az 1940-es évek elején Feitknecht [62] igen sok hidrotalcit-szerű terméket állított elő, amelyeket „*kettős rétegű szerkezeteknek*” nevezett el és interkalált hidroxid rétegekkel

jellemezte szerkezetüket. Ezt a hipotézist a kései 1960-as években cáfolták meg az egykristály röntgendiffrakciós vizsgálatok révén [63, 64], ugyanis kimutatták, hogy míg a kationok a rétegben helyhez kötöttek, addig ugyanezen réteg anionjai és a víz molekulák a rétegek között helyezkednek el. Az anioncserélő ásványok igen hosszú ideig főként ásványtani vizsgálatok tárgyai voltak, de az 1970-es évek óta ugrásszerűen megnőtt az ipari alkalmazások, valamint a hozzájuk kapcsolódó szabadalmak és a tudományos publikációk száma [65-67].

A polimorf módosulatoknak sokféle elnevezésük létezik, összetételüktől és tulajdonságaiktól függően úgy, mint hidrotalcit, manasseit, piroaurit, sjögrenit, stichtit, stb. A hidrotalcit szerű ásványok két rétegének kémiai összetétele általánosan a következő képlettel adható meg:



ahol M^{2+} kétértékű (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+}), M^{3+} háromértékű (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+}) kationok, x értéke 0,2 és 0,4 között változhat, A pedig a kation rétegek közötti anionok (OH^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) [68]. A bázislapok távolságát az anionok mérete befolyásolja, ezért $d_L = 7,6 - 11 \text{ \AA}$ között változhat (**2. ábra**). Az oktaédres kationos réteg vastagsága $4,8 - 4,9 \text{ \AA}$, a köztes anionos $2,8 \text{ \AA}$, ami egyszeres vízrétegnek felel meg.



2. ábra A réteges kettős hidroxidok szerkezeti felépítése sematikus

Szerkezeti felépítésük a kettősrétegben lévő kationoktól függően elsősorban piroaurit-sjögrenit (pl. Mg, Al hidrotalcit) és lamináris Ca-aluminát (pl. Ca, Al hidrokalamit) típusú. A széles körben vizsgált hidrotalcit brucitszerű rétegekből épül fel, amelyben a $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$

izomorf helyettesítéssel pozitív töltésfelesleg alakul ki. Ezt egyenlítik ki a rétegek között helyet foglaló mozgékony vízmolekulák mellett, az anionok, melyek szervetlen és szerves anionokkal is kicserélhetők.

Az előállítás módjától, továbbá a közben alkalmazott pH-tól, a reagensek koncentrációjától, az alkalmazott hőmérséklettől és az öregítés időtartamától, a mosási és szárítási módszerektől, az ionok minőségétől és a rétegben való arányuktól függően változnak a kristálytani és a fizikai-kémiai jellemzők, a részecskék mérete és fajlagos felülete. Az általában nanoméretű kristályokból kialakuló lemezek hajlékonyak, kristályvizük reverzibilisen eltávolítható. Savakban oldódnak, 1000 °C-ig hevítve különböző arányban tartalmaznak makro-, mezo-, és mikropórusokat.

A fellelhető irodalmakban a szerzők az ún. együtt lecsapásos, szol-gél, ill. a kalcinálás-rehidratálás módszerén alapuló eljárásokat alkalmazzák réteges kettős hidroxidok előállítására. Legtöbbször Mg/Al, valamint Zn/Al tartalmú anyagok előállításáról és vizsgálatáról számolnak be, de bizonyos esetekben szokatlan, pl. Mg/Ga, Mg/In, vagy Co/Ga, Co/In LDH-k előállításáról is olvashatunk [69]. Találhatunk turner rendszerekhez hasonló Mg/Al/Ti [70], vagy Zn/Al/W [71] összetételű réteges kettős hidroxidokra vonatkozó publikációkat.

A koprecipitációs módszer alkalmazása mellett a szerzők beszámolnak arról, hogy a lecsapás, az öregítési folyamat közben alkalmazott hőmérséklet, valamint ez utóbbi folyamat időtartama jelentős befolyással van a kialakult anyagok szerkezetére, kristályossági fokára, morfológiájára és a bennük lévő kristályos fázisok mennyiségének arányára [65, 72, 73]. A lecsapást és az öregítést 80 °C-on valamint 0 °C-on végrehajtva megfigyelték, hogy alacsony hőmérséklet alkalmazása mellett a réteges kettős hidroxid fázis nagyobb arányban keletkezett, mint az ugyanezen folyamatban keletkező cink-oxid fázis [65]. Mivel a szintézis során kicsapódott szilárd anyag öregítése jelentősen megnövelheti a teljes folyamat időtartamát, új előállítási technikák láttak napvilágot, hogy e problémát kiküszöböljék. A folyamatos koprecipitációs módszernél [74] a kiindulási oldatokat egy speciálisan kialakított reaktorban keverték össze, amelyben a tartózkodási időt, a kémhatást és a hőmérsékletet állandó jelleggel szabályozták. A reaktánsok koncentrációjára vonatkozó állandó túltelítettséget tartottak fent, így próbáltak egységes részecske tulajdonságú terméket előállítani. Bár a reakció időtartamát sikeresen lecsökkentették, megfigyelték, hogy azon LDH minták, amelyeket a fent említett módszerrel állítottak elő alacsonyabb kristályossági fokkal és kisebb krisztallit mérettel rendelkeztek, mint a hagyományos módszerrel előállított minták.

A kalcinálás-rehidratálás módszerrel előállított minták esetén a kettős hidroxidok rétegek közötti térben interkalált ionok minősége széles skálán változhat. Az előállított réteges kettős hidroxid mintákat adott hőmérsékleten (400-500 °C) kalcinálva, a kiindulási anyag kémiai összetételétől függően keverék oxidokat kaptak, majd ezeket vízgőzzel telített levegő atmoszférában vagy hidrotermális módszer alkalmazásával visszaállítható az eredeti réteges szerkezet. A rehidratációs folyamat során közegként használhatnak szervetlen anionokat [66], vagy szerves molekulákat [75, 76] tartalmazó oldatokat, és így változatos szerkezetű anyagokat állíthatnak elő. Módosított felületű, ill. szerkezetű LDH-k egyszerű ioncserés, vagy adszorpciós módszerrel is képződhetnek. Tenzidek [77] vagy más szerves molekulák [78-80] adszorpciója, ill. interkalációja révén kitűnő adszorbenseket állíthatnak elő, amelyeket fotokatalizátorként, vagy UV-sugarakat elnyelő anyagokként használhatnak.

2.4. Félvezető részecskéket tartalmazó vékonyrétegek

Napjainkban nagy érdeklődés mutatkozik a titán-dioxidból felépülő filmek és előállításuk iránt, köszönhetően annak egyedülálló elektromos és optikai tulajdonságainak. Az előállított filmek felhasználási területe igen széles lehet, alkalmazhatják elektrokróm eszközökben [81], levegő szagtalanításához [82], antireflektív bevonatok készítéséhez [83], gázérzékelőkben [2-4], napelemek előállításakor [5, 6] és nem utolsósorban szennyvizek fotokatalitikus tisztításakor [84-86]. E felhasználási területek közül kiemelve a fotokatalízist, a filmek használatával számos előnyhöz juthatunk. Ellentétben a fotokatalízisben sokszor használt szuszpenziókkal, elkerülhető a katalizátor anyag hosszadalmas és nehézségekkel teli szűrése, ill. elválasztása a megtisztított folyadék fázistól, továbbá igen egyszerűen megvalósítható a fotokatalizátor anyag folyamatos, áramló rendszerben történő alkalmazása, ezeken túl a nanorészecskék szilárd hordozón történő rögzítése megakadályozza azok aggregációját, amely hátrányosan befolyásolná a fotokatalitikus hatékonyságot, mivel az aktív helyek száma csökkenne az által. Mindezeket az előnyöket figyelembe véve nem meglepő, hogy újabb és újabb film előállítási technikák látnak napvilágot, amelyekkel gyorsan, olcsón és egyszerűen lehet a tervezett alkalmazásnak megfelelő filmeket előállítani. Az irodalomban számos módszert találhatunk vékonyrétegek előállítására úgy, mint szol-gél bemeztetéses technika [87-90], elektrodepozíció [91, 92], vákuumpárologtatásos [93], kémiai gőz leválasztás (CVD) [94], centrifugális erő segítségével történő filmképzés (spin coating) [95], és az önrendeződéses (LBL) technika [96-99].

A vékonyrétegek előállításának új, és egyben legígéretesebb módszere az önrendeződéses technika, amelyet gyakran ellentétes töltésű polielektrolitok esetében használnak. Ugyanakkor sikeresen alkalmazták nanorészecskékből, vagy más egyéb szervetlen anyagokból felépülő filmek előállítására [100-103]. Ami az önrendeződéses technika legnagyobb előnye, annak egyszerűsége, ugyanis sem komoly műszerezettséget, sem különösen nagy tisztaságú kiindulási anyagokat nem igényel. Megfelelő körülmények között jó minőségű, a rétegvastagságot nanométeres tartományban jól szabályozható filmeket lehet előállítani [104]. A módszer egyben meglehetősen univerzális, mivel valamennyi nanorészecske diszperzióhoz (értsd szolhoz) találhatunk megfelelő polielektrolitot és olyan optimális kísérleti körülményeket, hogy közel állandó minőségű filmeket kapjunk [105]. Ezen kívül az önrendeződéses módszer lehetővé teszi, hogy a nanorészecskéket a lehető legkülönbözőbb anyagokkal kombináljuk, mint festékmolekulák, fehérjék, DNS molekulák, stb., és így többfunkciós nanoszerkezetű anyagok széles skálájához juthatunk [106].

Az önrendeződéses módszert legegyszerűbben a következőképpen definiálhatjuk: az ellentétes töltésű A és B komponensek egymás utáni adszorpciója oldataikból valamely alkalmasan kiválasztott hordozón. Az önrendeződéses módszerrel n bemerítési ciklus után kapott filmet általában $(A/B)_n$ jelöléssel illetjük. Megjegyzendő, hogy ez a jelölésmód nem mindig az aktuális rétegsorrendet jelöli, hanem elsősorban az előállítási módot. A bemerítési ciklusok során minden „félréteg”, tehát az éppen aktuális komponens rétegének kiépülése után a filmet vízzel öblíteni kell. Ennek során eltávolítjuk az adott komponens feleslegét a felületről, így az elektromosan töltött részecskék vékony rétege marad a felületen, továbbá előkészítjük a felületet a következő (ti. ellentétesen töltött) komponens adszorpciójához. A nanorészecskékből önrendeződéses módszerrel készült filmek felépülése legegyszerűbben UV-Vis spektrofotometriával történhet, mivel a rétegek kiépülése során nő a film fényelnyelése (optikai sűrűsége). A rétegszámmal lineárisan növekvő optikai sűrűséget sokféle film építése közben megfigyelték [107, 108]. A kialakult rétegvastagságot ellipszometriás, vagy kvarckristály mikromérleggel történt mérés alapján számolhatjuk ki követve az optikai sűrűség lineáris változását a bemerítési ciklusszámmal. Az egy bemerítési ciklus után kapott rétegvastagság növekmény a polielektrolitokból vagy a nanorészecskékből kialakuló monoréteg vastagságaként közelíthető. Ugyanakkor előfordul, hogy ez a növekmény meghaladja a nanorészecskék átmérőjének nagyságát, ami azt jelenti, hogy egy bemerítési ciklus során több (2-3) réteg alakul ki az adott nanorészecskékből a felületen [109]. Általánosan elfogadott vélemény, hogy a bemerítési folyamatok során, mind A , mind B

komponens teljes (mono)réteget alakít ki a felületen, amely elég kompakt ahhoz, hogy a töltés minden bemeztés után ellentétes előjelűvé változzon.

Láthatóan, a filmépítési folyamat egyszerűsége elfedheti azon kölcsönhatások összetettségét, amelyek e rétegek kialakulásáért felelősek. Ezen a területen sok kutató között egyetértés született abban, hogy a rövid hatótávolságú kölcsönhatások, mint a hidrofób vonzás, az ion-dipól, a dipól-dipól kölcsönhatások és a hidrogén-híd kötés legalább annyira fontosak, mint az általánosan elfogadott elektromos kölcsönhatások. Az irodalomban számos közleményt találhatunk, amelyekben nem az ion-ion kölcsönhatás felelős a polimerekből álló rétegek felépüléséért [110], de nanorészecskék nem-ionos kölcsönhatásokkal rögzített rétegeinek felépüléséről is olvashatunk [111]. Mivel a legtöbb nanorészecske diszperzió (szol) vizes közegű, és így töltéssel rendelkezhet, célszerű, hogy ezek önrendeződésekor az ionos és van der Waals kölcsönhatások szerepét vizsgáljuk.

Az önrendeződéses technikában az intermolekuláris kölcsönhatások problémája nemcsak tudományos kérdés. A rétegkiépítési folyamat során ható különféle erők hatásának megértése különösen fontossá válik akkor, amikor megfelelő anyagi tulajdonságú rétegeket akarunk előállítani. A filmek szerkezetének finom hangolása különösen fontos olyan nanotechnológiai eszközök előállítása esetén, mint fény kibocsátó diódák [112], fényelektromos cellák [113], vezető bevonatok [114], ultravékony ellenállások [115], stb.

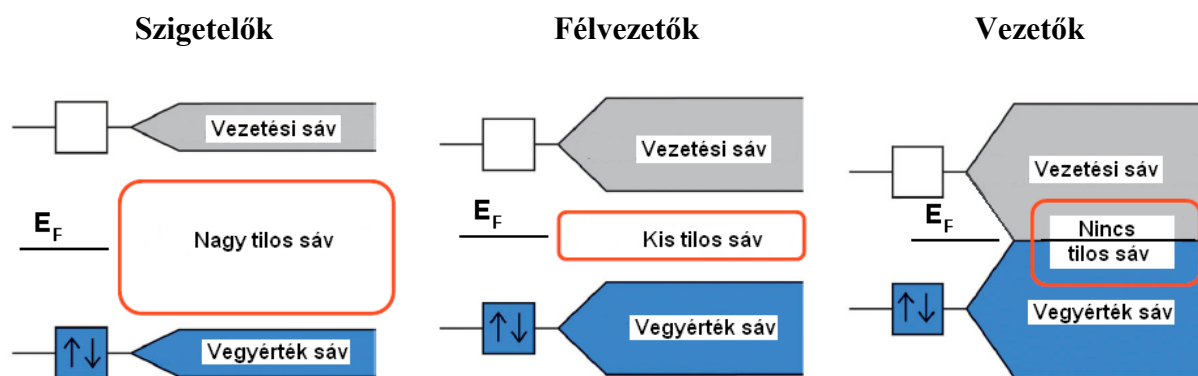
2.5. A TiO_2 és kapcsolódó anyagok fotokatalitikus tulajdonsága és felhasználása

Az ipari termelésből és az egyéb emberi tevékenységből adódó környezetszennyezés egyre nagyobb mértékben sújtja a hidroszférát és az atmoszférát. Annak ellenére, hogy igen hatékony levegő és víztisztítási technológiákat dolgoztak ki az elmúlt évtizedekben, bizonyos szennyező anyagok eltávolítása ezen, mára már hagyományosnak tekinthető eljárásokkal lehetetlen. Mai ismereteink és a fejlődő új technológiák segítségével úgy tűnik azonban, hogy a kis mennyiségben jelenlévő szennyezések eltávolítása megoldható. A kifejlesztett, új módszereket összefoglaló néven nagyhatékonyságú oxidációs eljárásoknak nevezzük, melyek fotokémiai vagy egyéb katalitikus úton, továbbá ózonos oxidáció segítségével lebontják a szerves szennyező anyagokat. A fent említett eljárások közül az ún. heterogén fotokatalízis területén születtek ígéretes eredmények.

A napenergia, mint alternatív energiaforrás korlátlanul és szabadon rendelkezésünkre áll, éppen ezért célszerű, hogy céljainknak megfelelően hasznosítsuk azt. A szakterülethez tartozó irodalomban fellelhető számtalan kísérleti eredmény azt mutatja, hogy bizonyos

félvezető tulajdonságú anyagok hatékonyan alkalmazhatók a napenergia kémiai energiává való alakításában, ill. a szerves szennyező anyagok fotooxidációjában. Általánosságban véve, a folyadék közegben oldott, vagy a gáz fázisban jelen levő szerves vagy szervetlen molekulák szilárd félvezető részecskék jelenlétében, fény hatására bekövetkező reakcióit heterogén fotokatalízisnek, vagy félvezető fotokatalízisnek nevezzük [116]. A titán-dioxid nagy mennyiségben és gazdaságosan felhasználható fotokatalizátor anyag [117], de más átmenetifém oxidok (ZnO, SnO₂, ZrO₂, stb.) fotokatalitikus felhasználásáról is beszámoltak [118]. A fotokatalízis folyamatának megértéséhez szükséges a félvezető részecskékben lejátszódó fotofizikai és a részecskék felületén lejátszódó fotokémiai folyamatok átfogó ismerete.

Az anyagokat vezetőképességük alapján három csoportba sorolhatjuk: vezetők, szigetelők, félvezetők, mely felosztás az elektromos térrel szemben mutatott viselkedés alapján történik. Az anyagok sávszerkezetében való különbségek magyarázzák az eltérő vezetési tulajdonságokat. A **3. ábrán** a szigetelők, félvezetők és a vezetők sávszerkezetét láthatjuk, a Fermi-szintet E_F -fel jelölve. A nem megengedett pályák és átmenetek alkotják az ún. tilos vagy tiltott sávot. A legmagasabb energiájú betöltött pálya a vegyérték (valencia) sáv határa, az attól magasabb energiájú (betöltetlen) pályák már a vezetési sávot alkotják. A két sáv közt az 50% valószínűséggel betöltött pályát Fermi-szintnek nevezzük.

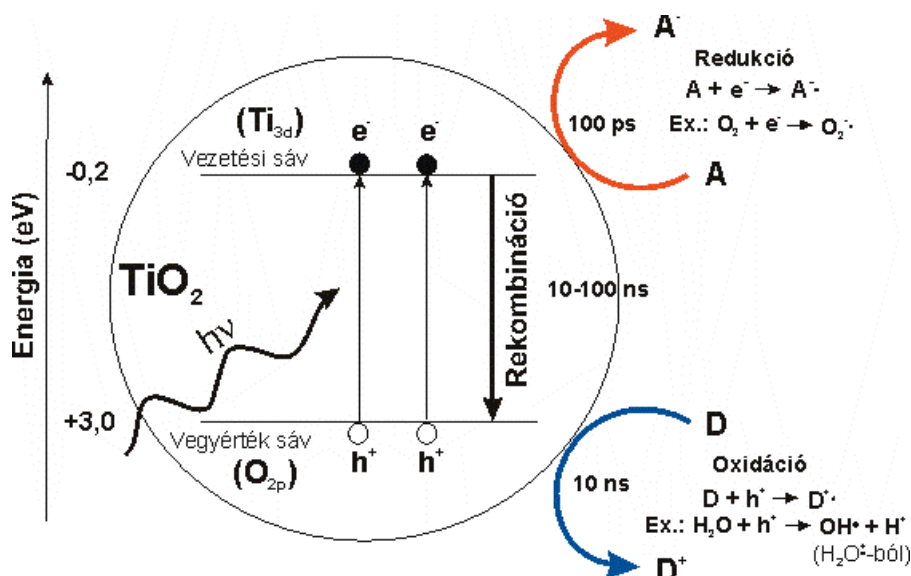


3. ábra Szigetelők, félvezetők és vezetők sávszerkezete

A sávszerkezetből látható, hogy fémek esetén nincs tiltott sáv, ezek jó vezetők. Szigetelőknél nagy tiltott sáv található, így ezek fajlagos ellenállása is nagy. A félvezetők tiltott sávja jóval kisebb, mint a szigetelőké, így megfelelő körülmények közt vezetővé válhatnak. A félvezetőket két csoportba sorolhatjuk *extrinsic* és *intrinsic* félvezetők. Az *intrinsic* félvezetők esetén a félvezető tulajdonság a tiszta anyag sajátossága. Amennyiben

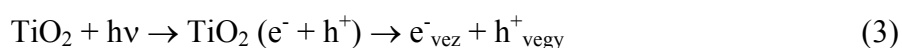
szennyező anyagok jelenléte okozza a félvezető sajátságokat, akkor *extrinsic* félvezetőről beszélünk. Ha a sztöchiometrikus összetételtől való eltérés okozza a félvezetést, akkor *excess* vagy *defekt* félvezetőkről beszélhetünk. Ha az előállítás során többlet oxigén épül a rácsba, akkor oxidációs (pl. NiO, Cu₂O, SnO), míg az oxigéntartalom csökkenése esetén redukciós (pl. TiO₂, ZnO, CuO) félvezető jön létre. Ha az áramot főleg az elektronok vezetik, akkor *n-típusú* (TiO₂, ZnO), ha a lyukak, akkor *p-típusú* félvezetőkről (NiO, Cu₂O) beszélünk [119].

A heterogén fotokatalitikus rendszerek kulcsfontosságú alkotórészei a kis méretű félvezető részecskék, amelyekben a tiltott sáv megfelelő nagyságú energia befektetésével legyőzhető. Ez fény, hő vagy elektromos áram közlésével valósítható meg a legkönnyebben. Ha a gerjesztés megfelelő hullámhosszúságú fénnyel történik, akkor a fotonok abszorpcióját követően az elektronok a vezetési sávba jutnak, a vegyérték sávban pedig ún. „lyukakat, h⁺” hagynak hátra. A részecskében kialakult elektron-lyuk pár (exciton) lehetővé teszi, hogy oxidációs és redukciós folyamatok induljanak meg, ahogyan azt a 4. ábra szemlélteti, melyen feltüntettem az egyes folyamatok lejátszódásának idejét, ill. élettartamát is.



4. ábra A titán-dioxid részecske gerjesztése és az azt követő lehetséges fotofizikai és fotokémiai folyamatok

A részecske gerjesztését követően bekövetkezik a töltések szétválása (3), amelyet azok gyors rekombinációja követhet (4), mely során az elektronok visszajutnak alapállapotukba.



Ez utóbbi folyamat verseng a felületen bekövetkező elektron átadással, amely kétféle módon játszódhat le. Az egyik lehetőség szerint a felület közelében, ill. a felületen adszorbeálódott *A*

akceptor molekula veszi fel a vezetési sávban levő elektront, vagy egy hasonló helyzetben levő *D* donor molekula a gerjesztett félvezetőnek elektront ad át, betöltve ezzel a vegyértéksávban keletkezett hiányt. Az ábrán látható, hogy a felületen bekövetkező redukciós folyamat lejátszódásának ideje pikoszekundumos, míg az elektron-lyuk pár élettartama nanoszekundumos nagyságrendű. Ugyanakkor az oxidációs folyamat lejátszódásának időtartama és az exciton élettartama azonos nagyságrendbe esik, amely alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy inkább a redukciós folyamat tudja felvenni a versenyt a rekombinációs folyamattal szemben. Természetesen a lyukak jelenlétében, vizes közegben lejátszódhatnak a vízmolekulák, ill. a hidroxid-ionok elektronátmenettel járó reakciói:



E reakciólépésekben keletkező gyökök reagálnak azután az átalakítandó anyaggal. Elektron akceptorként működhet a katalizátorral érintkező (a vizes közegben jelenlévő oldott) molekuláris oxigén, mely elektroncsapdaként működve szuperoxid-gyökionokat képez. A képződött szuperoxid-gyökionokból perhidroxil-, és hidroxil-gyökök képződnek:



A fenti folyamatokban keletkezett hidroxil-gyökök vagy a felületen vagy a homogén fázisban oxidálhatják a szerves molekulákat, illetve azok a lyukon közvetlenül is oxidálódhatnak (**4. ábra**), melyek eredményeként a szerves anyag, köztitermékeken keresztül szén-dioxiddá és vízzé alakul.

Napjainkra a fotokatalízissel foglalkozó publikációk száma rendkívüli mértékben megnőtt. A szerzők különféle szerves molekulák fotooxidációját vizsgálják adott körülmények között, de olyan munkákkal is találkozhatunk, amelyekben bizonyos szempontok szerint kiválasztott modellvegyületet oxidálnak és a reakció körülményeit, mint az alkalmazott pH-t, a katalizátor minőségét, ill. annak koncentrációját, továbbá a modellvegyület mennyiségét és a megvilágításokhoz használt fény intenzitását változtatva vizsgálják azok hatását a fotokatalitikus aktivitásra [120]. A katalitikus hatékonyság növelése céljából hordozós [121], érzékenyített [122-125] és ún. csatolt katalizátor rendszereket hoznak létre [126]. Ez utóbbiak jelentősége abban áll, hogy a félvezető részecskék gerjesztéséhez használt fény hullámhosszát a látható tartomány irányába tolják el.

A fotokatalitikus reakciók kinetikai jellemzésére leggyakrabban a Langmuir-Hinshelwood modellt használják a szerzők [127-129], mely feltételezi, hogy mindkét reaktáns a Langmuir-izoterma szerint adszorbeálódik a katalizátorfelületen. A fotokatalitikus eredmények, ill. a bontásgörbék kiértékelésekor gyakran exponenciális illesztést vagy annak linearizált alakját (11) alkalmazzák a sebességi együttható meghatározásához [129].

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt \quad (11)$$

Az előzőekben bemutatott kinetikai egyenletek inkább csak formális matematikai leírást adnak a folyamatokra, de a kémiai háttér nem egyértelmű.

A kutatók a reakciók kinetikai jellemzésén kívül az alkalmazott fotokatalizátor rendszerek hatékonyságát is standard módszerekkel próbálják leírni. A szerzők gyakran használják katalizátoraik jellemzésére a kvantumhasznosítási tényező, ill. a kvantum hatékonyság kifejezéseket [123], hogy bizonyítsák a fotonok, ill. a megvilágítás hatékonyságát egy adott folyamat végbemenetelénél. A kvantumhasznosítási tényező a fogyott reaktánsok vagy keletkezett termékek anyagmennyiségének (mol egységben) és az adott hullámhosszon a katalizátor által abszorbeált fotonok mennyiségének (einstein egységben) hányadosával egyenlő. A kvantum hatékonyság pedig a fogyott reaktánsok vagy keletkezett termékek anyagmennyiségének (mol) és az adott hullámhosszon a reaktorba belépő fotonok mennyiségének (einstein) hányadosával egyenlő. A heterogén rendszerek esetében használt kvantumhasznosítási tényező kifejezés, ill. annak megadása meggondolatlan dolog addig, amíg a katalizátor anyag által ténylegesen elnyelt fotonok számát nem tudjuk pontosan meghatározni. Ennek oka, hogy a fényszórás mennyisége a heterogén rendszerekben nem elhanyagolható, sőt gyakran alapvető fontosságú [130, 131].

A heterogén fotokatalízissel foglalkozó publikációkban az alkalmazott fotokatalizátor anyagok előállítása és minősítése mellett a legkülönbözőbb szerves anyagok oxidációját mutatják be a szerzők. Igen gyakori, hogy azo-, ill. kationos vagy anionos színezék molekulákat használnak modell vegyületekként [132-137], mivel ezek eltávolítása a textilipari szennyvizekből több szempontból is lényeges fontosságú. A színezékek jelenléte az élő környezetben nemcsak esztétikai problémákat vet fel, hanem anaerob bomlásuk során karcinogén vegyületek (pl. aminok) is keletkezhetnek [138]. A publikációkban közölt eredmények azt mutatják, hogy a katalizátor anyagok fajlagos felületének, kristályosságai fokának növekedésével nő a katalitikus hatékonyság. Sokszor a közeg kémhatásának katalízisre gyakorolt hatását is bemutatják, ugyanis e paraméter változtatásával a rendszerben különféle kedvező (elektrosztatikus vonzás a katalizátor részecske felülete és a

modellvegyület molekulái között), ill. kedvezőtlen (a katalizátor részecskék aggregációja) változások következnek be. A katalizátor anyagokból filmeket készítve egy sor, az ipari felhasználást drágító és nehezítő tényezőt lehet kizárni. Az egyik legfontosabb ezek közül a katalizátor anyag visszanyerése a megtisztított szennyvizekből [126, 139, 140], de a filmek alkalmazásával megoldható a folyamatos áramló rendszerekben történő víztisztítás katalizátor veszteség nélkül, továbbá a nagy szuszpenzió töménységeknél tapasztalható részecske aggregáció is elkerülhető.

Az említett festékanyagokon kívül előszeretettel használnak peszticideket [141], aromás vegyületeket [142, 143], ill. halogénezett szerves vegyületeket a lebontások során [144-147], melyek kiválasztását minden esetben azok környezetre és emberre gyakorolt káros hatásaival indokolják. A publikációk egy részénél pontos és részletekbe menő kinetikai vizsgálatokat folytatnak [148, 149], ill. a bomlás kémiai mechanizmusát próbálják feltárni, amelyhez nagyhatékonyságú folyadékkromatográfiát (HPLC), gázkromatográfiát (GC) tömegspektrometriát (MS) használnak, a publikációk másik részénél viszont kimondottan a laboratóriumban tapasztalt, és mért eredmények ipari, fél-ipari méretekbe való átültetése a cél [150-153]. Ez utóbbi esetben inkább az adott modellvegyület koncentrációjának valamely határérték alá történő csökkentése a cél.

A heterogén fotokatalízis irodalmának kezdeti szakaszában a szerzők az általuk előállított katalizátor anyagokat a lehető legszélesebb körben, azaz sokféle modellvegyület lebontására kívánták hatékonyan alkalmazni. Napjainkra az vált széles körben elfogadott nézetté, hogy az adott körülményekhez és az alkalmazott modellvegyülethez tervezzük, ill. optimalizáljuk katalizátorainkat [154].

3. Kísérleti rész

3.1. Kísérleti anyagok

Kísérleteimben titán(IV) forrásként titán(IV)-izopropilátot ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, Fluka Chemica, pract.), közegként nagy tisztaságú, ioncserélt vizet (Millipore Co., MilliQ, $R = 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), 2-propanolt ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, Reanal, puriss.) alkalmaztam. A kémhatás beállításához és reaktánsként tömény sósavat (HCl , 37%, Reanal, pro anal.), és nátrium-hidroxidot (NaOH , Reanal, puriss.) használtam. A hordozóként használt agyagásvány EXM 838-as jelzésű Süd-Chemie gyártmányú nátrium-montmorillonit ($D < 2 \mu\text{m}$) volt.

A réteges kettős hidroxidok előállításához alumínium-nitrátot ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, Reanal, puriss.), cink-acetátot ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Fluka Chemika, puriss.), nátrium-nitrátot (NaNO_3 , Reanal, puriss.) használtam. A réteges kettős hidroxidok fajlagos töltésmennyiségének meghatározásához nátrium-dodecil-szulfátot ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$, Reanal, purum) használtam.

Filmek készítésénél, az egyes rétegek között alkalmazott szervesetlen kötőanyagként Ludox AS-40 típusú kolloid szilícium-dioxidot (SiO_2 , Du Pont, technikai tisztaságú), míg hordozóként nátronüvegből készült mikroszkóp lemezt használtam (Menzel, SuperFrost).

A titán-dioxid tartalmú minták feltárása során koncentrált kénsavat használtam (H_2SO_4 , Reanal, 98%, analitikai reagens).

A fotokatalitikus kísérletekben diklór-ecetsavat ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, Aldrich, 99%) és narancs-akridin ($\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, Fluka Chemika, puriss.) modellvegyületeket használtam. A lebontások során az állandó ionerősség beállításához kálium-nitrátot (KNO_3 , Renal, puriss.) választottam. A pH meghatározások során pufferekként a Radelkis gyártmányú, koncentrált RK-21 ($\text{pH} = 2,10 \pm 0,03$), RK-71 ($\text{pH} = 7,08 \pm 0,03$) és RK-91 ($\text{pH} = 9,27 \pm 0,03$) típusú oldatokat tízszeres hígítással használtam. A zavarosság mérések során AMCO-AEPA-1 gyártmányú, HI 93703-0 ($\tau = 0 \text{ FTU}$) és HI 93703-10 ($\tau = 10 \text{ FTU}$) típusú kereskedelmi forgalomban kapható kalibráló standardokat használtam. A fotokatalitikus kísérleteknél alkalmazott referens katalizátor anyag Degussa AG gyártmányú P25 típusjelű titán-dioxid (75 m% anatáz, 25 m% rutil, $a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$) volt. A röntgendiffrakciós vizsgálatok során tiszta anatáz titán-dioxidot használtam referenciaként (Aldrich, 99+ %,).

3.2. Kísérleti módszerek

3.2.1. A szol-gél titán-dioxid előállítása

A titán-dioxid nanorészecskéket szol-gél módszerrel állítottam elő vizes közegben. Egy jellemző előállítás során 174 ml tetra-izopropil-ortotitanátból (55 v/v%) és 146 ml 2-propanolból (45 v/v%) álló elegyet adagoltam 660 ml nagytisztaságú, ioncserélt vízhez nitrogén védőgáz alatt. A szerves fázist 5 perc alatt csepegtettem a vizes fázishoz, intenzív keverés mellett. A titán-alkoxid hidrolízise során keletkező, tejfehér diszperzióba 18 ml tömény sósavat adagoltam 1-2 perc alatt, majd a kevertetett szuszpenziót 50 °C-os vízfürdőbe helyeztem, és ezen a hőmérsékleten tartottam 16 órán keresztül. A folyamat végén a szol meghatározott részletét eltávolítva, 50 °C-on szárító szekrényben beszáritottam. Az ily módon kapott mintát *szol-gél* TiO_2 jelöléssel láttam el.

3.2.2. Heterokoagulációs kompozitképzés

Az előállításokhoz az erősen savas kémhatású titán-dioxid szol kémhatását, amely kezdetben $pH = 1$ körüli értékek adódott, 1 mol/l koncentrációjú nátrium-hidroxid oldattal $pH = 4,0 \pm 0,2$ értékre állítottam be. A kompozit képzés során az ismert szárazanyag tartalmú titán-dioxid szuszpenzió számított mennyiségét 1,0 m/m%-os Na-montmorillonit szuszpenzióba adagoltam 30 perc alatt, intenzív keverés mellett. Az előállított nanokompozitok elméleti titán-dioxid tartalma 20, 33, 50, 66, 75 százalék volt. A heterokoagulált TiO_2 /agyagásvány diszperziókat 20 óráig ülepítettem, majd 30 percig 10000-es fordulatszámon centrifugáltam. Az összegyűjtött szilárd fázist kétszer mostam nagytisztaságú, ioncserélt vízzel. A mosott terméket ioncserélt vízben szuszpendálva 90 óráig dializáltam vízzel ($G = 1-2 \mu S$) szemben, hogy az előállítás során a rendszerbe kerülő elektrolitot kivonjam. A tisztított nanokompozit szuszpenziókat lecentrifugáltam és a szilárd termékeket porcelántálakba téve 50 °C-on szárító szekrényben beszáritottam, majd achát mozsárban porítottam. Az így készített kompozitok jelölése pl.: TiO_2 75/M, ahol a 75 a nanokompozit elméleti, tömeg %-ban kifejezett titán-dioxid tartalmát, míg M a Na-montmorillonit hordozót jelöli.

Az előállított nanokompozitok másik csoportját képezték azok a minták, amelyeknél a heterokoagulációs kompozit képzést az eredeti, erősen savas kémhatású ($pH = 1$) szol felhasználásával hajtottam végre. E kompozitok készítéséhez szintén 1 m/m%-os Na-

montmorillonit szuszpenziókat használtam. A szintéziseket ugyanolyan körülmények között végeztem el, mint az előbbieken. A titán-dioxid szol részletek számított mennyiségét 30 perc alatt adagoltam be a Na-montmorillonit szuszpenziókba, majd egy óra hosszat intenzíven kevertettem, amelyet 20 óra hosszat tartó ülepités követett. A leülepedett nanokompozit szuszpenziókat, 10000-es fordulatszámon 30 percig centrifugáltam. A szilárd termékeket 50 °C-on szárító szekrényben beszárítottam, majd achát mozsárban őröltem. Az így készített nanokompozitok jelölése pl.: TiO_2 75/*MA*, ahol a 75 a TiO_2 tartalmat jelöli tömeg %-ban, az *M* a Na-montmorillonit hordozót, míg *A* az erősen savas körülményeket jelenti.

3.2.3. A réteges kettős hidroxidok előállítása

Számított mennyiségű cink-acetátot és alumínium-nitrátot oldottam fel 3:1 mól arálynak megfelelően előzetesen már kiforralt, majd szobahőmérsékletre visszahűtött 300 ml ioncserélt vízben (*A* jelű oldat), továbbá kis felesleggel számolt mennyiségű nátrium-hidroxidot és nátrium-nitrátot oldottam 1400 ml szintén kiforralt, ioncserélt vízben (*B* jelű oldat). Intenzív keverés mellett, nitrogén védőgáz alatt *A* jelű oldatba 10 perc alatt becepegettem *B* jelű oldat teljes mennyiségét, az így kapott tejfehér diszperziók keverését még további hat óra hosszat folytattam, majd összesen 14 napig öregítettem azokat. Az öregítés során az edényeket lezártan tartottam, a diszperziókat naponta nitrogénnel 20-30 percig kevertettem, és ellenőriztem kémhatásukat, amely mindvégig pH = 10-11-nek adódott. A lecsapásokat, ill. az öregítéseket 2 °C, 65 °C és 90 °C-on végeztem el. Az adott hosszúságú öregítési idő elteltével a diszperziók adott részletét eltávolítottam, majd egyszeri centrifugálásos mosást követően 30 °C-on szárító szekrényben beszárítottam és achát mozsárban őröltem.

3.2.4. Többrétegű filmek előállítása

Önrendeződéses, bemerítéses technikát alkalmaztam a többrétegű vékony filmek előállításához. A filmképzést megelőzően a hordozóként használt mikroszkóp lemezeket króm-kénsavban tisztítottam, hogy az esetlegesen a felületen megtapadt szerves szennyező anyagokat eltávolítsam. A tisztított, száraz üveg lemezeket 0,1 %-os titán-dioxid szuszpenzióba (pH = 3) merítettem. Tíz perc adszorpciós időt követően 0,3 cm/s kiemelési sebességet alkalmazva eltávolítottam a lemezeket a szuszpenzióból. Minden egyes kiemelés után a szuszpenzió feleslegét ioncserélt vízzel történő öblítéssel távolítottam el a film

felületéről, majd a kialakult réteget nitrogén gáz áramban szárítottam. A kapott filmet újból visszahelyeztem a titán-dioxid szuszpenzióba, amelyet aztán a következő mosási és szárítási lépés követett. A fent vázolt elemi körfolyamatot (továbbiakban bemerítési ciklust) n -szer ismételve, $S-(TiO_2)_n$ -nel jelölt többrétegű filmeket állítottam elő, ahol S jelöli a hordozót, míg n a bemerítési ciklusszámot, amely értéke 5, 10 és 20 volt. A tisztán réteges kettős hidroxidokat tartalmazó filmeket az előbbiekkal teljesen azonos módon állítottam elő. Ebben az esetben is 0,1 % volt a szuszpenziók töménysége, míg kémhatásuk pH = 8-9 körülinek adódott. Az előállított filmeket $S-(LDH)_n$ -nel jelölöm, ahol n a bemerítési ciklusszám, mely értéke $n = 5, 10, 20$, és S jelöli a hordozót. Bizonyos filmek esetében szervesetlen kötőanyagként kolloid szilícium-dioxidot alkalmaztam. Ezekben az esetekben a kötőanyagot és a másik filmképző komponenst (pl. titán-dioxid) felváltva vittem fel az üveglemez felületére, mindvégig biztosítva a teljesen azonos előállítási körülményeket. A bemerítéseket n -szer ismételve pl. $S-(TiO_2/SiO_2)_n$ jelzésű filmeket képeztem, ahol n értéke 10 és 20. Látható, hogy ebben az esetben egy bemerítési ciklus egy titán-dioxid és egy szilícium-dioxid kettős réteg előállítását jelenti.

3.3. Vizsgálati módszerek

3.3.1 UV-Vis abszorpciós spektrofotometria

A kísérleteim során előállított titán-dioxid tartalmú nanokompozit anyagok, valamint a réteges kettős hidroxid minták optikai tulajdonságait, továbbá a fotokatalitikus lebontásoknál alkalmazott festékmolekula elnyelési maximumának, átfolyós küvettában történő követésére Ocean Optics Chem2000 típusú diódasoros, optikai szálas spektrofotométert használtam. A kapott spektrumok rögzítését és feldolgozását számítógépes program használatával végeztem el. A bemerítéses technikával előállított többrétegű filmek rétegfelépülését Kontron Instruments gyártmányú, UVIKON 930 típusú kétfényutas spektrofotométerrel követtem.

3.3.2. Dinamikus fényszórás mérés

A dinamikus fényszórásméréseket egy SEMATech gyártmányú készülékkel végeztem, melyben egy SEM-633-as goniométer található. A beépített lézer 3,5 mW teljesítményű, a megfigyelés síkjára merőlegesen polarizált hélium-neon lézer, hullámhosszúsága 632,8 nm. A készülékhez csatlakozik egy digitális, 12 csatornás (logaritmikus) R.T.G. korrelátor is, ami a fotoelektronsokszorozó jeléből közvetlenül számolta az intenzitás autokorrelációs

függvényeket ($g_2(\tau)$) és azt továbbította a mérést vezérlő gyári programnak. A megfigyelés szöge 90° , az alkalmazott rés $50\text{ }\mu\text{m}$ -es átmérőjű, a tipikus g_2 -érték 1,6 körüli volt. A korrelációs függvényből a részecskék diffúziós együtthatójának eloszlását, az átlagos részecskeméretet és a méreteloszlást határozza meg a program a Stokes-Einstein-egyenlet alapján, ún. kummulatív módszerrel végezve az analízist. A mintákat termosztált, pormentesített vízfürdőben vizsgáltam.

3.3.3. Áramlási potenciál vizsgálatok

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

3.3.4. Röntgendiffrakció

Az előállított titán-dioxid minták polimorf módosulatainak azonosításához, ill. kristályossági fokuk, továbbá a titán-dioxid tartalmú nanokompozit minták bázislap távolságának megállapításához, az előállított kettős hidroxidok szerkezeti jellemzéséhez, továbbá a többrétegű filmek felépülésének követéséhez nagyszögű röntgendiffrakciós berendezést (WAXD) alkalmaztam. A porminták méréseit Philips röntgendiffraktométerrel (PW 1830 generátor, PW 1820 goniométer, $\text{CuK}\alpha$ sugárzás: $\lambda = 0,1542\text{ nm}$, 40-50 kV, 30-40 mA) $1\text{--}15^\circ$ (2Θ) szögtartományban, szobahőmérsékleten mértem, majd az elsőrendű Bragg-reflexiókhoz tartozó $2\Theta^\circ$ szögekből meghatároztam az adott agyagásványhoz, ill. mintához rendelhető bázislap távolságokat ($d_L = \lambda/2\sin\Theta$) a PW1877 számítógépes program segítségével. A $20\text{--}40^\circ$ (2Θ) szögtartományban a titán-dioxid kristályfázisaira jellemző legintenzívebb reflexiók találhatók meg, $25,3^\circ$ -nál az anatáz (101), $27,5^\circ$ -nál a rutil (110) és $30,8^\circ$ -nál pedig a brukit (121) fázis jelenléte azonosítható. A Scherrer-egyenlettel (12) az átlagos részecskeátmérő (D) számítható a mintára meghatározott vonalszélesség (β_S) és a

makrokristályos anyagra meghatározott vonalszélesség (β_0 , a műszerre jellemző vonalkiszélesedés) különbségével ($\beta = \beta_s - \beta_0$), a röntgensugárzás hullámhosszának (λ), a részecskealakra jellemző állandónak ($k = 0,9$) és a vizsgált reflexió pozíciójának (Θ) ismeretében:

$$D = k\lambda/\beta \cos\Theta \quad (12)$$

A periodicitások d-értékének meghatározása $1-10^\circ$ (2Θ) szögtartományban $\pm 0,01$ nm, míg $20-40^\circ$ (2Θ) szögtartományban $\pm 0,001$ nm standard deviációval jellemezhető.

3.3.5. Kísszögű röntgenszórás

A kísszögű röntgenszórási kísérleteknél (SAXS) a nagyszögű tartományban elvégzett diffrakciós méréseknél (WAXD) is használt $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1542$ nm) sugárzást kibocsátó röntgenforrást használtam. A primer nyalábot nikkell szűrő közbeiktatásával engedtem be a KCEC/3 típusú kompakt Kratky kamerába, melyben a sugárnyaláb szélessége 20 mm, míg vastagsága 80 μm volt. A méréseket minden esetben, vákuumban hajtottam végre, mintatartóként 0,5 mm vastagságú sárgaréz lemezt használtam. A szórt röntgen sugárzás intenzitását MBraun PSD 50M típusú, 1024 csatornás, gáztöltésű, helyérzékeny röntgensugár detektorral mértem a $2\Theta = 0,05-7^\circ$ szögtartományban. A detektor öblítését 1ml/perc konstans áramlási sebesség alkalmazása mellett, 10% metán és 90% argon gáz keverékkel végeztem. A röntgensugárzás abszolút intenzitását az ún. mozgó rés módszerével határoztam meg. A Kratky kamerával mért szórásgörbék ábrázolását megelőzően, a kapott intenzitás értékeket korrigáltam az ún. háttér intenzitásokkal, valamint elvégeztem az adatok normálását. A számolásokra vonatkozó további elméleti megfontolások és formulák a felsorolt publikációkban megtalálhatók [155-157].

3.3.6. Nítrógén adszorpciós vizsgálatok

A minták fajlagos felületének meghatározását a Micromeritics cég Gemini 2375 típusú automata gázadszorpciós készülékével végeztem. A mintákat a mérőcsőben $100-120^\circ\text{C}$ -on, 10^{-2} Torr vákuumban néhány órán át előkezeltam. A nítrógén adszorpciós és deszorpciós izotermákat a cseppfolyós nítrógén (77 K) hőmérsékletén határoztam meg. Az adszorpciós izotermák megfelelő pontjaiból számította a program a BET-felületet (a_{BET}^s).

3.3.7. Sűrűség meghatározás

A szilárd minták sűrűségének meghatározását Micromeritics Multivolume Pycnometer 1305 típusú szilárd fázisú hélium piknométerrel határoztuk meg. A mérések megkezdése előtt a mintákat 50 °C-on kiszárítottuk. A sűrűség meghatározások első lépéseként az üres mintatartó térfogatát mértük hélium gáz segítségével, amelyet a mintatartóba helyezett standard (fém) golyó által be nem töltött térfogat, majd a minta által be nem töltött térfogat mérése követett. A kapott mérési eredményekből, ill. a minta pontos bemérési tömegének ismeretében, annak sűrűsége számolható.

3.3.8. Atomerő mikroszkópia (AFM)

Az előállított filmek morfológiai vizsgálatát atomerő mikroszkópia (AFM) segítségével végeztük. A képeket a Digital Instruments (USA) cég által gyártott Nanoscope III típusú készüléssel készítettük, mely pásztázó képessége 12,5 μm az x és y , és 3 μm a z irányokban. A mérések során tapogató módszernél használt tű (Veeco Nanoprobe Tips RTESP típusú, 125 μm hosszú, 300 kHz) szilíciumból készült.

3.3.9. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a 100 kV-os gyorsítófeszültségű CM-10 Philips típusú elektronmikroszkóppal végeztem az SZTE Orvostudományi Kar, Anatómia és Patológiai Tanszék Elektronmikroszkópos Laboratóriumában. A mintákat ioncserélt vízben diszpergáltam és ezekből cseppentettem a *Formvar* réteggel bevont, 2 mm átmérőjű mintatartóra. A mikroszkóp maximális felbontása kb. 0,2 nm.

3.3.10. Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM)

A pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) vizsgálatokat az SZTE TTK Elektronmikroszkóp Laboratóriumában végeztük. A készülék Hitachi S-4700 típusú téremissziós pásztázó elektronmikroszkóp, mely az alkalmazott mérési módszertől függően (15 kV gyorsítófeszültség mellett) 1,2-1,5 nm felbontásra képes, maximális nagyítása 500000 - szeres.

3.3.11. Termoanalitikai vizsgálatok

A réteges kettős hidroxidok termoanalitikai méréseit Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e típusú készülékkel végeztem. Az 5-10 mg mennyiségű mintákat 40 µl térfogatú alumínium-oxid tégelybe mértem, melyeket azután szintén 25-1000 °C hőmérséklet tartományban, 5 °C/perc lineáris fűtési sebesség alkalmazása mellett vizsgáltam. A mérési eredmények kiértékelését a Mettler Toledo STAR^e v8.10 mérésvezérlő és értékelő számítógépes programmal végeztem.

3.3.12. Titán(IV) elemanalízis

A titán-dioxid tartalmú nanokompozit minták meghatározott mennyiségét nikkel tégelybe helyeztem, majd hozzámértem a számított mennyiségű szilárd nátrium-hidroxidot. Az edényt lefedve gázlángon megömlesztettem a keveréket, és addig folytattam a melegítést, amíg az ömledékből nem tapasztaltam további pezsgést. A reakció teljes lejátszódása után (1-2 perc) a tégelyt lehűtöttem, mely hatására a benne lévő folyadék állapotú termék megszilárdult. A kapott szilárd termék teljes mennyiségét ioncserélt vízzel 100 ml térfogatú mérőlombikokba mostam át. Az így kapott opalizáló, csapadékos oldathoz 5 ml koncentrált kénsavat adagoltam, mely hatására az oldat kitisztult, ezek után a lombikot jelre állítottam. A kapott törzsoldatok összes oldott anyag tartalma kb. 2 g volt, míg az elméletileg számolt Ti(IV) koncentráció kb. 50 ppm volt.

Az előbbieken készített törzsoldatok pontos Ti(IV) tartalmát Jobin-Yvon 24 típusú, szekvenciális ICP-OES készülékkel mértük. A mintabeviteli rendszerben Gibson-Millipuls 3 perisztaltikus pumpát, valamint Teflon V-Groove porlasztót használtunk. A készülék Scott típusú kétutas ködkamrával rendelkezett. A pontos Ti(IV) koncentrációkat a megfelelő elemzővonalak ($\lambda = 337,28$ nm) alapján, külső kalibráció segítségével, továbbá kétoldali háttér korrekció alkalmazásával határoztuk meg. A külső kalibráció során vizes közegű standard oldatsorozatot használtunk, melyet a kereskedelmi forgalomban kapható, 1,000 g/l koncentrációjú kalibráló oldatból, nagytisztaságú ioncserélt vízzel történő hígításokkal állítottunk elő.

3.3.13. Zavarosság-mérés

A fotokatalitikus lebontásoknál használt szuszpenziók zavarosságát, azaz turbiditását (τ) Hanna Instruments LP-2000 típusú mikroprocesszoros, asztali zavarosság-mérővel határoztam meg. A készülékkel végrehajtott mérések megfelelnek az ISO 7027 számú nemzetközi szabványnak. Az említett szabvány szerint a zavarosság mértékegysége az FTU (Formazine Turbidity Unit, vagy formazin zavarossági egység), amely megegyezik az NTU (Nephelometric Turbidity Unit, azaz nefelometriás zavarossági egység) egységgel. A szabvány szerint 1 FTU/NTU megfelel egy liter folyadék közegben diszpergált 0,13 mg speciális minőségű (közel monodiszperz) kolloid szilícium-dioxid által szolgáltatott zavarossággal. A mérés lényege, hogy a műszer infravörös sugarat (nagy intenzitású IR-LED-et használva, $\lambda_{\max} = 890$ nm) bocsát át a mérőcellán és a szenzor, amely a beeső nyalábra merőlegesen helyezkedik el, méri a folyadék közegben diszpergált részecskék által szórt fény mennyiségét és a beépített mikroprocesszor segítségével, a két pontos kalibráció alapján átkonvertálja FTU egységbe. A $\lambda_{\max} = 890$ nm hullámhossz alkalmazása azért előnyös, mert a színes mintákból származó, esetleges interferenciát ily módon minimálisra tudjuk csökkenteni.

3.3.14. A pH-stat mérés-technika alkalmazása a protontermelés nagy pontosságú meghatározására

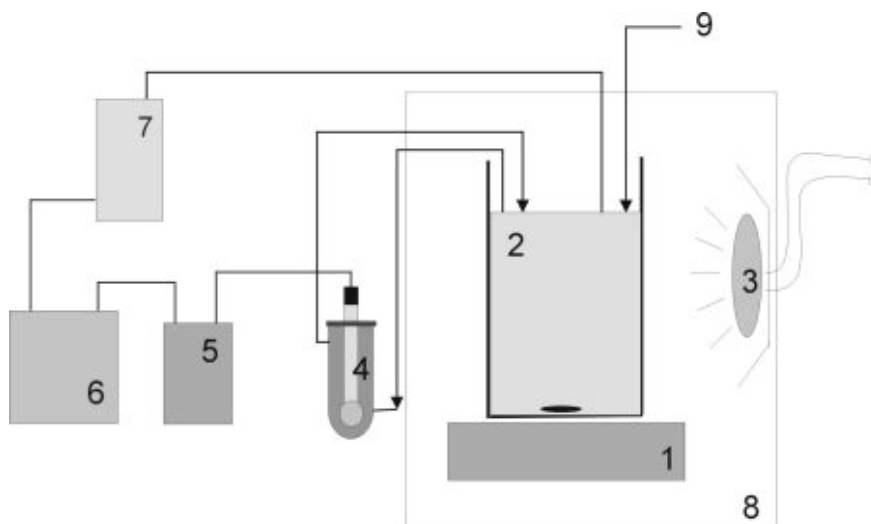
A fotokatalitikus kísérletek másik részénél diklór-ecetsav bomlását követtem az ún. pH-stat technikával, mely során a megvilágított szuszpenzió kémhatását állandó jelleggel követtem Radelkis OP-0808P típusú kombinált pH-elektrodot alkalmazva. A mérés elve az volt, hogy a diklór-ecetsav UV-fény és fotokatalizátor együttes jelenléte miatt bekövetkező bomlása során proton termelődik, amely hatásra a szuszpenzió kezdeti pH-értéke folyamatosan csökken. A szuszpenzió pH-értékének állandó értéken tartása végett számítógépes program által vezérelt automata büréta (Methrom 765 Dosimat), előzetesen meghatározott koncentrációjú kálium-hidroxid oldat részleteket adagolt a szuszpenzióhoz. A precíz pH mérés és a pontos proton/hidroxid-ion koncentráció számítás alapja a fent említett elektrodot és a titráló szer (kálium-hidroxid oldat) kalibrációja. Ennek megfelelően a kísérletek első lépésben három ismert pH-értékű puffer oldattal kalibráljuk az elektrodot, és a kapott pH-elektrodpotenciál összefüggést használjuk a mindenkor pH számításra. Ezután ismert

menyiségű erős savat titrálunk erős lúggal, az eredmény kiértékelésével jutunk az analitikai protonkoncentráció és az aktuálisan mért pH közötti összefüggéshez, amely az adott elektrokémiai cella kalibrációja az aktuális kísérleti körülmények között. Ezt az összefüggést felhasználva számítható a pH-stat folyamatban szükséges adagolandó lúg anyagmennyisége a kívánt pH érték eléréséhez, ill. fenntartásához. A fent vázolt kalibrálási eljárást minden megvilágítási kísérlet előtt elvégeztem. A megvilágítási kísérletek során állandó ionerősséget biztosítottam 10 mmol/l kálium-nitrát alkalmazásával, ill. a reakció edényt ($V = 200\text{ ml}$) mindvégig állandó hőmérsékleten ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) tartottam.

3.3.15. Fotoreaktorok

3.3.15.a A diklór-ecetsav lebontásához használt fotoreaktor felépítése

A diklór-ecetsav lebontási kísérleteinél alkalmazott rendszer sematikus rajzát az **5. ábrán** mutatom be.



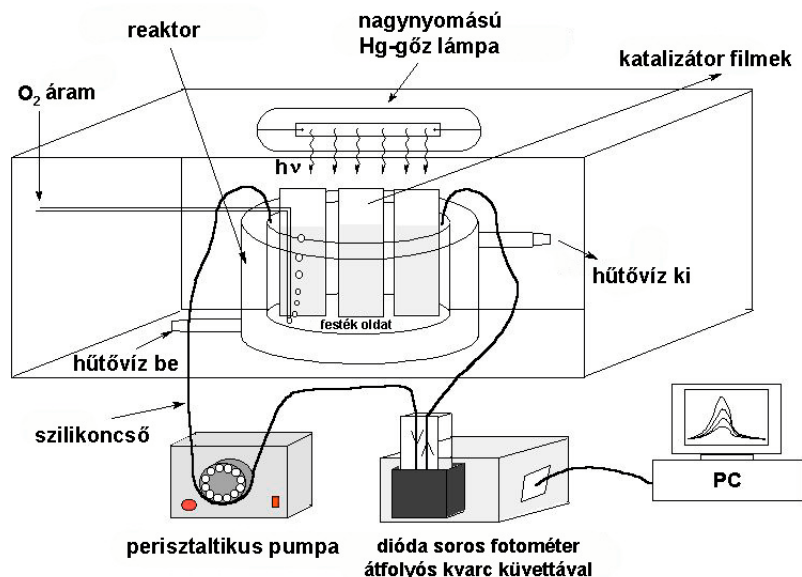
5. ábra A diklór-ecetsav fotokatalitikus lebontási kísérleteinél alkalmazott rendszer

A pyrex üvegből készült, duplafalú reaktort, valamint a modellvegyületet és az adott katalizátor anyagot is tartalmazó szuszpenziót (2) a 400 W-os higanygőz lámpával (3) felszerelt fénykamrába helyeztem (8). A szuszpenzió keverését mágneses keverő végezte (1). A szuszpenzió kis részletét perisztaltikus pumpa (nincs feltüntetve) segítségével kiveztem a kombinált pH-elektróddal felszerelt külső mérőcellába (4), majd visszajuttattam a reaktortérbe állandó jelleggel. A megvilágítások során a szuszpenzióba 1 ml/perc áramlási sebességgel levegőt áramoltattam (9). A pH-elektróddal mért jelet A/D konverter (5) segítségével,

számítógépbe (6) vittem, amely azután a vezérlő program segítségével az automata bűrettát (7) szabályozta.

3.3.15.b A vékonyrétegek minősítésénél használt fotoreaktor felépítése

A festékanyagok lebontását a **6. ábrán** bemutatott elrendezésben végeztem. Fényforrásként, ill. fénykamraként az **5. ábrán**, korábban bemutatott eszközök szolgáltak. A megvilágítás megkezdése előtt 300 ml ismert koncentrációjú festék oldatot töltöttem az állandó hőmérsékleten ($t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) tartott, pyrex üvegből készült, duplafalú reaktorba. Három darab, azonos minőségű, ill. bemerítési ciklusszámú többrétegű katalizátor filmet tartalmazó mikroszkóp lemezt az oldatba merítettem, és a reaktor fedelét lezártam. A filmek katalizátor anyaggal bevont felülete az UV lámpának szemben helyezkedtek el. A kísérletek során az oldatba 1 ml/perc áramlási sebességgel levegőt áramoltattam. Az oldat kis részletét, állandó jelleggel perisztaltikus pumpa segítségével kivezettem a reaktorból, majd átfolyós küvettán átvezetve visszajuttattam a reaktortérbe. Ezzel a módszerrel lehetővé vált, hogy az oldat fényelnyelését folyamatosan regisztráljam. A lámpa bekapcsolását, ill. a kísérlet megindítását megelőzően sötétben, egy óra hosszat tartó adszorpciós időt biztosítottam a filmek anyaga és a festék molekulák között kialakuló adszorpciós egyensúly elérésére.



6. ábra A többrétegű vékonyrétegekkel történő festéklebontások során használt kísérleti elrendezés sematikus rajza

4. Eredmények és értékelésük

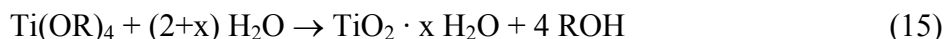
4.1. TiO₂ részecskék és TiO₂/montmorillonit kompozitok előállítása és minősítése

4.1.1. A szol-gél módszerrel előállított TiO₂ szerkezet vizsgálata különböző módszerekkel

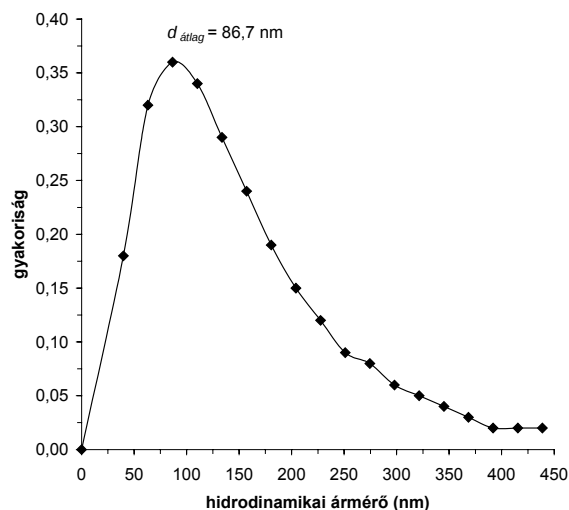
A szol-gél titán-dioxid előállítását korábban, a 3.2.1. pontban leírtak szerint hajtottam végre. Az előállítási folyamat során a következő jelenségeket tapasztaltam. Számított mennyiségű ioncserélt vízbe intenzív keverés mellett csepegtettem be a titán(IV)-izopropoxid/2-propanol elegyet, melynek hatására előbb lemezes szerkezetű, durva csapadék vált ki, majd a keverést és a szerves elegy további adagolását követően tejszerű, fehér diszperziót kaptam. A folyamat során feltételezhetően a következő főbb folyamatok játszódnak le [16], hidrolízis (13) és kondenzáció (14):



A lejátszódó folyamatok az alábbi általános egyenlettel írhatók le pontosabban:

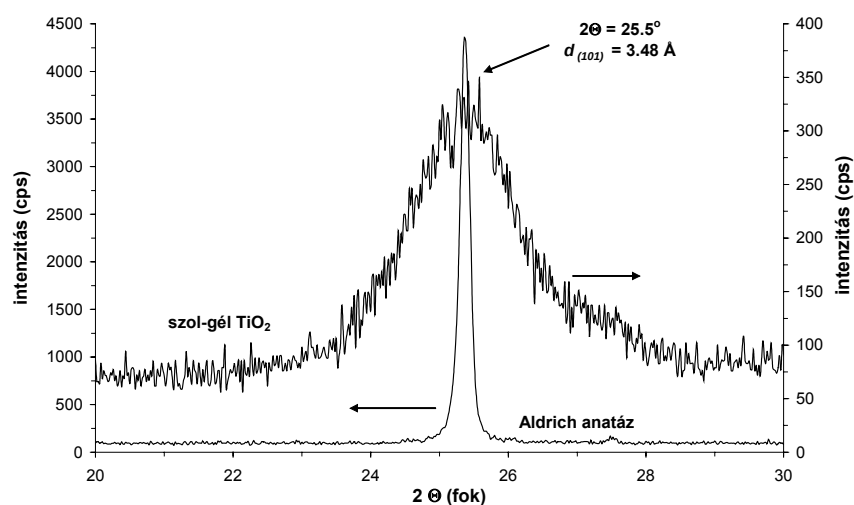


Az előállítási folyamat következő lépésében tömény sósav számított mennyiségét adagoltam a diszperzióba, és az erőteljesen kevertetett rendszert 50 °C-ra melegítettem, majd ezen a hőmérsékleten tartottam 16 órán át. Ez utóbbi, az irodalomban hidrotermális kezelésnek [21] nevezett folyamat során a diszperzió kitisztult, szol állapotú lett. A jelenség magyarázata, hogy az (13)-(15) egyenletekkel leírt reakciókban keletkező TiO₂ · x H₂O hidrogél részecskéi dezaggregálódnak az erősen savas (pH = 0,9 – 1) körülmények között, és e peptizációs folyamat során csökken a részecskék, ill. az aggregátumok mérete, ennek eredménye, hogy a diszperzió kitisztul és szol állapotú lesz. A kapott szol részecskeméret eloszlását dinamikus fényszórás mérési vizsgálatokkal (DLS) határoztam meg. A **7. ábrán** látható eloszlási függvény az eredetileg (pH = 1) erősen savas állapotú titán-dioxid szol 0,1 M HCl-oldattal 50-szeres hígítottjára vonatkozik. Megfigyelhető, hogy a részecskék átlagos hidrodinamikai átmérője az 70-120 nm-es mérettartományba esik. Fontos megjegyezni, hogy a dinamikus fényszórás mérésekkel a szekunder részecskék, azaz a részecske aggregátumok méreteloszlása határozható meg. A primer részecskék méretét indirekt úton, független mérési módszer alkalmazásával határoztam meg.



7. ábra A szol-gél módszerrel előállított titán-dioxid szol 0,1 M HCl-oldattal, 50-szeres hígítással kapott minta DLS mérésének eredménye

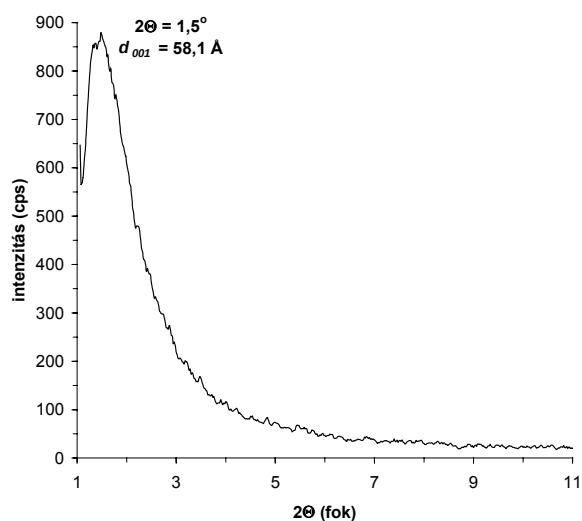
A hidrotermális eljárással készített szol 50 °C-on történő beszárításával nyert por állapotú titán-dioxid minta (továbbiakban szol-gél TiO_2) röntgendiffrakciós vizsgálata elsősorban arra adott felvilágosítást, hogy a szintézis során a titán-dioxid mely kristály módosulata keletkezett. Az irodalomban fellelhető, miszerint bizonyos fotokatalitikus reakciókban az anatáz módosulat rendelkezik nagyobb fotokatalitikus aktivitással [158], összevetve a rutillal, ezért fontos annak az ismerete, hogy az előállítás során mely polimorf módosulat képződik. A szol beszárításával nyert anyagot 20-30° (2Θ) szög tartományban vizsgálva megjelennek a titán-dioxidra jellemző reflexiók (**8. ábra**).



8. ábra Az 50 °C-on szárított szol-gél TiO_2 , és a referencia Aldrich anatáz röntgendiffrakciós felvételei

A reflexió maximuma a referensként használt Aldrich anatáz és a szol-gél TiO_2 esetében azonos pozíciónál jelenik meg, amely alapján megállapítható, hogy a szintézis során az anatáz módosulat keletkezett. A diffrakciós csúcs félértékszélességből, a Scherrer-egyenlet alapján számított átlagos primer kristallit méret a saját készítésű titán-dioxid esetén 4,7 nm. Az ábrán referenciaként feltüntetett Aldrich gyártmányú, jól kristályosodott anatáz titán-dioxid esetén a Scherrer-egyenlettel számított átlagos részecskeátmérő nagyobb, mint 100 nm. További megállapításként elmondható, hogy $27,5^\circ$ (2Θ) szögnél nem jelentkezik reflexió, ami bizonyítja, hogy a hidrotermális szol-gél szintézis folyamán nem keletkezik rutil polimorf módosulat.

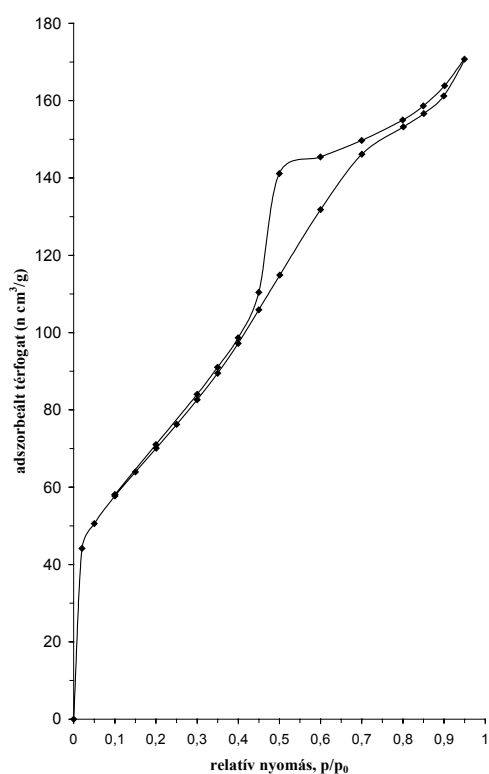
A **9. ábrán** látható, hogy ugyanezen mintát a kisebb szögek tartományában vizsgálva kb. $1,56^\circ$ (2Θ) szögnél egy intenzív reflexió jelenik meg, amely pozíciója alapján a Bragg-egyenlettel számolt d érték 5-6 nm közötti értéknek adódik. Általában a diffraktogramokon megjelenő hasonló jellegű reflexiók szabályos szerkezetre, ill. periodikusan ismétlődő inhomogenitások jelenlétére utalnak. Ebben az esetben ez a mintában jelen lévő, szabályosan ismétlődő titán-dioxid „falak” jelenlétének tudható be. Ez alapján megállapítható, hogy a szárított szol-gél TiO_2 pórusos jelleget mutat.



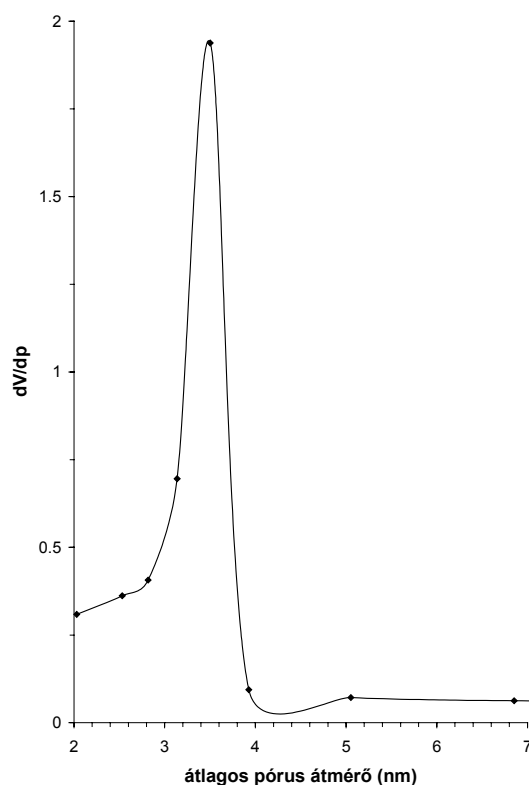
9. ábra A beszárított szol-gél TiO_2 kisebb szögek tartományában felvett röntgendiffraktogramja

A beszárított szol-gél TiO_2 alacsony hőmérsékleten végzett nitrogén adszorpciós izotermáját a **10. ábrán** mutatom be, mely a Brunauer és mtsai [159] szerinti izotermaosztályozás szerint a kapilláris kondenzációt mutató, IV. típusba sorolható. E típus fő jellemzői, hogy a nagyobb relatív nyomás értékek tartományában az adszorpciós ág az

ordináta felé hajlik továbbá, hogy a deszorpció ág a közepes, ill. a nagyobb nyomástartományban az adszorpció ág felett fut. Ez utóbbi jelenséget adszorpció hiszterézisnek nevezzük, amely olyan adszorbensek gáz, ill. gőz adszorpciójakor figyelhető meg, amelyek összefüggő pórusrendszert tartalmaznak, és a mintában levő pórusok átlagos átmérője néhány nm és néhány tíz nm között változik. A **10. ábrán** bemutatott izotermán az adszorpció hiszterézis hurok alakja alapján elmondható, hogy a pórusok átlag mérete viszonylag szűk méreteloszlással jellemezhető, amelyet jól szemléltet a **11. ábrán** bemutatott pórusméret eloszlás függvény. Ezt az izoterma felvételét követően a deszorpció ág megfelelő tartományba eső szakaszából a Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel határoztam meg [160]. Látható, hogy a minta aggregátumokban jelenlevő pórusok átlagos átmérője a 3,5 nm-nek adódik. Szintén a deszorpció ág alapján meghatároztam a minta fajlagos felületének nagyságát a BET módszert alkalmazva, mely $a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 260 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódott.



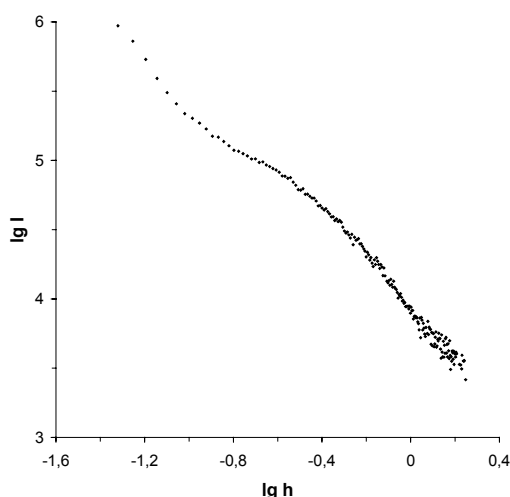
10. ábra A szol-gél TiO_2 nitrogén adszorpció izotermája



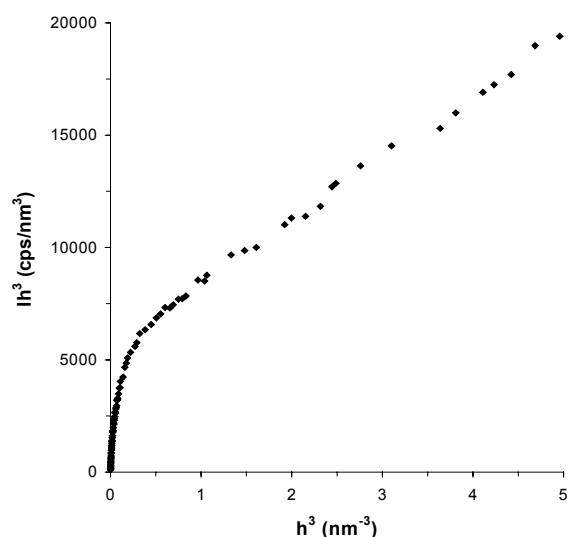
11. ábra A szol-gél TiO_2 pórusméret eloszlás diagramja

A nagyszögű röntgendiffrakciós technikával (WAXD) gyakorlati okok miatt nem tudjuk a mintákat $2\Theta < 1^\circ$ diffrakciós szög alatt minősíteni. A koloid rendszerek, ill. a koloid

mérettartományba eső szerkezeti inhomogenitások vizsgálatának megfelelő módszere az ún. kisszögű röntgenszórás. A **12. ábrán** az 50 °C-on szárított szol-gél TiO₂ szórásgörbéjét mutatom be. A szórásgörbe számítására, valamint az abból származó egyéb eredmények számolásának elméleti hátterére és folyamatára vonatkozó megfontolásokat a [155-157] hivatkozásokban találhatjuk. A **12. ábrán** bemutatott szórásgörbe középső, lineáris szakaszára illesztett egyenes meredeksége alapján a számított tömegfraktál (D_m) értéke 2,17, amely szintén a minta pórusos jellegét bizonyítja. A tömegfraktál értéke 1 és 3 közötti értéket vehet fel, ahol a $D_m = 3$ a teljesen tömör, míg a $D_m = 1$ a gyakorlatilag a pórusokból álló mintát jellemezné.



12. ábra A szol-gél TiO₂ kisszögű röntgenszórás függvénye



13. ábra A szol-gél TiO₂ kisszögű röntgenszórás függvénye Porod reprezentációban

A **13. ábrán** bemutatott görbe a mintára vonatkozó szórásgörbe Porod-féle reprezentációja. Ezen ábrázolásmód alapján a görbe kifutó szakaszára illesztett egyenes tengelymetszete az ún. Porod-konstans (K_p), amely felhasználásával a minta fajlagos felülete (a^S) számolható. Ebben az esetben a számolt fajlagos felület, $a^S = 175 \text{ m}^2/\text{g}$ -nak adódott.

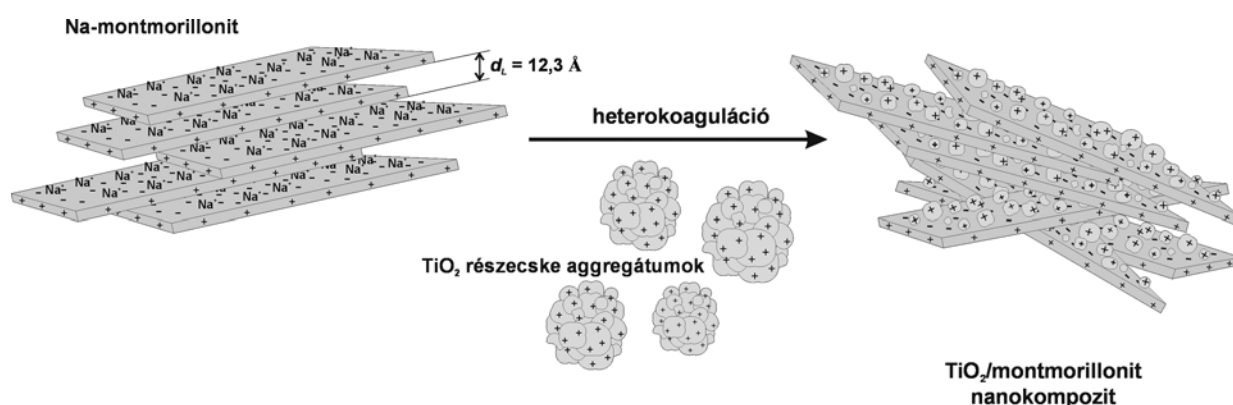
Az eddig bemutatott eredmények alapján összegzésként az alábbi megállapítások tehetők. A hidrotermális szol-gél módszerrel készített titán-dioxid mintában a primer

részecskék átlagos mérete 4-5 nm, míg a szol állapotban meghatározott szekunder részecskékre, azaz részecske aggregátumokra vonatkozó méreteloszlás függvény maximuma a 70-120 nm-es mérettartományba esett. A szol bizonyos részletének 50 °C-on történő beszárításával nyert termék a titán-dioxid polimorf módosulatai közül csak az anatáz formát tartalmazta, amelyet röntgendiffrakciós vizsgálattal bizonyítottam. A kapott szilárd minta pórusos jellegű, melyet független mérések alapján, mind a röntgendiffrakciós, a kisszögű röntgenszórási, továbbá a nitrogén adszorpciós vizsgálatok is bizonyítottak.

4.1.2. A heterokoagulációs módszerrel előállított TiO_2 tartalmú nanokompozitok szerkezet-vizsgálatai

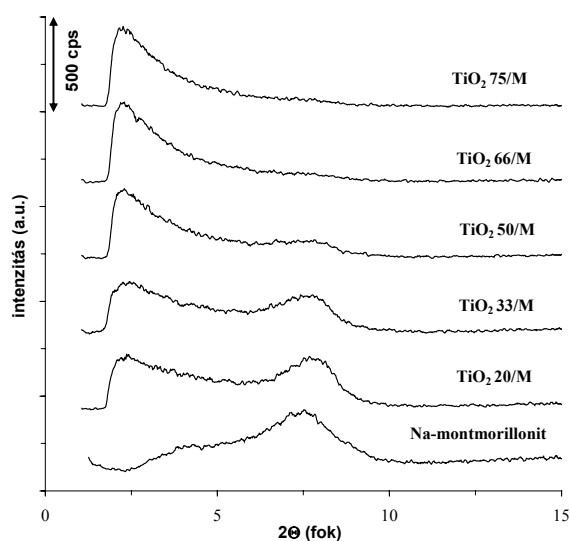
A 3.2.2. alfejezetben ismertetett heterokoagulációs kompozit képzés során a következő jelenségeket tapasztaltam. A titán-dioxid szol megfelelő mennyiségű részleteinek Na-montmorillonit szuszpenzióba történő beadagolását követően a keverés megszüntetése után a diszperziók éles határfelülettel ülepedtek, mind a $\text{pH} = 1$, mind a $\text{pH} = 4$ titán-dioxid szol felhasználása esetén. A heterokoagulációs eljárás során bekövetkező folyamatok jellemzésére az áramlási potenciál mérésén alapuló, titrálásszerű meghatározást alkalmaztam. A kísérletekben 10-10 ml 0,01 %-os és 0,05 %-os Na-montmorillonit szuszpenziókhoz adagoltam kis részletekben a 0,1 %-os ($\text{pH} = 4,0$) titán-dioxid szolt. A montmorillonit szuszpenzióban a lamellák negatív töltésűek, amely töltést az adagolt titán-dioxid részecskék pozitív töltése fokozatosan leárnyékol és áttölt. A töltésemleges állapotban ($\xi = 0$ mV) kialakult szerkezet a legkevésbé hidrofíli, ekkor a szuszpenzió igen gyorsan ülepszik. A titrálási görbe tengelymetszetéből meghatározható, hogy milyen montmorillonit : titán-dioxid tömegaránynál következik be a töltésemleges állapot, ez a 0,05 %-os montmorillonit-suszpenzió esetében 1:3 tömegarány volt (75 m% TiO_2 -tartalom). A hígabb szuszpenzió esetében nagyobb relatív TiO_2 mennyiség adagolásához volt szükség elérendő a töltés semleges állapotot (1:5 tömegarány). Valószínűleg ennek oka, hogy a kisebb töménységű montmorillonit szuszpenzióban az agyagásvány lamelláinak peptizáltsági foka nagyobb, ami azt jelenti, hogy a lamella kötegek szétesnek egyedi egységekké (ún. exfoliált állapot) és emiatt a szuszpenzióban lévő töltéssel rendelkező felületek (t.i. egyedi lamellák) száma relatíve megnő, így több titán-dioxid részecske tudja semlegesíteni a nagyobb mennyiségű negatív töltést. A Na-montmorillonit lamellák igen nagy mennyiségű titán-dioxid részecskét képesek a felületükön elektrosztatikus kölcsönhatások révén rögzíteni.

A heterokoagulációt sematikusan a **14. ábrán** szemléltetem, ahol feltüntettem az eredeti Na-montmorillonitra jellemző bázislap távolság értékét ($d_L = 12,3 \text{ \AA}$), amelyet a $7,2^\circ$ (2Θ) diffrakciós szögnél megjelenő reflexió pozíciója alapján a Bragg-egyenlettel számítottam. Ahogy korábban a titán-dioxid szol dinamikus fényszórásmérési eredményét bemutattam látható volt, hogy a kompozit képzéseknél használt szol szekunder részecskéinek átlagos hidrodinamikai átmérője kb. 90 nm, ill. ennél nagyobb lehet. Ugyanakkor a szol beszárításával kapott termék röntgendiffrakciós vizsgálata alapján a krisztallitok átlagos mérete a megfelelő reflexió félérték szélessége alapján 4-5 nm-nek adódott.



14. ábra A heterokoaguláció folyamata sematikusan

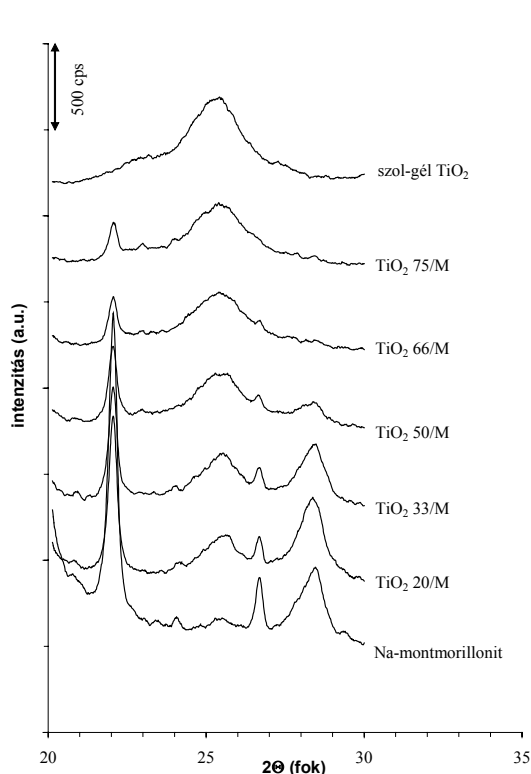
A heterokoaguláció során réteges szerkezetű, kompozit anyagok keletkeztek, melyet a minták kisebb ($2\Theta = 1 - 15^\circ$) szögek tartományában végzett röntgendiffrakciós vizsgálatai igazoltak. A kisebb szögek tartományába eső reflexiók az interkalációs szerkezet kialakulását bizonyítják.



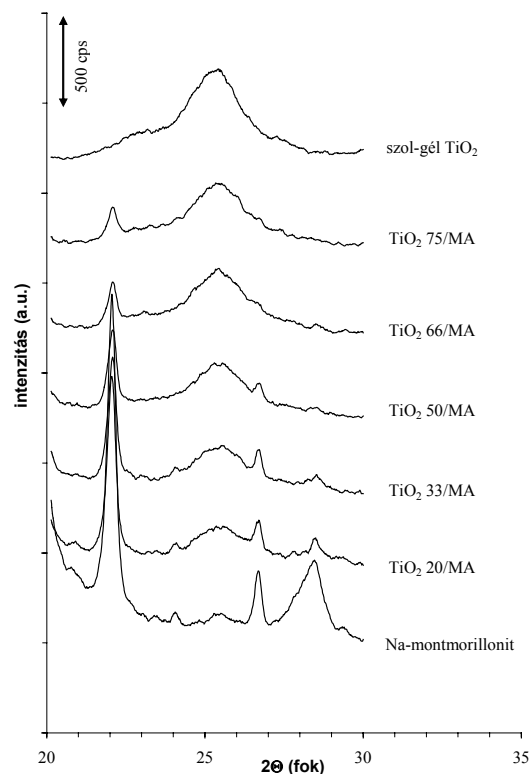
15. ábra A TiO₂ /M sorozat kisebb szögek tartományában felvett diffraktogramjai

A TiO_2 /M sorozat esetén kapott diffraktogramokat összehasonlítva a félvezetőmentes agyagásvánnyal a **15. ábrán** mutatom be. Megfigyelhető, hogy a Na-montmorillonitra jellemző reflexió (mely $7,2^\circ$ (2Θ) szögnél jelentkezik) intenzitása a kompozitokban lévő titán-dioxid mennyiségének növekedésével csökken és látható, hogy az 50 %-ban titán-dioxidot tartalmazó minta esetében már igen kis intenzitású. Ezzel párhuzamosan, kb. $2,4^\circ$ (2Θ) diffrakciós szögnél megjelenik az interkalációs szerkezetre jellemző reflexió, mely a titán-dioxid nanorészecskék interlamelláris térbe történő beépülését mutatja, melynek intenzitása a titán-dioxid tartalommal fokozatosan növekszik. Ezen reflexiók pozíciója alapján a titán-dioxid részecskék, ill. pillérek nagysága átlagosan 2,90 nm, amely a meghatározott bázislap távolság és a montmorillonit agyagásvány TOT (tetraéder-oktaéder-tetraéder) rétegének vastagsága (0,96 nm) alapján számítható ($d_{\text{TiO}_2} = d_L - d_{\text{TOT}}$). A TiO_2 /MA sorozat tagjai esetében az interkalációs szerkezetekre jellemző reflexiók alapján meghatározott pillér magasságok átlagos mérete 2,75 nm [161].

Az „M” sorozatra jellemző röntgendiffrakciós felvételeket a minták 50°C -on történő szárítása után a $20\text{--}30^\circ$ (2Θ) tartományban a **16. ábra** szemlélteti.



16. ábra XRD összefoglaló TiO_2 /M sorozat

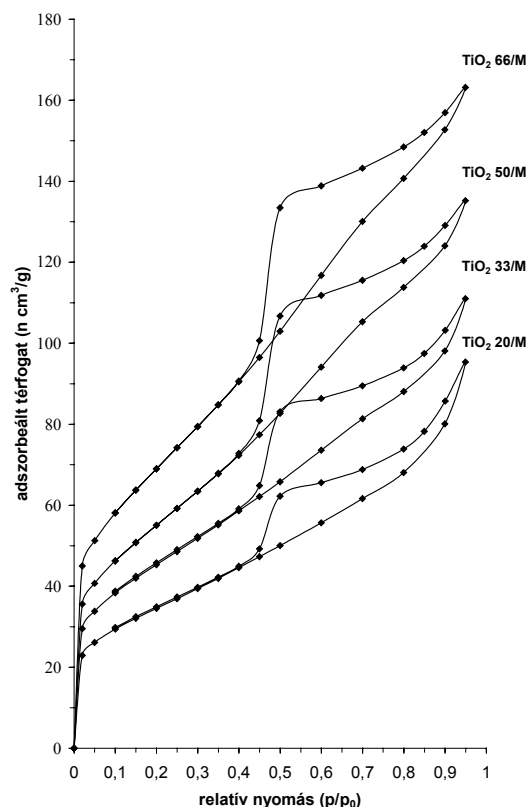


17. ábra XRD összefoglaló TiO_2 /MA sorozat

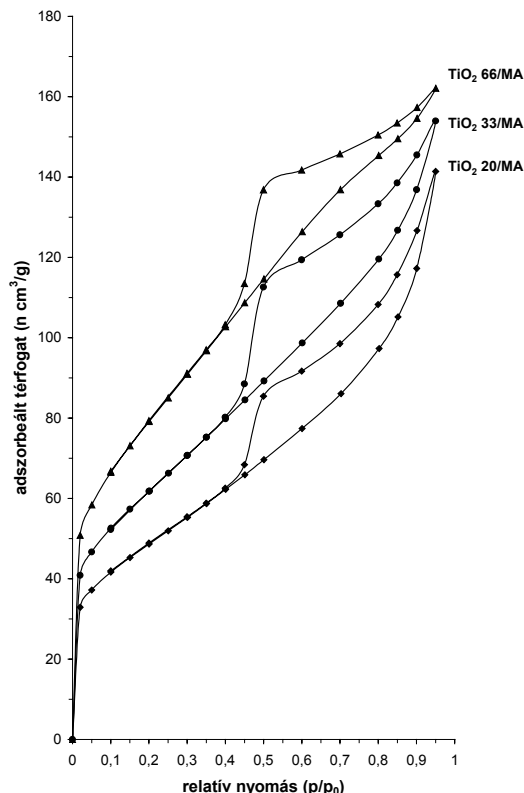
Az ebben a tartományban megjelenő reflexiók a titán-dioxid kristályszerkezetéről hordoznak információt, mivel a $25,3^\circ$ (2Θ) és a $27,5^\circ$ (2Θ) pozícióknál megjelenő reflexiók az anatáz (101) és a rutil (110) fázis jelenlétére vonatkoznak. Az ábrán megfigyelhető, hogy $25,3^\circ$ (2Θ)-nál jelentkező reflexiók intenzitása a minták TiO_2 tartalmával növekedve nő. Ez azt mutatja, hogy a szol készítés során a TiO_2 kristály módosulatai közül csak az anatáz forma keletkezett, mivel a rutilra jellemző reflexió ($27,5^\circ$ (2Θ)) hiányzik. Az anatáz reflexió esetében a szol-gél szintézissel készített mintát figyelembe véve a Bragg-egyenletből számítható d érték, $d_{101} = 3,52 \text{ \AA}$, míg ugyanezen csúcsok félérték szélességeiből a Scherrer-egyenlet alapján számolható átlagos részecske átmérő $3,8\text{-}4,0 \text{ nm}$. A diffraktogramokon látható egyéb reflexiók a hordozóként használt rétegszilikátra ill. kísérő ásványaira jellemző, melyek intenzitása a kompozitok titán-dioxid tartalmának növekedésével csökken. A **17. ábrán** az „MA” sorozat, azaz az erősen savas, $\text{pH}=1$ közegben készített minták 50°C -os szárítása után felvett diffraktogramok láthatók. Ezen minták esetében is hasonló megállapítások tehetők, mint az előző sorozat esetében. Itt is az anatáz kristály módosulat jelenlétét figyelhetjük meg, ill. a növekvő titán-dioxid tartalommal az anatázra jellemző reflexió intenzitása növekszik, amely a heterokoagulációs kompozit képzés eredményességét is tükrözi, továbbá e csúcsok félérték szélességeiből a Scherrer-egyenlet alapján számolható átlagos részecske átmérő $3,6\text{-}4,0 \text{ nm}$. A heterokoagulációs folyamatban keletkezett kompozit anyagok röntgendiffrakciós vizsgálatai alapján elmondható, hogy a lamellák felületein rögzített titán-dioxid részecskék átlagos mérete 4 nm körüli mindkét sorozat esetén, amely azt mutatja, hogy a szolban lévő részecske aggregátumok a heterokoagulációs folyamat során a lamellák elektrosztatikus terének hatására szétesnek és ezzel kialakul a kicsiny titán-dioxid részecskéket és az agyagásvány lamellákat tartalmazó kompozit rendszer, amelyet szintén a **14. ábra** szemléltet.

Az alacsony hőmérsékleten végzett nitrogén adszorpciós mérésekkel a minták fajlagos felületének nagyságát, ill. a pórustérfogat értékeit határoztam meg. Az izotermák számításához a BET-módszert használtam. A jellemző izotermákat a $\text{pH} = 4$ titán-dioxid szollal készített kompozitokra a **18. ábra** tartalmazza, míg a $\text{pH} = 1$ közegben készített TiO_2 /MA sorozat adszorpciós izotermáit a **19. ábrán** mutatom be, melyek jellege hasonló a TiO_2 /M sorozatéhoz. Az izotermák deszorpciós ágából a deBoer féle *t-módszer* alapján külső felületet ($a_{\text{ext}}^{\text{S}}$), mikropórus felületet (a_{mp}^{S}), valamint mikropórus térfogatot (V_{mp}) határoztam meg. A mért, ill. a számolt adatokat az **1. táblázat** tartalmazza. A táblázatban bemutatott adatok alapján megállapítható, hogy a TiO_2 /M sorozat tagjai nem mutatnak jelentős

mikropórusosságot, mindössze a 20 ill. 33 %-ban titán-dioxidot tartalmazó mintáknál jelennek meg mikropórusok.



18. ábra A TiO₂ /M sorozatra vonatkozó nitrogén adszorpciós izotermák



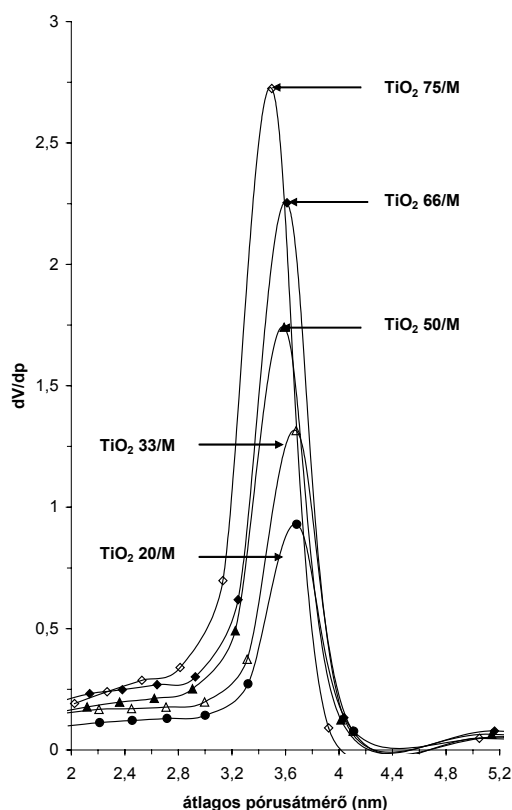
19. ábra A TiO₂ /MA sorozatra vonatkozó nitrogén adszorpciós izotermák

A **18. ábrát** figyelembe véve, az izotermákon lévő hiszterézis arra enged következtetni, hogy a minták mezopórusos szerkezetűek, vagyis a bennük található pórusok mérete az elméleti 2-50 nm pórus átmérő tartományba esik. A TiO₂ /MA sorozat esetén számolt eredményeket szintén az **1. táblázatban** tüntettem fel. Látható, hogy ebben az esetben több minta mutat mikropórusos szerkezetet. Az agyagásvány, mint hordozó pH = 1-en végbemenő változásai kihatnak arra, hogy a kompozitok mikropórusos szerkezetűvé válnak a szintézis során.

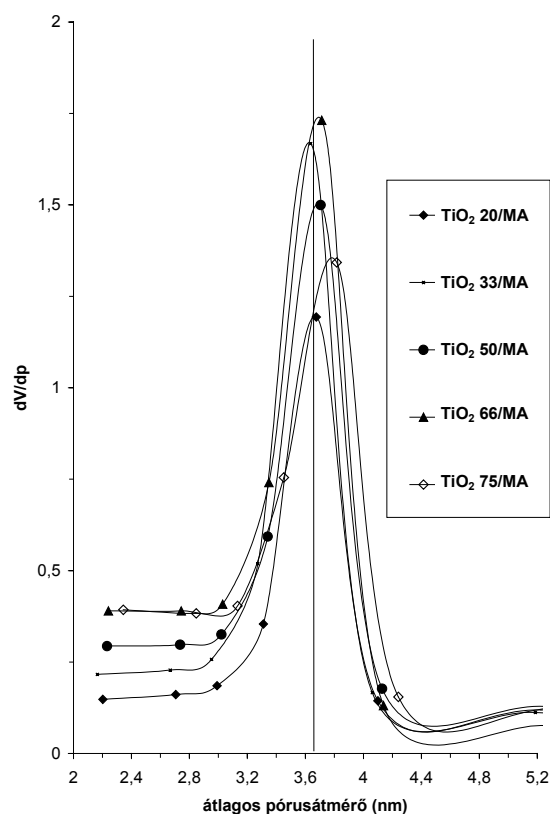
Az izotermák deszorpciós ágainak megfelelő tartományába eső szakaszából a korábban is említett Barrett-Joyner-Halenda (BJH) módszerrel pórusméret eloszlást határoztam meg. A TiO₂ /M sorozat esetében a kompozitok titán-dioxid tartalmának növekedésével, a kisebb jellemző átlag pórusméret (átmérő) felé tolódik az eloszlásgörbe maximuma, melyet a **20. ábra** szemléltet. A TiO₂ /MA sorozat esetében a pórusméret

eloszlásának maximuma egy adott érték (3,5-3,8 nm) körül ingadozott, ez látható a **21. ábrán**. Mindkét sorozat esetében a legjellemzőbb pórus átmérők a 3-4 nm-es tartományba estek.

Az eredeti, hordozóként használt rétegszilikát meghatározott fajlagos felülete kb. 28 m²/g, amely a minták titán-dioxid tartalmának növekedésével erőteljesen nő (**1. táblázat**), mivel a részecskék beépülnek a lamellák közé. Látható ugyanakkor, hogy a szol-gél módszerrel készített, tiszta titán-dioxid igen nagy fajlagos felülettel ($a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 260 \text{ m}^2/\text{g}$) rendelkezik.



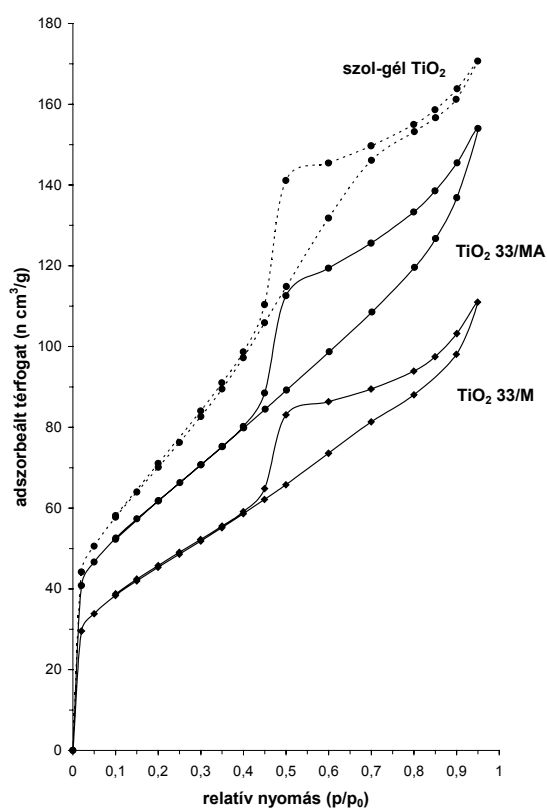
20. ábra A TiO₂ /M minták pórusméret eloszlás diagramjai



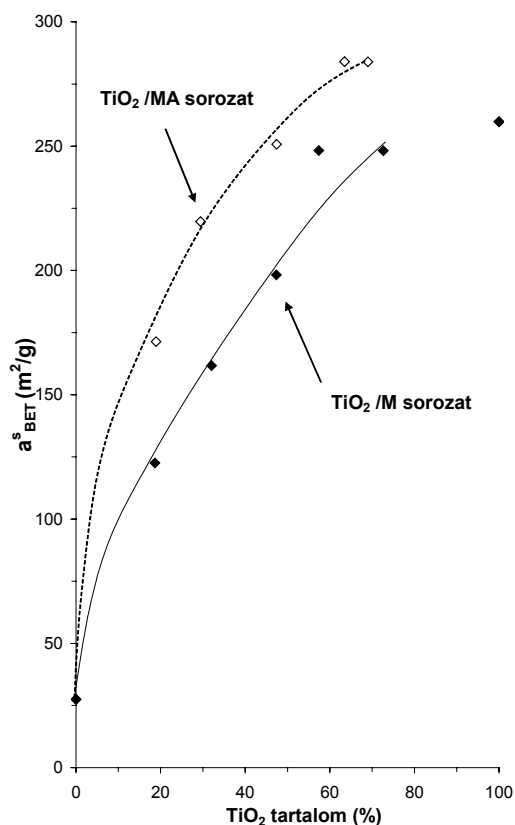
21. ábra A TiO₂ /MA minták pórusméret eloszlás diagramjai

A kompozitok esetében meghatározható nagy fajlagos felület értékek feltételezésem szerint két hatás együttes eredményeként alakul ki. Egyfelől a rétegszilikát lamelláinak pillérezésével nagyobb belső felülettel rendelkező réteges szerkezetű kompozit anyag állítható elő, továbbá a lamella közti térben jelenlévő pórusos titán-dioxid eredményezi a növekedett fajlagos felületet. Fontos megállapítás, hogy az erősen savas közegben készített minták esetében, minden kompozit összetételnél magasabb fajlagos felület értékeket kaptam, mint az enyhén savas közegben készített minták esetében (lásd. **1. táblázat**). Ez a fajlagos felület növekedés, korábbi eredményekre és tapasztalatokra alapozva annak tulajdonítható, hogy a

hordozóként használt rétegszilikát szerkezete az erősen savas közegben átalakul az alumínium-ionok kioldódása miatt a kristályrácsból, melynek következtében a hordozó fajlagos felülete növekszik. Mivel az erősen savas közeg a titán-dioxid részecskékre nincs hatással, figyelembe véve, hogy maga a részecskék szintézise extrém savas ($\text{pH} < 1$) körülmények között zajlik le, bizonyítható, hogy a fajlagos felület értékekben bekövetkező növekedés az agyagásvány szerkezetében lejátszódó felület és porozitás növekedés eredménye [162, 163]. A **22. ábrán** a 33%-ban TiO_2 -ot tartalmazó minták (savas és enyhén savas körülmények között előállított) és a szol-gél TiO_2 adszorpciós izotermáját tüntettem fel. Látható, hogy mindhárom izoterma a Brunauer és mtsai szerinti besorolás alapján a IV. típusba tartozik, amely pórusos adszorbensekre jellemző. A TiO_2 33/MA minta esetében a hiszterézis hurok nagysága nagyobb, mint a TiO_2 33/M minta esetében, amely nagyobb porozitásra utal. Ez utóbbi megállapítás általános érvényű és erősíti az a tény is, hogy a $\text{pH} = 1$ közegben előállított kompozitok által adszorbeált maximális térfogat ($V_{\text{max}}^{\text{S}}$) szisztematikusan nagyobb, mint a $\text{pH} = 4$ közegben előállított mintáké (**1. táblázat**).



22. ábra A 33 % titán-dioxidot tartalmazó kompozitok és a szol-gél TiO_2 nitrogén adszorpciós izotermái



23. ábra A $\text{pH} = 1$ és $\text{pH} = 4$ közegben készített kompozitok fajlagos felület értékeinek összefoglalása

A **23. ábrán** a kétféle módszerrel előállított nanokompozit minták, valamint a tiszta hordozó és a szol-gél titán-dioxid fajlagos felület adatait tüntettem fel. Jól látható a korábban már említett fajlagos felület növekedés, mind a TiO_2 tartalom növekedésével, mind az erősen savas közeg hatására. A 66%-ban és a 75 %-ban TiO_2 -ot tartalmazó minták esetében közel azonos fajlagos felület nagyságot (TiO_2 66 és 75/M esetén $248 \text{ m}^2/\text{g}$, míg TiO_2 66 és 75/MA esetében $284 \text{ m}^2/\text{g}$) határoztam meg mindkét sorozat esetében.

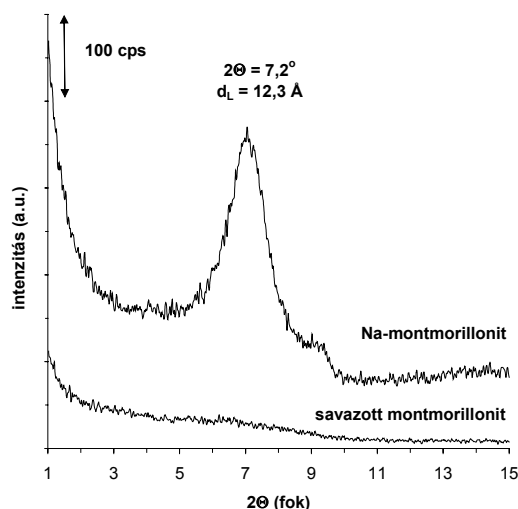
1. táblázat A TiO_2 /M és TiO_2 /MA sorozat nitrogén adszorpciós mérések alapján meghatározott szerkezeti jellemzői

minta	$^{(1)}a_{\text{BET}}^S, \text{ m}^2/\text{g}$	$^{(2)}a_{\text{ext}}^S, \text{ m}^2/\text{g}$	$^{(2)}a_{\text{mp}}^S, \text{ m}^2/\text{g}$	$^{(2)}V_{\text{mp}}, \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{max}}^S, \text{ n cm}^3/\text{g}$ (STP)
Na-montmorillonit	28	24	3,7	0,0016	70,3
Savazott mont.	47	41	6,3	0,0030	59,5
TiO_2 20/M	123	115	7,5	0,0032	95,4
TiO_2 33/M	162	156	5,4	0,0019	111,0
TiO_2 50/M	198	-	-	-	135,2
TiO_2 66/M	248	-	-	-	163,2
TiO_2 75/M	248	-	-	-	164,4
TiO_2 20/MA	171	157	14,2	0,0065	141,4
TiO_2 33/MA	219	208	11,2	0,0045	153,9
TiO_2 50/MA	251	241	10,2	0,0040	166,3
TiO_2 66/MA	284	-	-	-	162,1
TiO_2 75/MA	284	259	24,6	0,0115	178,1
szol-gél TiO_2	259	-	-	-	170,7

⁽¹⁾ a BET egyenlet felhasználásával számolva

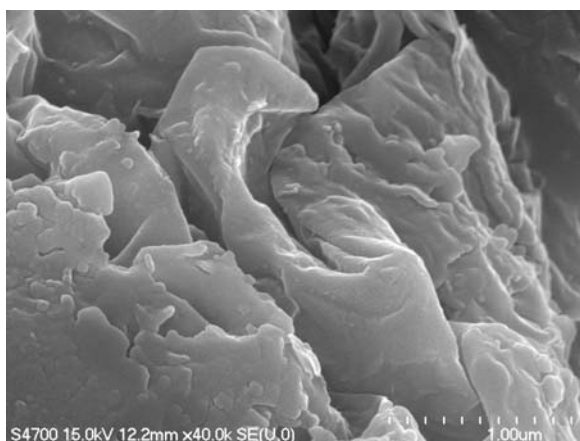
⁽²⁾ a deBoer féle t-módszer alapján meghatározva

Az erősen savas közeg az agyagásvány szerkezetére gyakorolt hatása röntgendiffrakciós vizsgálatokkal is bizonyítható. A **24. ábrán** az eredeti Na-montmorillonit és a 20 órán keresztül $\text{pH} = 1$ közegben szuszpendált, majd 50°C -on beszárított és porított minta (továbbiakban savazott montmorillonit) diffraktogramját mutatja be.

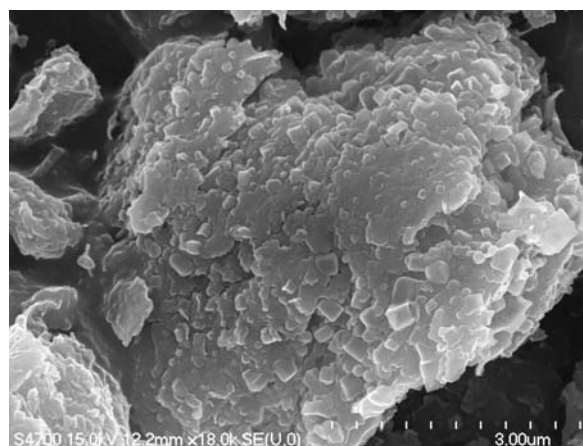


24. ábra Az erősen savas közeg ($\text{pH} = 1$) hatása a Na-montmorillonit szerkezetére

Megfigyelhető, hogy a savazás hatására drasztikus szerkezet változás következik be. Az eredetileg kb. $7,2^\circ$ (2θ) szögnél megjelenő, a Na-montmorillonit bázislap távolságára ($d_L = 1,23 \text{ nm}$) jellemző reflexió eltűnik, ami mutatja, hogy a rendezett, réteges szerkezet teljes mértékben megsemmisül. Ezt a megfigyelést támasztja alá az említett minták pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételei, amelyeket a **25. a** és **b** ábrákon mutatok be. Ez alapján a TiO_2 /MA kompozit sorozat esetében a hordozót montmorillonitnak nevezni nem pontos, hiszen a bemutatott eredmények szerint az agyagásvány szerkezete megváltozik, aminek hatására pórusos szerkezetű szilikát váz marad vissza.



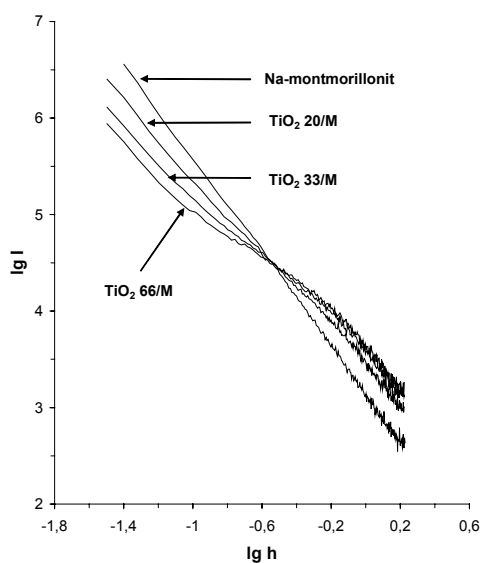
25. a ábra Az eredeti Na-montmorillonit
SEM felvétele



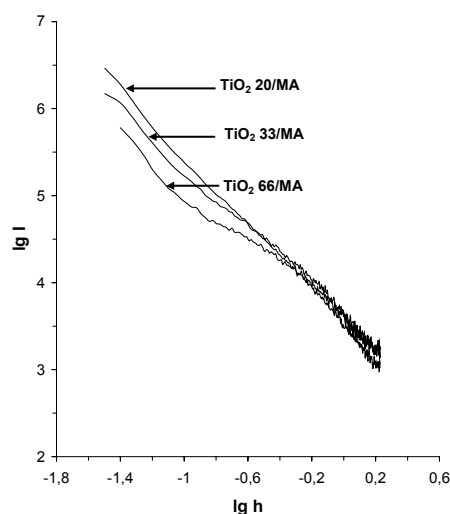
25. b ábra A savazott Na-montmorillonit
SEM felvétele

A kétféle módszerrel előállított kompozit minták esetében az előzőekben bemutatott szerkezeti jellemzéseket a kisszögű röntgenszórás vizsgálatok is alátámasztják. A **26. ábrán**

a TiO_2 /M, és a **27. ábrán** a TiO_2 /MA sorozatra jellemző szórásgörbéket mutatom be. A görbék megfelelő, lineáris szakaszára (Porod-tartomány) illesztett meredekségek (m) alapján számított tömegfraktálok ($1 < D_m < 3$) értéke a kompozitok titán-dioxid tartalmának növekedésével csökken, amelyek értékeit a **2. táblázatban** foglaltam össze. Ez azt jelenti, hogy a minták pórusosságának mértéke egyre növekszik a titán-dioxid tartalommal. A táblázatban a TiO_2 /M, és a TiO_2 /MA sorozatra vonatkozó D_m adatok is szerepelnek, amelyek értéke szisztematikusan csökken a félvezető tartalom növekedésével. A két mintasorozat esetén számított különbségek az elektronsűrűség inhomogenitásokban jelentkező eltéréseknek tulajdonítható. Figyelembe véve, hogy a kompozit minták nitrogén adszorpciós vizsgálatait során kimutattam, hogy a TiO_2 /MA sorozat mikropórusos jellegű, tehát a mintákban lévő szerkezeti egységek (inhomogenitások) kisebbek, mint a TiO_2 /M sorozat esetében, vagyis a minták az előbbi esetben a röntgenfotonok számára tömörebbnek adódnak.

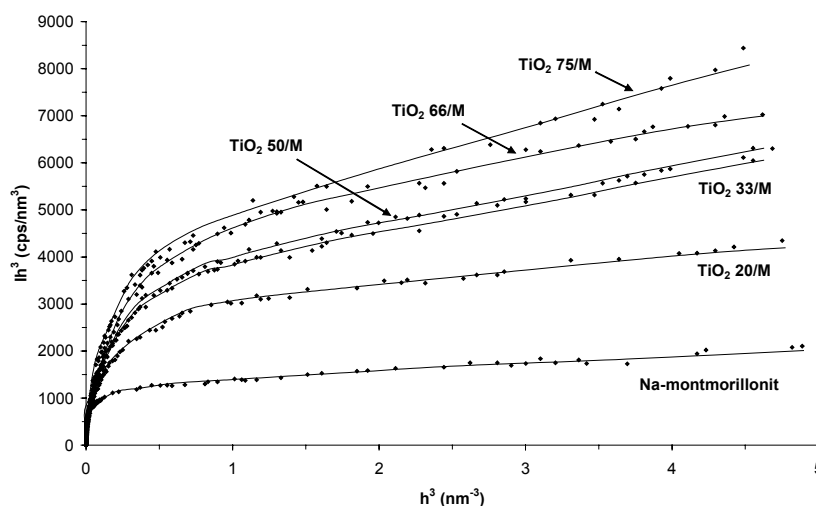


26. ábra A TiO_2 /M sorozatra jellemző néhány szórásgörbe



27. ábra A TiO_2 /MA sorozatra jellemző néhány szórásgörbe

A szórásgörbék Porod-féle reprezentációját a TiO_2 /M sorozatra a **28. ábrán** mutatom be. A görbék kifutó, lineáris szakaszára illesztett egyenesek tengelymetszete az ún. Porod-konstans (K_p), amelyek felhasználásával a minták fajlagos felülete számolható, mely értékeket szintén a **2. táblázat** tartalmazza.



28. ábra A TiO_2/M sorozat szórásgörbéinek Porod féle reprezentációja

A táblázat adatai alapján elmondható, hogy a Na-montmorillonitra meghatározott fajlagos felület lényegesen kisebb, mint a kompozitok esetén kapott értékek. Továbbá látható, hogy a minták titán-dioxid tartalmával a fajlagos felület értékek növekednek, mindkét sorozat esetén, ahogyan azt korábban bemutatott nitrogén adszorpciós mérések is igazolták.

2. táblázat A minták kisszögű röntgenszórási vizsgálatainak eredményei

minta	K_p (cps/nm ³)	$Q (M_1)$ (cps/nm ²)	M_0 (cps/nm)	S/V (1/nm)	ρ (g/cm ³)	a^S (m ² /g)	l_c (nm)	m	D_m
Na-montmorillonit	1198	9722	99175	0,1088	2,4732	43	20,4		
TiO_2 20/M	2545	8799	73792	0,2886	2,3481	123	16,8	-1,7975	2,79
TiO_2 33/M	3391	7254	61211	0,4614	2,6097	177	16,9	-1,4224	2,42
TiO_2 50/M	3305	5230	44238	0,6255	2,7459	228	16,9	-1,2819	2,28
TiO_2 66/M	4167	6116	45961	0,6393	2,7506	232	15,0	-1,1427	2,14
TiO_2 75/M	3833	6290	35940	0,6032	2,8426	212	11,4	-1,0182	2,01
TiO_2 20/MA	3018	9023	66265	0,3232	2,3350	138	14,7	-1,8111	2,81
TiO_2 33/MA	3732	7317	50960	0,5095	2,6668	192	13,9	-1,5129	2,51
TiO_2 50/MA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TiO_2 66/MA	3147	4408	27060	0,6975	2,7109	257	12,3	-1,4776	2,47
TiO_2 75/MA	3057	4866	28118	0,6044	2,8608	211	11,5	-1,3801	2,38
szol-gél TiO_2	6121	9852	48002	0,5870	3,3486	175	9,7	-1,1760	2,17

A szórásgörbéket felhasználva kiszámoltam az ún. momentumokat. Az első momentum (M_1) vagyis az invariáns és a nulladik momentum (M_0) felhasználásával meghatároztam az ún. korrelációs hosszakat (l_c), amely tulajdonképpen a fázisokra jellemző átlagos inhomogenitás hossz (lásd. részletesen a [155-157] hivatkozásokban). Mindkét

mintasorozat esetén a korrelációs hosszak értéke a titán-dioxid tartalom növekedésével csökken, ami azt jelenti, hogy az agyagásvány lamelláin, ill. a lamella közti térben egyre több a részecske. Természetesen az ily módon meghatározott értékek inkább statisztikus jellegűek, vagyis kisebb és nagyobb inhomogenitás különbségekkel is számolnunk kell a minta teljes térfogatát figyelembe véve.

A kompozitok, azaz titán-dioxid nanorészecskékkel pillérezett rétegszilikátok fajlagos felületének, ill. porozitásának további jellemzésére egy korábban közölt modellszámítást is felhasználtam [164]. A modell feltételezi, hogy az azonos méretű részecskék kizárólag a lamellák felületén helyezkednek el. A modellszámításoknál használt összefüggés az interkalációs szerkezet teljes felületének számítására (a_{tot}^S, nm^2) (16):

$$a_{tot}^S = 2nr\pi(\delta-r)+A_l \quad (16)$$

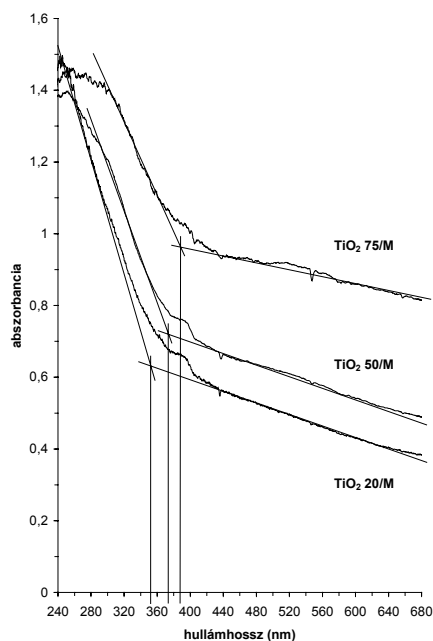
Ahol $\delta = d_L - 0,96$, a titán-dioxid pillérek magassága és 0,96 pedig az elemi szilikát lamella vastagsága nm egységben. A_l a szabadon maradt lamella felület nm^2 egységben. A levezetések szerint a beépült részecskék sugara (r), a bázislap távolságok (d_L) és a pillérek, azaz a rétegek közti térben lévő részecskék száma (n) befolyásolja a fajlagos felület, ill. a porozitás értékeit. A részecskék, azaz a pillérek hexagonális illeszkedését feltételezve kiszámítható az 1 g rétegszilikát felületén helyet foglaló részecskék száma azok méretének függvényében. A részecskék számának, méretének és anyaguk sűrűségének ismeretében összes tömegük számolható. A nanokompozit összes tömegét a pillérek és a lamellák együttes tömege szolgáltatja. A meghatározott a_{tot}^S értékeket az ilyen módon kiszámolt nanokompozit tömeg 1 g-os mennyiségére vonatkoztatva az alacsony hőmérsékleten végrehajtott nitrogén adszorpciós mérésekből kapott adatokkal összevethető értékeket kapunk.

A korábban bemutatott röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményi szerint a TiO_2 /M sorozat esetén $r = 2$ nm, $d_L = 3,9$ nm, a TiO_2 /MA sorozat esetén $r = 2$, $d_L = 3,7$, mely értékek átlagértékeként értendők. A modell alapján $100\ nm^2$ nagyságú szilikát lamella felületén lévő pillérek száma 7, a 2 nm sugarú részecskék hexagonális illeszkedését feltételezve. A modell alapján számított fajlagos felület értékek szoros hexagonális illeszkedés esetén (a lamellák 100 % borítottsága esetén) $170\ m^2/g$, amennyiben a felületi részecskesűrűséget a hexagonális illeszkedésnek megfelelő érték felére csökkentjük (50 % borítottság esetén), akkor $230\ m^2/g$, míg 10 % borítottság esetében $660\ m^2/g$ értéket kapunk. Összevetve ezen értékeket az alacsony hőmérsékletű nitrogén-adszorpciós mérések eredményeivel elmondható, hogy a modellszámítás jól használható a fajlagos felület közelítő meghatározására ismerve a röntgendiffrakciós mérések alapján meghatározott átlagos részecske átmérő és bázislap távolság adatokat.

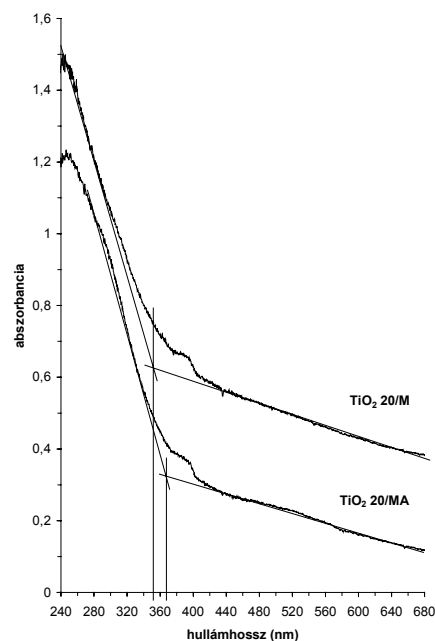
Az eredményeket összegezve az alábbi fontosabb megállapítások tehetők. A heterokoagulációs kompozit képzés során a titán-dioxid szolban lévő nagyobb részecske aggregátumok a szuszpenzióban lévő lamellákat elérve azok elektrosztatikus terében szétesnek és kb. 3-4 nm-es pillér magassággal jellemezhető kompozit anyagok keletkeznek. A lamella közti térbe beépült részecskék anatóz kristályszerkezettel rendelkeztek mindkét sorozat esetén. Az előállításokat erősen savas ($\text{pH} = 1$) közegben végrehajtva mikropórusos szerkezetű, kisebb inhomogenitás egységekkel rendelkező termékek állíthatók elő, melyet a nitrogén adszorpciós és a kisszögű röntgenszórási vizsgálatok igazoltak.

4.1.3. A nanokompozitok optikai tulajdonságai

A kompozitok, és összehasonlításként a tiszta szol-gél TiO_2 gerjesztési küszöbértékeit (E_g , eV) UV-Vis fotometriás mérés alapján határoztam meg azért, hogy megállapítsam, mely hullámhosszúságú fény használatával alkalmazhatók optimálisan a TiO_2/Na -montmorillonit kompozitok fotokatalízis céljára.



29. ábra A TiO_2 /M sorozatra jellemző UV-Vis abszorpciós spektrumok



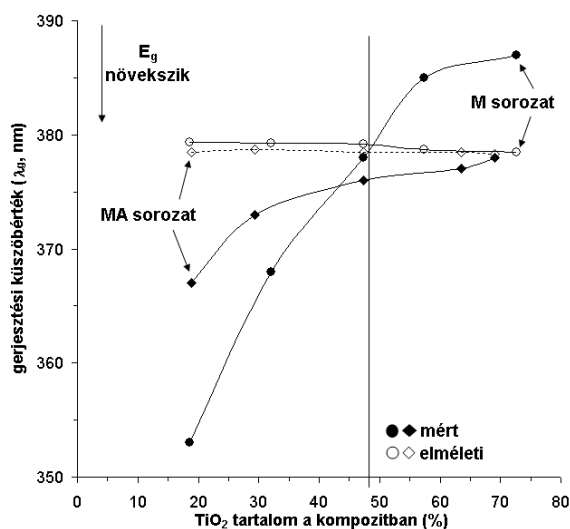
30. ábra TiO_2 20/M ill. MA kompozit összehasonlító UV-Vis

Néhány TiO_2 /M kompozit tipikus fény abszorpciós spektrumát a **29. ábrán** szemléltetem, melyek felhasználásával számoltam a **3. táblázatban** feltüntetett E_g és λ_g adatokat eV és nm egységekben. A számítások során a fényabszorpciós spektrumok két jellegzetes szakaszára, vagyis a felszálló ágakra és a nagyobb hullámhosszak tartományában

található végső szakaszokra illesztett egyenesek metszéspontjai adták a gerjesztési küszöbértékeket (λ_g , nm) [165-167]. A táblázat adatai között feltüntettem a minták pontos titán-dioxid tartalmát, melyet ICP analízissel kapott eredmények alapján számoltam. Mindkét sorozat esetén megállapítható, hogy a gerjesztési küszöbértékek a titán-dioxid tartalom növekedésével egyre jobban megközelíti a tiszta szol-gél TiO_2 esetében meghatározott értéket ($E_g = 3,12$ eV). A korábban közölt számos publikációban a tömbi titán-dioxid esetében $E_g = 3,2$ eV értékeket határoztak meg [10]. A **30. ábrán** a TiO_2 20/M és a TiO_2 20/MA kompozitok esetén kapott eredményeket hasonlítom össze. Látható, hogy az MA jelű minta, továbbá az MA sorozat esetében az E_g értékek néhány esetet kivéve kisebbek (**3. táblázat**), mint a TiO_2 /M sorozatra kapott értékek. A jelenség magyarázata az, hogy a hordozós, kompozit anyagok esetében két tényező együttes jelenléte felelős a kialakult optikai és gerjeszthetőségi tulajdonságokért. E két tényező az ún. lamella hatás és az ún. méretkvantálási hatás. A TiO_2 /M sorozat esetén a kisebb titán-dioxid tartalmaknál a TiO_2 /MA sorozathoz képest meghatározott nagyobb gerjesztési küszöbenergia értékek oka az, hogy a félvezető részecskéket a negatív töltésfelesleget hordozó lamellák közé beépítve a gerjesztés során kialakult $e^- - h^+$ pár (exciton) rekombinációja fékezett. Maguk a részecskék nehezebben gerjeszthetők mivel a szabályos *TOT* szerkezetet mutató lamellák elektromos erőterében a vegyérték sávjuk és a vezetési sávjuk perturbálódik, melynek következtében a gerjesztés során kialakult elektron-lyuk pár (exciton) rekombinációja gátolt lesz. Ha a lamellák kémiai összetétele és kristályossága megváltozik, akkor ez a hatás nem jelentkezik, vagyis a TiO_2 /MA sorozat kisebb félvezető tartalmú tagjai könnyebben gerjeszthetőknek mutatkoznak, vagyis a perturbációs hatás nem érvényesül. Fontos megjegyezni, hogy a Na-montmorillonit lamellái esetében a töltésért felelős réteg a két tetraédes sík között elhelyezkedő oktaédes szimmetriájú alumínium(III)kation tartalmú réteg, amely az erősen savas ($\text{pH} = 1$) közeg hatására jelentősen oldódik.

A nagyobb félvezető tartalmaknál (66 és 75 %) a hordozó fent említett hatása háttérbe szorul és ezekben az esetekben az ún. méretkvantálási effektus válik meghatározóvá. Ez azt jelenti, hogy a részecskemérettel összefüggésben változik a gerjesztési küszöbérték nagysága, vagyis az interkelált részecskék mérete fogja befolyásolni a gerjesztési küszöbenergia nagyságát. Mivel a TiO_2 /MA sorozatnál kisebb pillér magasságokat határoztam meg, mint a TiO_2 /M sorozat tagjai esetében, így a meghatározott gerjesztési küszöbérték magasabb lesz a minták esetében, ahogyan ezt a **3. táblázatban** is feltüntettem. A két hatás együttes befolyását a gerjesztési küszöbértékekre (λ_g) a **31. ábrán** szemléltetem. Az ábrából kitűnik, hogy a Brus-

egyenlet (1) szerint a TiO_2 fizikai paramétereinek ismeretében számított λ_g értékek gyakorlatilag nem változnak a TiO_2 tartalommal, mivel a részecskék mérete viszonylag szűk tartományban ($d = 2,53\text{-}2,64$ nm) van. Ezért jól láthatjuk, hogy a nem perturbált primer TiO_2 részecskékhez képest a szilikátlanellák perturbáló hatása a kis TiO_2 tartalommal kisebb gerjesztési küszöböt hoz létre, míg 50 % TiO_2 tartalom felett, pedig a méretkvantálási hatás érvényesül.



31. ábra A nanokompozitok gerjesztési küszöbértékeinek változása a félvezető tartalommal

3. táblázat A minták optikai és szerkezeti jellemzése

minta	⁽¹⁾ TiO ₂ tartalom (%)	⁽²⁾ d _{TiO₂} (nm)	⁽³⁾ λ _g (nm)	⁽⁴⁾ E _g (eV)	⁽⁵⁾ λ _g (nm)
szol-gél TiO ₂	100	-	397	3,12	-
TiO ₂ 75/M	72,62	2,53	387	3,20	
TiO ₂ 66/M	57,40	2,54	385	3,22	
TiO ₂ 50/M	47,34	2,62	377	3,29	~ 378-379
TiO ₂ 33/M	32,03	2,63	368	3,37	
TiO ₂ 20/M	18,65	2,64	353	3,51	
TiO ₂ 75/MA	69,01	2,50	378	3,28	
TiO ₂ 66/MA	63,51	2,52	377	3,29	
TiO ₂ 50/MA	47,41	2,53	376	3,29	~ 378
TiO ₂ 33/MA	29,42	2,54	373	3,32	
TiO ₂ 20/MA	18,91	2,53	367	3,38	
Na-montmorillonit	0	-	-	-	-

⁽¹⁾ ICP analízis alapján számolva

⁽²⁾ bázislaptávolság (d_L) alapján számított pillér magasság ($d_{\text{TiO}_2} = d_L - 0,96$)

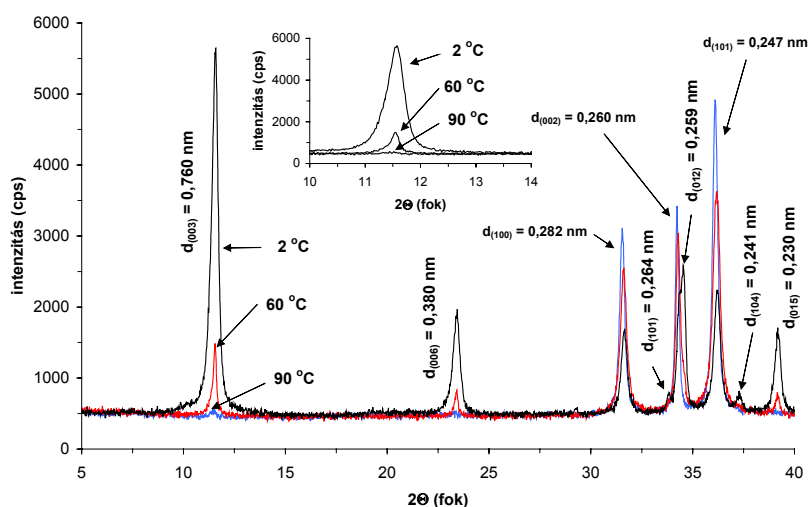
⁽³⁾ szuszpenziókban végzett (0,01-0,05 g/100 mL) abszorbancia mérés alapján meghatározva

⁽⁴⁾ számolva a $\lambda_g = 1240/E_g$ egyenletet felhasználva, ahol E_g a gerjesztési küszöbenergia eV mértékegységben megadva

⁽⁵⁾ a Brus-egyenlet (6. old (1) egy.) alapján a d_{TiO_2} értékekhez tartozó elméleti gerjesztési küszöbértékek

4.2. Réteges kettős hidroxidok előállítása és szerkezeti jellemzésük

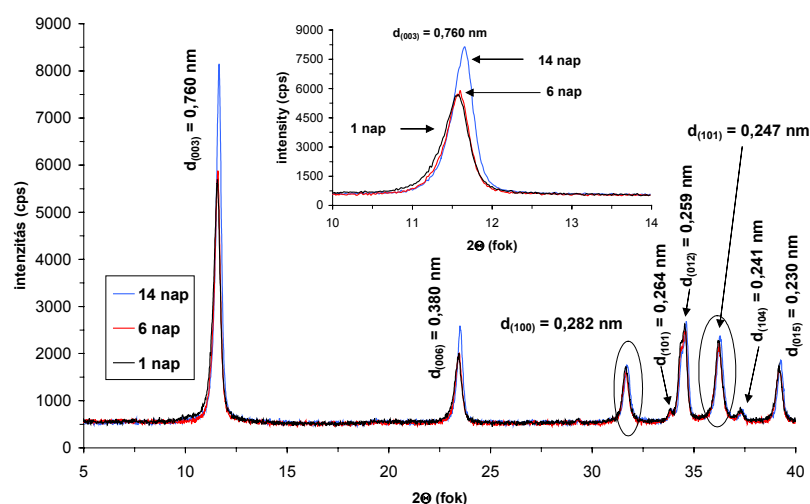
A réteges kettős hidroxidok előállításakor az ún. együtt lecsapásos módszert alkalmaztam, mely pontos menetét a 3.2.3. bekezdésben tárgyaltam. A különböző hőmérsékleten történt előállítások során eltérő szerkezetű anyagokat kaptam, továbbá megfigyeltem, hogy az öregítés ideje befolyásolja a lecsapáskor kialakult kezdeti szerkezetet. A **32. ábrán** az egy napos öregítési idő után vett minták 30 °C-on történő szárítása után nyert ZnAl réteges kettős hidroxid porok röntgendiffrakciós vizsgálatainak eredményét mutatom be.



32. ábra Az egy napos 3:1 ZnAl réteges kettős hidroxid minták diffraktogramjai

Látható, hogy a 2 °C-on lecsapott minta szabályos, réteges szerkezetet mutat, mivel a kb. 11,6° (2 θ) szögnél ($d_{(003)} = 0,760$ nm) megjelenő elsőrendű reflexió mellett a 23,4° (2 θ), mint a másodrendű, és a 33,9° (2 θ) szögnél, mint a harmadrendű reflexiók is megjelennek. Ezek rendre a ZnAl réteges kettős hidroxidra jellemző (003), (006) és (101) Bragg-reflexiók. Ezek mellett még további jellegzetes reflexiókat is megfigyelhetünk 34,6° (2 θ), 37,3° (2 θ) és 39,2° (2 θ) pozícióknál, melyek a mintára jellemző (012), (104) és (015) reflexiók [168]. A 31,7° (2 θ) és 36,3° (2 θ) szögeknél a cink-oxid fázisra jellemző reflexiók jelennek meg. Valószínűsíthető, hogy ezen reflexiók a nedves, centrifugált termék 30 °C-on történő beszárlása során alakultak ki. A 60 °C-on lecsapott minta esetében a réteges kettős hidroxidokra jellemző reflexiók közül, már csak a (003), a (006) és a (015) jelentkeznek, természetesen alacsonyabb intenzitás értékeket mutatva, mint a 2 °C-on készített minta esetében. Látható, a cink-oxid fázisra jellemző reflexiók dominanciája. Ez utóbbi fázisra (cinkit rácsszerkezet) jellemző (100) (002) (101) reflexiók a 30-40° (2 θ) szögtartományban

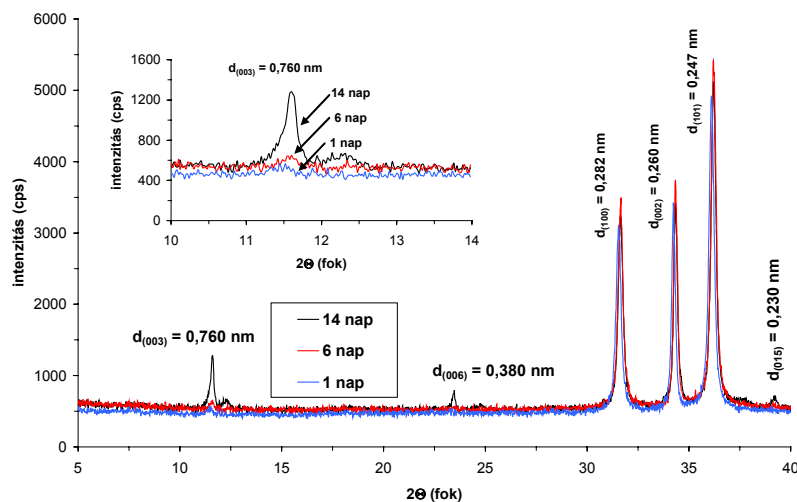
jelennek meg $31,7^\circ$ ($d_{(100)} = 0,282$ nm), $34,4^\circ$ ($d_{(002)} = 0,260$ nm) és $36,3^\circ$ ($d_{(101)} = 0,247$ nm) (2θ) értékeknél [169]. A 90°C -on készített minta esetében, ahol a réteges kettős hidroxidokra jellemző reflexiók szinte nem is jelentkeznek, a cinkit rácstra jellemző reflexiók jelennek meg igen nagy intenzitás értékekkel. Megfigyelhető, hogy a cink-oxid fázisra jellemző reflexiók intenzitása az előállítás hőmérsékletének emelésével növekszik. Az alkalmazott hőmérséklet a kialakuló réteges kettős hidroxid szerkezetére láthatóan nagy befolyással van. Ez annak tulajdonítható, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken a rendezett, jól kristályosodott, réteges szerkezet kialakulásának feltételei adottak, míg magasabb hőmérsékleten inkább csapadékszerű, kevésbé rendezett struktúrák tudnak csak kialakulni. Továbbá megállapítható, hogy alacsonyabb hőmérsékleteken inkább a hidroxid fázis, míg magasabb hőmérsékleteken inkább az oxid fázis a stabilabb. Az előállítások során, a lecsapást követően a réteges kettős hidroxid szuszpenziókat 14 napon keresztül öregítettem azon a hőmérsékleten, amelyen a lecsapásokat is végeztem. Az öregítés hatását a **33.** és a **34. ábrán** mutatom be a 2°C -on és a 90°C -on előállított minták esetében.



33. ábra Az öregítés hatása a 2°C -on előállított 3:1 ZnAl réteges kettős hidroxid szerkezetére

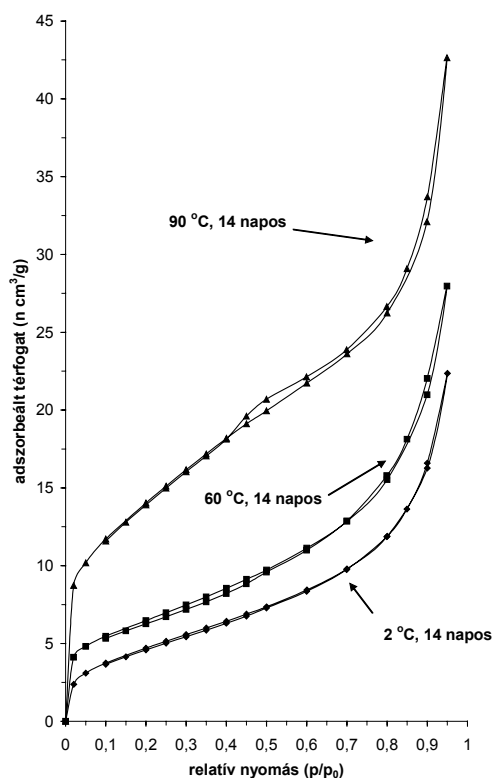
A **33. ábrán** látható, hogy az öregítés időtartamát növelve a (003), a (006) és a (015) reflexiók intenzitása növekszik. Ez azt jelenti, hogy az előállítás időtartamát növelve a réteges kettős hidroxid szerkezete további rendezettségre tesz szert. Ugyanakkor a cink-oxid fázisra jellemző (100) és (101) reflexiók (a **33. ábrán** bekarikázva) intenzitása nem változik, amely bizonyíthatja, hogy valóban e reflexiók a szárítási folyamat során kell, hogy kialakuljanak. A **34. ábrán** bemutatott, a 90°C -on készített és öregített minta diffraktogramjai láthatók. Korábban megmutattam, hogy az előállítást követő első napon, e minta esetén a réteges kettős hidroxid fázis nem jelentkezik, ugyanakkor csaknem két hetes állási idő elteltével, kis

intenzitással, de megjelennek a kettős hidroxidokra jellemző (003), (006) és (015) reflexiók. Ezen kívül a cink-oxid fázisra jellemző (100), (002) és (101) reflexiók intenzitása is növekszik.

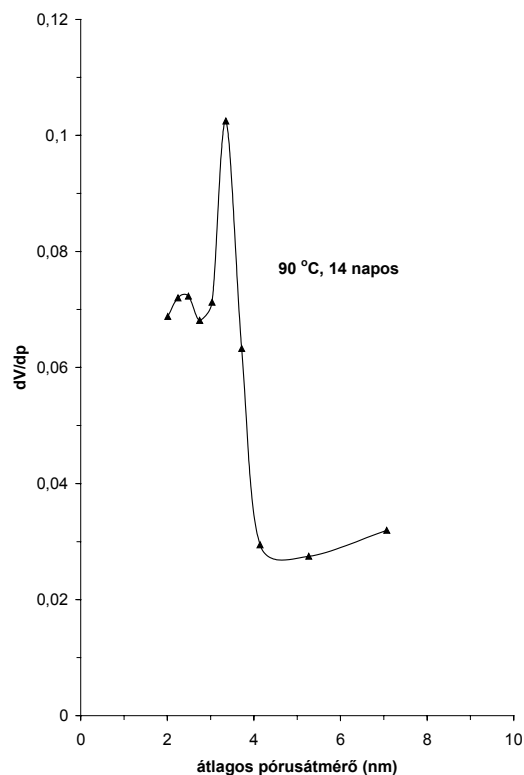


34. ábra Az öregítés hatása a 90 °C-on előállított 3:1 ZnAl réteges kettős hidroxid minta esetében

A 14 napig öregített, különböző hőmérsékleteken (2 °C, 60 °C, 90 °C) előállított minták alacsony hőmérsékleten végzett nitrogén adszorpciós izotermáit és a BJH-módszer alapján meghatározott pórusméret eloszlást a 90 °C-on készített mintára a **35. a, b ábrákon** mutatom be. A **35. a ábrán** bemutatott izotermák a 2 °C-on és 60 °C-on előállított minták esetében a Brunauer és mstai féle besorolás alapján a sík felületű adszorbensekre jellemző II. típusba tartozik. Érdeemes megjegyezni, hogy a maximálisan adszorbeált térfogat a 90 °C-on előállított minta esetén volt a legnagyobb, továbbá e minta izotermáján igen kis mértékű adszorpciós hiszterézis jelenik meg, ellentétben a másik két mintával. A BET-módszer alkalmazásával meghatározott fajlagos felület értékek az előállítási hőmérséklet emelésével növekedett. A 2 °C-on készített mintára 17 m²/g, a 60 °C-on készített mintára 23 m²/g, míg a 90 °C-on készített mintára 51 m²/g. Ez azt mutatja, hogy az előállítások során, az alacsony hőmérsékleten keletkező anyag tömör, réteges, lamellás szerkezetű, míg a magasabb hőmérsékleten keletkező, inkább csapadékszerű anyag pórusosabb jellegű. A **35. b ábrán** bemutatott pórusméret eloszlás görbe azt mutatja, hogy csak a 90 °C-on előállított minta rendelkezik valódi pórusokkal, melyek átlagos átmérője 3,4 nm.

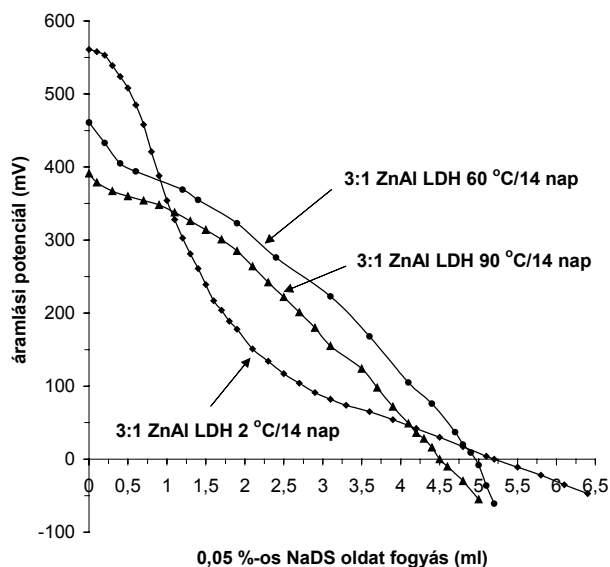


35. a ábra A különböző hőmérsékleten készített réteges kettős hidroxid minták nitrogén-adszorpciós izotermái



35. b ábra A 90 °C-on készített réteges kettős hidroxid pórusméret eloszlás diagramja

Annak további bizonyításaként, hogy az előállítási folyamat hőmérsékletének emelésével pórusosabb, kevésbé lamellás szerkezetű anyag keletkezik fajlagos töltésmennyiség titrálást végeztem. Ennek során a fent említett három anyagból 1-1 %-os szuszpenziót készítettem ($\text{pH} = 7,5$) ioncserélt víz felhasználásával, majd a szuszpenziók 10 ml-es részleteihez titrálásszerűen adagoltam a 0,05 %-os (g/100 ml) nátrium-dodecil-szulfát (NaDS) oldatot. A beadagolt részleteket követően 10 perc egyensúlyi időt biztosítva a műszer által kijelzett áramlási potenciál értékeket feljegyeztem, majd a beadagolt tenzid oldat térfogatának függvényében ábrázoltam azokat. Ily módon a **36. ábrán** bemutatott titrálási görbéket kaptam.



36. ábra A különböző hőmérsékleteken előállított réteges kettős hidroxid minták fajlagos töltésmennyiségének meghatározása áramlási-potenciál mérés módszerével

A nulla töltésállapotokhoz tartozó NaDS-oldat fogyasztásokat, ill. az azok alapján számított fajlagos töltésmennyiségek értékeit a **4. táblázatban** adom meg.

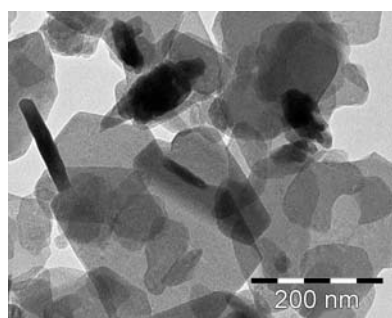
4. táblázat A különböző hőmérsékleteken előállított réteges kettős hidroxid minták fajlagos töltésmennyiségeinek változása

minta	$V_{\text{NaDS}} \text{ (cm}^3\text{)}$	fajlagos töltésmennyiség (mekv/g LDH)
2 °C-on készített, 14 napig őregített 3:1 ZnAl LDH	5,20	0,0902
60 °C-on készített, 14 napig őregített 3:1 ZnAl LDH	4,95	0,0859
90 °C-on készített, 14 napig őregített 3:1 ZnAl LDH	4,50	0,0780

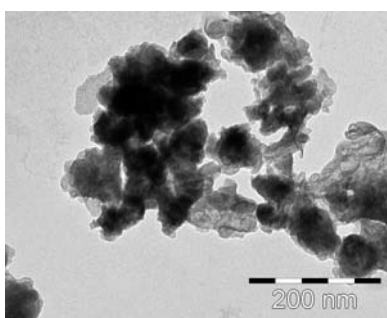
A korábbi megállapításokra alapozva, az előállítás hőmérsékletét emelve csökken a kettős hidroxid lamellák hányada. Ez a magyarázata annak, hogy a fajlagos töltésmennyiség értéke a nagymértékben réteges szerkezetű, 2 °C-on előállított minta esetén a legmagasabb, míg a 90 °C-on készített, kevésbé réteges szerkezetet mutató minta esetén a legkisebb.

Ugyanezen minták hélium-piknométerrel meghatározott sűrűség értékei azt mutatták, hogy a mintában jelen lévő, egyre nagyobb mennyiségű cink-oxid fázis jelenlétének hatására a minták sűrűség értékei szisztematikusan növekedtek. Az előállítás hőmérsékletét növelve, a 14 napig öregített minták sűrűségadatai a 2 °C-on készített mintára 3,35 g/cm³, a 60 °C-on készített mintára 3,58 g/cm³, míg a 90 °C-on készített minta esetén 4,03 g/cm³. Tömbi Reanal gyártmányú cink-oxidra ez az érték 5,60 g/cm³.

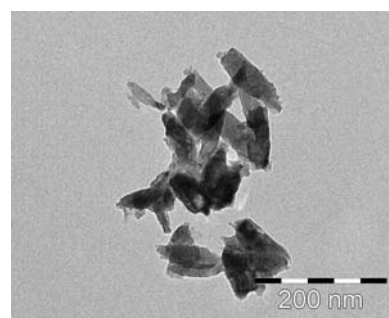
Az előzőekben bemutatott, a szerkezetre vonatkozó eredmények alátámasztására a fent említett három mintát transzmissziós elektronmikroszkópiával is megvizsgáltam. A morfológiára vonatkozó korábbi megállapítások, melyeket a röntgendiffrakciós, a nitrogén adszorpciós és az áramlási potenciál titrálások eredményei alapján tettem, pontos egyezést mutattak a TEM eredményekkel. A mintákról készített, 92000-szeres nagyítással készített felvételeket a **37. a-c ábrákon** mutatom be.



37.a ábra A 2 °C/14 nap
3:1 ZnAl LDH TEM
felvétele



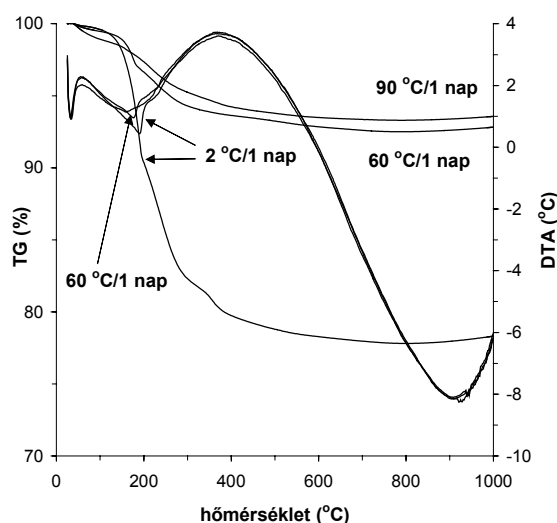
37.b ábra A 60 °C/14 nap
3:1 ZnAl LDH TEM
felvétele



37.c ábra A 90 °C/14 nap
3:1 ZnAl LDH TEM
felvétele

A fényképek szerint a 2 °C-on készített minta (**37.a ábra**) esetenként több száz nanométer átmérőjű, hatszöges lamellákat tartalmaz. A 60 °C-on készített minta (**37.b ábra**) esetén még megfigyelhető a lamellás szerkezet, de a rétegek kevésbé szabályosak és felületük durvább szerkezetű, mindemellett a lamellák mérete kisebb, mint az előző esetben. Az előállítás hőmérsékletét 90 °C-ra emelve (**37.c ábra**) a lamellás szerkezet eltűnik, és e helyett 40-50 nm átmérőjű rúd alakú részecskék keletkeznek az előállítási folyamat során.

A különböző hőmérsékleten előállított réteges kettős hidroxid minták termoanalitikai vizsgálatai alapján (**38. ábra**) következtetni tudtam, a mintákban jelen lévő különböző fázisok jelenlétére.

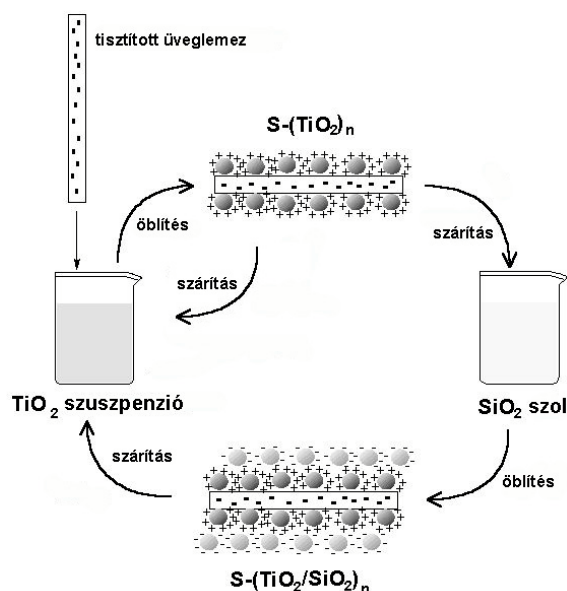


38. ábra Az egy napos 3:1 ZnAl réteges kettős hidroxid minták termoanalitikai vizsgálatainak eredménye

A termogravimetriás (TG) görbék alapján megállapítható, hogy kb. 200 °C-ig a fizisorbeált és a szerkezetileg kötött víz távozik el, erre utal a differenciál termikus analízis (DTA) görbén látható két endoterm csúcs. A kb. 200-400 °C hőmérséklet tartományban a cink-oxid fázis kialakulása játszódik le, amely a DTA görbén exoterm csúcsként jelentkezik. Látható, hogy e folyamat a 2 °C-on és a 60 °C-on előállított minta esetén két, míg a 90 °C-on előállított minta esetében egy lépésben játszódik le. A 400 °C-ig bekövetkező teljes tömegcsökkenés a 2 °C-on készített minta esetén a legnagyobb (20,3 %), a 60 °C-on előállított minta esetén már csak 6,4 %, míg a 90 °C-on előállított minta esetén 5,8 %. Ezek az értékek kapcsolatban vannak a mintákban jelen lévő kettős hidroxid fázis mennyiségével. Ezzel a megállapítással egyezik az is, hogy a 100-200 °C hőmérséklet tartományban eltávozó szerkezetileg kötött víz mennyisége, ill. a DTA görbéken ebben a tartományban jelentkező endoterm csúcsok nagysága a minták előállításának hőmérsékletével növekedve csökken. Az 1000 °C-ig történő hőkezelési folyamat végére feltehetően kevert, cink-oxid/alumínium-oxid fázis alakul ki [170].

4.3. Vékonyrétegek felépítése és jellemzése

A vékonyrétegek előállításakor alkalmazott immerziós, önrendeződéses módszert 3.2.4. alfejezetben leírtak szerint hajtottam végre. A filmképzést sematikusán a **39. ábra** szemlélteti.



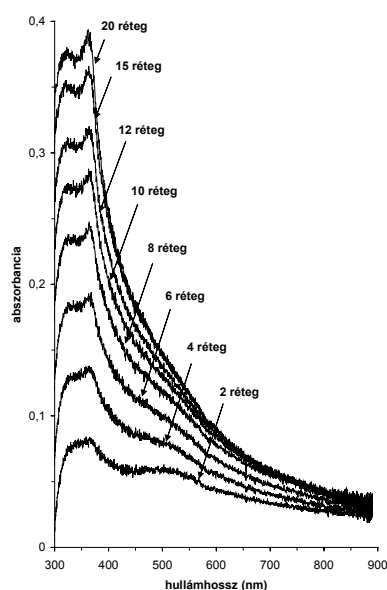
39. ábra A bemeztési filmképzés elvi folyamata

A folyamat során az üveglemez kezdeti negatív felületi töltését az adott pH értéken ellentétes felületi töltéssel rendelkező részecskék fokozatosan leárnyékolják. A titán-dioxid részecskéi pH = 3 értéken pozitív töltéssel rendelkeznek, ha a közeg kémhatását megfelelően állítjuk be. E részecskék a pH_{pzc} (point of zero charge, töltés ekvivalens állapot) érték alatt pozitív, míg e fölött negatív töltéssel rendelkeznek (titán-dioxid részecskékre a pH_{pzc} értéke 5-6 érték közötti [171, 172]), az alábbi egyensúlyi folyamat miatt:

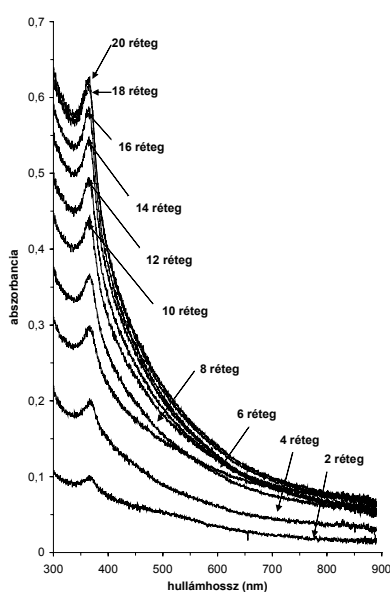


Az ilyen felületi tulajdonságokkal rendelkező anyagokat változó felületi töltésű anyagoknak nevezzük (a (17) egyenletben M jelenti a felületi helyet). A szilícium-dioxid részecskék valójában az üvegfelülettel azonos módon viselkednek, és az alkalmazott pH érték mellett (pH = 3-4) negatív töltéssel bírnak. A réteges kettős hidroxid részecskéi (lamellái) ezzel szemben állandó, pozitív töltésfelesleggel rendelkeznek a kristályrácsaikban található hibahelyek révén, melyek leggyakrabban izomorf helyettesítések révén alakulnak ki, melyet a korábban az irodalmi részben részletesen bemutattam.

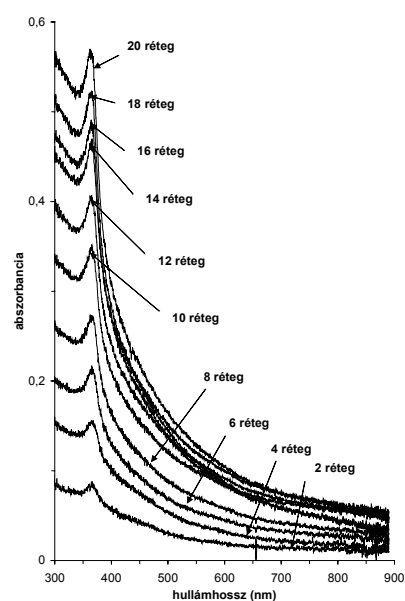
A filmképzéseket a 3:1 ZnAl réteges kettős hidroxidokból (rövidebben: ZnAl-LDH) mind a 2 °C-on, a 60 °C-on és a 90 °C-on lecsapott, majd ugyanezen a hőmérsékleten 14 napig öregített mintákkal is elvégeztem. Mindhárom anyagból rendre 5, 10 és 20 bemeztési ciklusszámmal jellemezhető vékonyrétegeket állítottam elő. A filmképzések közben meghatározott bemeztési ciklusszámok után felvettem filmek UV-Vis abszorpciós spektrumait, valamint röntgendiffrakciós vizsgálatokkal is igazoltam a filmek felépülését. A 2 °C-on, a 60 °C-on és a 90 °C-on előállított mintából húsz bemeztési ciklussal képzett filmek UV-Vis abszorpciós spektrumait a **40. a-c ábrán** mutatom be. Az ábrákon feltüntetett „réteg” szó valójában bemeztési ciklust jelent, ugyanis nem feltételezhető, hogy egy bemeztés során egy homogén réteg alakul ki.



40.a ábra 2 °C-on készített, 14 napig öregített 3:1 ZnAl-LDH-ból felépített 20 réteges filmek UV-Vis spektrumai

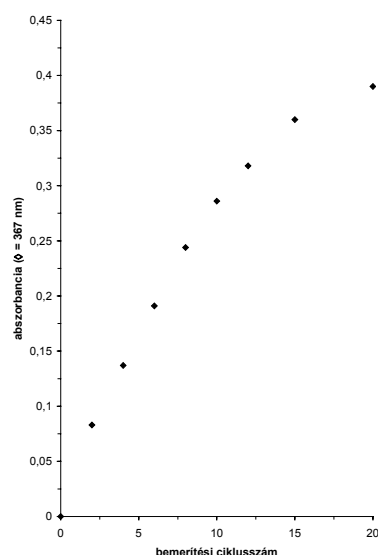


40.b ábra 60 °C-on készített, 14 napig öregített 3:1 ZnAl-LDH-ból felépített 20 réteges filmek UV-Vis spektrumai

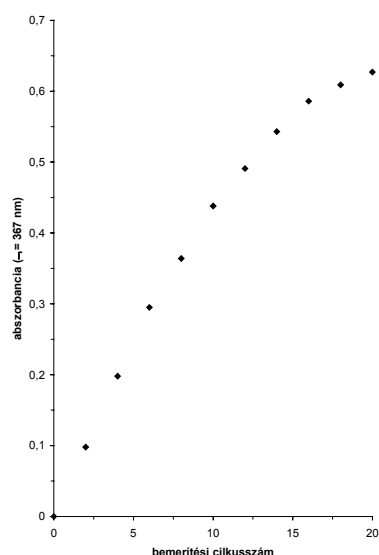


40.c ábra 90 °C-on készített, 14 napig öregített 3:1 ZnAl-LDH-ból felépített 20 réteges filmek UV-Vis spektrumai

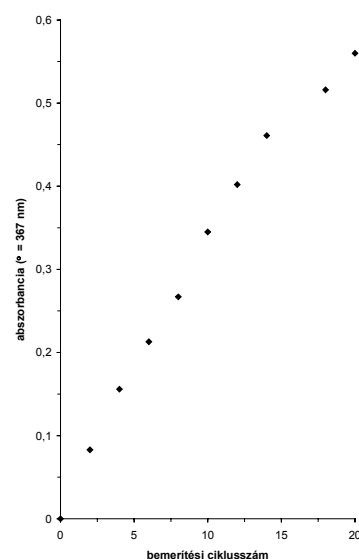
A bemutatott spektrumokon egyértelműen látszik, hogy növekszik a hordozón megkötött anyag mennyisége a bemeztések számának növelésével. A filmképzések során alkalmazott bemeztések optimális számának (annak a bemeztési ciklusszámnak a meghatározása, amely értékig az abszorbancia növekedése lineáris a bemeztési ciklusszámmal, azaz a bemeztések során minden ciklussal azonos mennyiségű anyag kötődik meg a felületen) meghatározásához leolvastam a spektrumok, $\lambda = 367$ nm hullámhossznál található maximum értékeit és ezen értékeket ábrázoltam a bemeztési ciklusszámok függvényében. Ennek eredményeit a **41. a-c ábrákon** foglalom össze.



41.a ábra 2 °C-on készített, 14 napig öregített 3:1 ZnAl-LDH-ből felépített 20 réteges filmek $\lambda = 367$ nm-en mért abszorbancia értékei



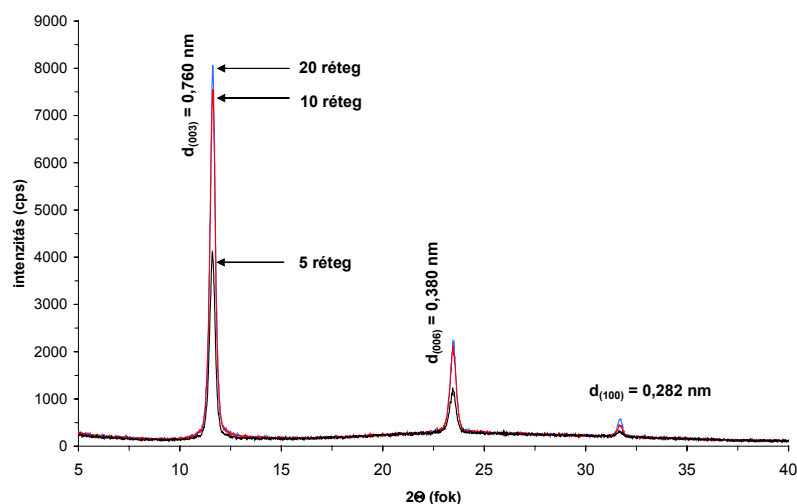
41.b ábra 60 °C-on készített, 14 napig öregített 3:1 ZnAl-LDH-ből felépített 20 réteges filmek $\lambda = 367$ nm-en mért abszorbancia értéke



41.c ábra 90 °C-on készített, 14 napig öregített 3:1 ZnAl-LDH-ből felépített 20 réteges filmek $\lambda = 367$ nm-en mért abszorbancia értékei

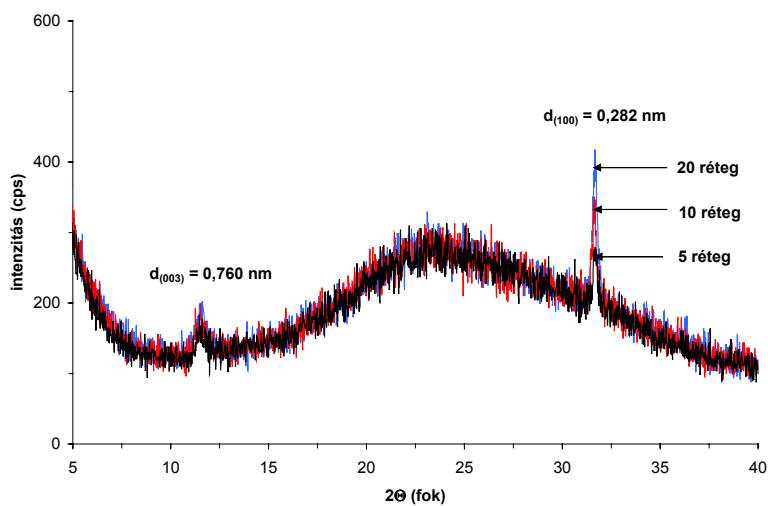
Megállapítható, hogy 10 bemeítési ciklusszámig az abszorbancia értékének növekedése lineáris kapcsolatban van a bemeítési ciklusszám növekedésével, majd ez után a növekedés kevésbé lineáris, ill. kisebb meredekséggel halad tovább, és inkább telítési jelleget vesz fel a görbe. Ez azt jelenti, hogy tíz bemeítési ciklus után a film felépülése kisebb hatékonysággal folytatható tovább, hiszen az újabb bemeítésekkel felvihető anyag mennyisége egyre kisebb lesz. Ugyanilyen módon határoztam meg, ill. jellemeztem ugyanezen anyagokból felépített 5 és 10 bemeítési ciklusszámmal rendelkező vékonyrétegek kialakulását. A három anyagból előállított 5, 10 és 20 réteges filmekre vonatkozó, $\lambda = 367$ nm-nél kapott abszorbancia értékeket az **5. táblázatban** foglalom össze.

A vékonyrétegek felépülését röntgendiffrakciós vizsgálattal is követtem és az alábbi megállapításokat tettem. A 2 °C-on készített, és 14 napig öregített réteges kettős hidroxidból felépített filmek röntgendiffrakciós felvételét a **42. ábrán** mutatom be. Látható, hogy ugyanezen minta korábban bemutatott, por állapotban felvett diffraktogramjaival (**32. és 33. ábra**) ellentétben a cink-oxid fázisra jellemző reflexiók közül csak a (100) jelenik meg. Ugyanakkor a réteges kettős hidroxidra jellemző első-, és másodrendű reflexiók tökéletesen azonosíthatóak. Ezek oka, hogy a mintában jelenlévő hidroxid/oxid arány nagy, ezért a filmrétegekben jelenlévő nagyobb mennyiségű réteges kettős hidroxid fázis a domináns.



42. ábra A 2 °C-on (14 nap öregítés) készített réteges kettős hidroxidokból felépített filmek röntgendiffrakciós felvételei

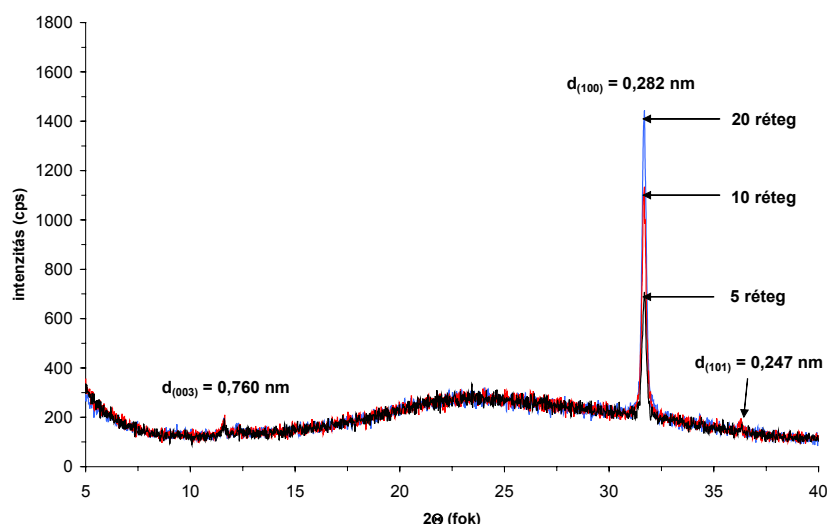
A másik szembevetendő megállapítás, hogy a bemeztési ciklusok számának (rétegszám) növekedésével az adott pozícióknál található reflexiók intenzitása növekszik, tehát a filmréteget alkotó anyag mennyisége nő, amit az előzőekben bemutatott abszorbancia mérések is egyértelműen igazoltak.



43. ábra A 60 °C-on (14 nap öregítés) készített réteges kettős hidroxidokból felépített filmek röntgendiffrakciós felvételei

A 60 °C-on készített, és 14 napig öregített réteges kettős hidroxidból felépített filmek röntgendiffrakciós felvételét a **43. ábrán** szemléltetem. Látható, hogy ebben az esetben a 31,7° (2θ) szögnél megjelenő, a cink-oxid fázisra jellemző (100) reflexió intenzitása növekszik a bemeztési ciklusok számának növekedésével, ugyanakkor a 11,5° (2θ) szögnél, a

réteges kettős hidroxidokra jellemző (003) reflexió is megjelenik. Ez a korábbi, szerkezeti jellemzésekkel összhangban van, hiszen e minta esetében a hidroxid/oxid arány már kisebb volt, azaz az előállítás során keletkezett anyag jelentős cink-oxid fázissal rendelkezett. Ez mutatkozik a **43. ábrán** is.



44. ábra A 90 °C-on (14 nap öregítés) készített réteges kettős hidroxidokból felépített filmek röntgendiffrakciós felvételei

A **44. ábrán** a 90 °C-on készített, 14 napig öregített réteges kettős hidroxidból felépített filmek röntgendiffrakciós felvételét mutatom be. Látható, hogy a $31,7^\circ$ (2θ) szögnél megjelenő (100) reflexió mellett az (101) $36,3^\circ$ (2θ) pozíciónál is megjelennek reflexiók. Ezek a filmrétegben levő cink-oxid fázis jelenlétére utalnak, és egyben bizonyítják, hogy ebben a mintában a legkisebb a hidroxid/oxid fázis aránya. A réteges kettős hidroxidokra jellemző reflexió kis intenzitással jelentkezik a $d_{(003)} = 0,760 \text{ nm}$ pozíciónál. A **43. és a 44. ábrán** látható lapos, és jelentősen kiszélesedő reflexió, mely maximuma $23\text{--}24^\circ$ (2θ) reflexió szögnél jelentkezik az üveg hordozó jelenlétére utal.

A felépült rétegek vastagságát indirekt és direkt módszerekkel is meghatároztam. Az indirekt módszer szerint előbb felvettem az 5, 10 és 20 bemerítési ciklusszámok után az adott anyagból felépített film UV-Vis abszorpciós spektrumát. A kapott spektrumok maximumánál ($\lambda = 367 \text{ nm}$) leolvastam az abszorbancia értékeket, melyeket az **5. táblázatban** tüntettem fel, és azokat felhasználva számoltam a rétegvastagságokat a következő megfontolások alapján. Azon anyagokból, melyekből filmeket állítottam elő, híg szuszpenziókat készítettem (0,005, 0,007, 0,01 és 0,02 %) és felvettem UV-Vis abszorpciós spektrumaikat. A $\lambda = 367 \text{ nm}$

hullámhossznál mért abszorbanca értékeket a koncentrációk függvényében ábrázolva kalibrációs egyenest kaptam, mely egyenes egyenletét használtam a filmek felületi koncentrációinak számításához. Ezt azzal a feltevessel tettem, hogy az 1 cm-es fényút hosszal rendelkező küvettában lévő szuszpenzió részecskéi (három dimenzióban) által produkált fényelnyelés (és fényszórás) megegyezik az ugyanilyen számú, felületen (két dimenzióban) rögzített, azaz helyhez kötött részecskék által szolgáltatott abszorbanca (és fényszórás) nagyságával. Ily módon a szuszpenziókra jellemző g/cm^3 térfogati koncentráció értékeket a filmek esetében g/cm^2 felületi koncentrációvá alakítottam. Ezen felületi anyag koncentrációk, továbbá a film méreteinek és a filmképző anyag sűrűségének pontos ismeretében a rétegvastagság a mértani megfontolások után számítható. Természetesen az UV-Vis fotometriás mérések alapján meghatározott felületen megkötődött anyag mennyiségét osztani kell kettővel, hiszen a filmképzés során az üveglemez, mint hordozó mindkét oldalán kialakul a kérdéses rétegvastagságú filmréteg. A számítások eredményeit valamennyi anyagból felépített film esetén a **5. táblázatban** foglaltam össze.

5. táblázat A réteges kettős hidroxidokból készített filmek jellemzése

film anyaga	bemerítési ciklusszám	$A^{(1)}$ ($\lambda = 367 \text{ nm}$)	$c_{\text{felület}}^{(2)}$ (mg/cm^2)	$c_{\text{felület}}^{(3)}$ (mg/cm^2)	$t^{(4)}$ (nm)	$t^{(5)}$ (nm)
2 °C/ 14 nap ZnAl LDH	5	0,155	0,0286	0,0352	85,4	105,1
	10	0,324	0,0597	0,0605	178,2	181,0
	20	0,390	0,0719	0,0723	214,6	216,1
60 °C/ 14 nap ZnAl LDH	5	0,229	0,0426	-	118,9	-
	10	0,501	0,0931	-	260,1	-
	20	0,627	0,1165	-	325,4	-
90 °C/ 14 nap ZnAl LDH	5	0,196	0,0401	-	97,6	-
	10	0,443	0,0906	-	224,8	-
	20	0,560	0,1145	-	284,1	-

⁽¹⁾ a filmek UV-Vis spektrumairól $\lambda = 367 \text{ nm}$ -en leolvasott érték

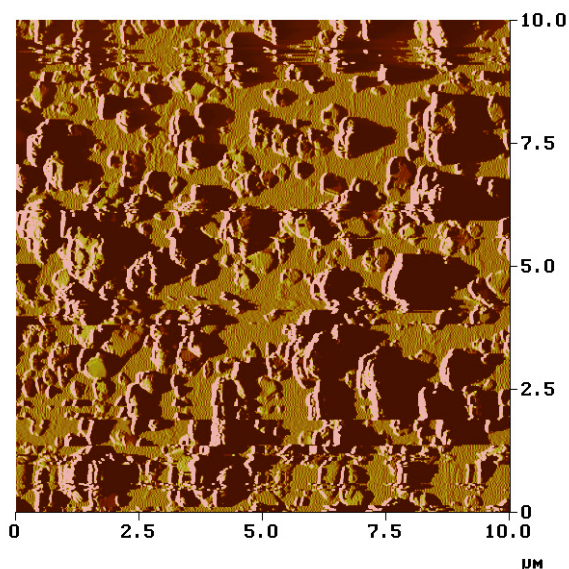
⁽²⁾ az adott filmképző anyagból készített szuszpenziók kalibrációs egyenesiből számított felületi koncentráció

⁽³⁾ atomi erő mikroszkópiás vizsgálat alapján meghatározott felületi koncentráció

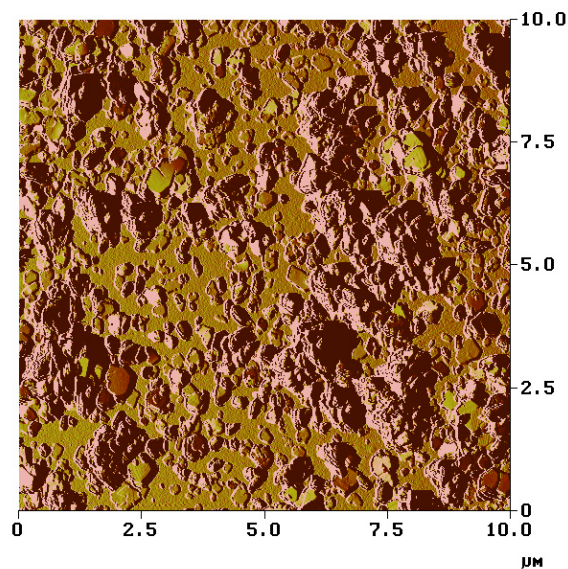
⁽⁴⁾ mértani megfontolások alapján számított film rétegvastagság, ahol a filmek felületének mérete $T = 9,5347 \text{ cm}^2$

⁽⁵⁾ közvetlen, atomi erő mikroszkópiás méréssel meghatározott rétegvastagság

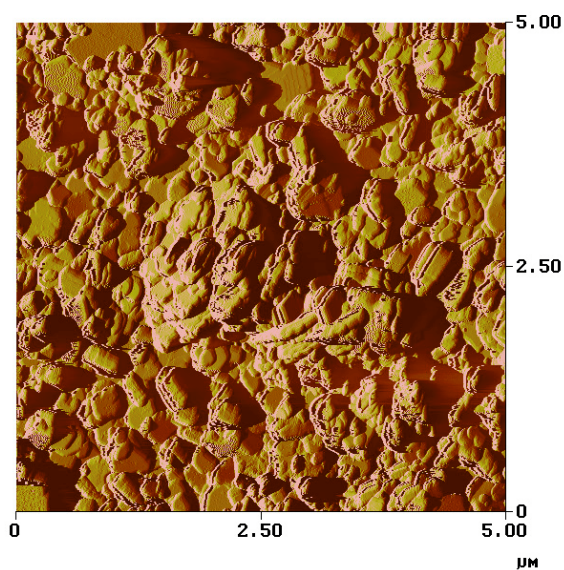
A filmek vastagságának meghatározása közvetlen módszerrel is lehetséges. A módszer lényege, hogy az elkészült filmet atomi erő mikroszkópiával (AFM) végigpásztázzuk és a filmrétegben lévő „egyenetlenségeket” vizsgáljuk. A 2 °C-on készített mintákból felépített 5, 10, 20 bemerítési ciklusszámmal jelzett filmek vizsgálatainak eredményét a **45. a-d ábrákon** mutatom be.



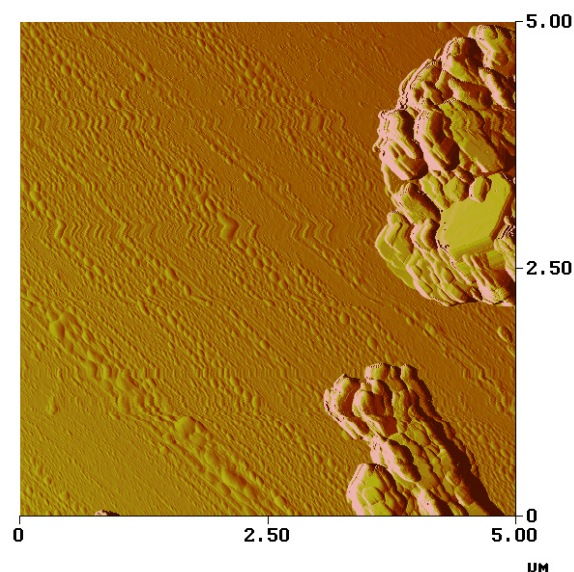
45.a ábra Az 5 bemeztési ciklussal, üveglemez felületén kialakult 3:1 ZnAl LDH réteg AFM felvétele



45.b ábra A 10 bemeztési ciklussal, üveglemez felületén kialakult 3:1 ZnAl LDH réteg AFM felvétele



45.c ábra A 20 bemeztési ciklussal, üveglemez felületén kialakult 3:1 ZnAl LDH réteg AFM felvétele



45.d ábra A 20 bemeztési ciklussal, üveglemez felületén kialakult 3:1 ZnAl LDH réteg karcolása utáni AFM felvétele

A **45. a és b ábrákon** jól látható, hogy a réteget képző anyag szigetszerűen rakódik le az üveglemez felületén. A rétegvastagság, ami ezekben az esetekben az egyedi szigetek magasságainak átlagaként értendő, a mikroszkópot vezérlő program segítségével meghatározható oly módon, hogy nulla magasságnak vesszük (a képen is megfigyelhető) az

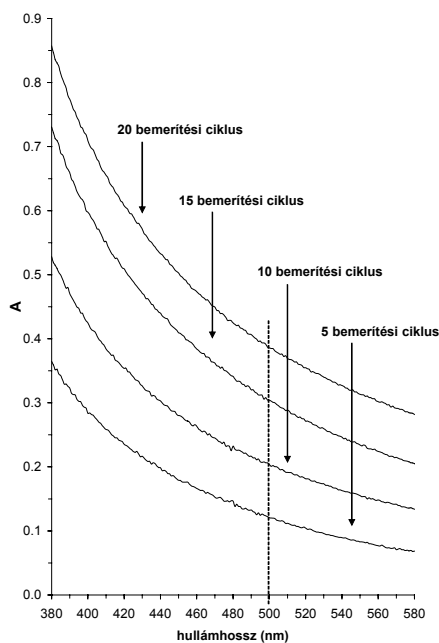
üveglemez felületét és ehhez a szinthez viszonyítva, meghatározzuk az egyes szigetek magasságát. Az **5. táblázatban** feltüntetett rétegvastagság adatok a **45.a, b ábrákon** látható, kb. 150 egyedi sziget magasságának meghatározása utáni átlagértékek. Az említett két ábrán megfigyelhető az is, hogy a bemerítési ciklusszám növekedésével az üvegfelület borítottsága növekszik. Ez azt is jelenti, hogy az egyes bemerítések során nem a rétegek épülnek egymásra, hanem a még be nem fedett felületrészek kerülnek elfoglalásra. A **45.c ábrán** megfigyelhető, hogy már nem jelentkezik üres felület részek, azaz a hordozó felülete teljes mértékben fedett. A korábban bemutatott, ugyanezen filmek abszorbancia mérései azt mutatták, hogy 20 bemerítési ciklus után a felületen megtapadó részecskék mennyisége egyre kisebb és az abszorbancia növekedése telítési jelleget vett fel. Ugyanakkor kb. 10 bemerítési ciklusszámgig az abszorbancia növekedése lineáris, ugyanis ezekben az esetekben még vannak a felületen el nem foglalt részek, ahová a kettős hidroxid részecskék elektrosztatikus kölcsönhatások révén megkötődhetnek.

A 20 bemerítési ciklussal készített film esetében az S-(LDH)₅ és S-(LDH)₁₀ filmeknél alkalmazott rétegvastagság meghatározási mód nem lehetséges, ugyanis nincs szabad hordozófelület. Ezért a film egy részletét alkalmas módszerrel megkarcolva (**45.d ábra**), ezzel a réteget a felületről eltávolítva, a keletkezett „szakadék” mélysége meghatározható. Az **5. táblázat** indirekt és direkt módon meghatározott rétegvastagság adatai azt mutatják, hogy a bemerítések számának növelésével a kétféle független módszerrel meghatározott rétegvastagság adatok közötti eltérések egyre kisebbek. Ennek oka, hogy a fényelnyelési adatokat felhasználó rétegvastagság számítási modell a filmet homogénnek feltételezi és ez negatív hibát eredményez. Látható, hogy amennyiben a borítottság nő, és ezzel a felület heterogenitása csökken, úgy a számított és a közvetlenül mért adatok között eltérések egyre kisebbek lesznek.

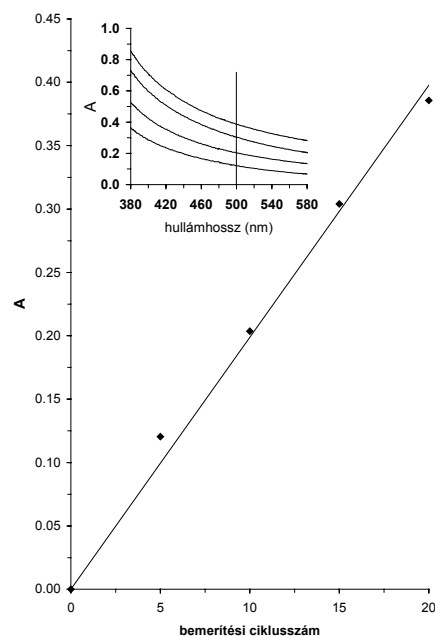
Ha az indirekt és a direkt módszerekkel kapott eredmények közötti különbségeket, ill. a módszerek pontosságát próbáljuk feltérképezni, érdemes megvizsgálni, hogy mekkora felületi koncentráció értékeket tudunk meghatározni az egyes módszerek használatával. Felhasználva az atomi erő mikroszkópiás mérések eredményeit, a felületi koncentráció értékek meghatározásának lehetséges módja, ha a felvételek alapján pontosan meghatározzuk a pásztázott terület (pl. $T = 100 \mu\text{m}^2$) anyaggal borított hányadát. A terület adatok és a közvetlen módszerrel meghatározott rétegvastagságok ismeretében a felületen lévő réteg térfogata számolható (fizikailag homogén réteg, mintha gondolatban a különálló szigeteket szorosan egymás mellé helyeznénk). Mivel a réteget képző anyag sűrűsége ismert, annak tömege számítható. Így a felületen lévő (homogén réteget feltételezve) anyag mennyisége

mg/cm^2 egységben kifejezhető. Ezen értékeket összevetve a fényelnyelési adatokból meghatározott felületi koncentráció adatokkal, (**5. táblázat**) látható, hogy az eredmények igen jó egyezést mutatnak. Ebben az esetben is elmondható, hogy a felület borítottságának növekedésével, a független módszerekkel meghatározott értékek közötti különbségek egyre kisebbek. Az 5 bemerítéssel készített film ($\text{S}-(\text{LDH})_5$) esetén meghatározott borítottság 55,36 %, az $\text{S}-(\text{LDH})_{10}$ esetében 76,90 %, míg az $\text{S}-(\text{LDH})_{20}$ esetén 100 % borítottságot határoztam meg. Az eredmények bizonyítják, hogy az egyszerűen kivitelezhető UV-Vis spektrofotometriás rétegvastagság meghatározás kielégítő eredményeket szolgáltat.

A kizárólag titán-dioxid részecskékből álló vékony rétegek felépülését szintén UV-Vis fotometriával követtem. A vizsgálatok eredményét a **46.a** és **b** ábra szemlélteti. Az előbbi ábrán maguk a spektrumok 380-580 nm hullámhossz tartományba eső részletei láthatók, míg az utóbbin a $\lambda = 500$ nm-en, a spektrumokról leolvasott abszorbancia értékeket tüntettem fel a bemerítési ciklusszám függvényében. A $\lambda = 500$ nm-en történő abszorbancia érték leolvasását a filmek abszorpciós spektrumainak lefutása indokolta, ugyanis a filmek spektrumainak 220-380 nm-es tartománya minden esetben a Beer-Lambert törvény szerinti lineáris tartományon kívül esett, továbbá a nagyobb hullámhosszak tartományában a spektrumok zajtól mentesek voltak.



46. a ábra A P25 TiO_2 -ból felépülő filmek UV-Vis abszorpciós spektrumai a 380-580 nm hullámhossz tartományban



46. b ábra A P25 TiO_2 -ból felépített filmek $\lambda = 500$ nm-en mért abszorbancia értékei

A rétegvastagság számításokat a korábban ismertetett, indirekt módszerekkel végeztem el és a számítások eredményét a **6. táblázatban** mutatom be. Megállapítható, hogy a rétegek épülése még 20 bemeztési ciklus után is lineárisnak adódik, ami azt jelenti, hogy ilyen számú bemeztéssel még nem értem el azt a telítési értéket, amellyel az üveglemez felületének negatív töltésfeleslege teljes mértékben le lenne árnyékolva a pozitív töltésű titán-dioxid részecskékkal.

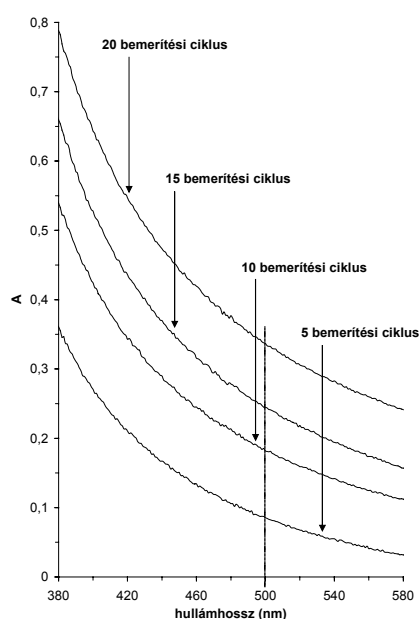
6. táblázat A P25 TiO₂-ból és a P25 TiO₂/Ludox SiO₂-ből készített filmek jellemzése

film anyaga	bemeztési ciklusszám	A ⁽¹⁾ ($\lambda = 500 \text{ nm}$)	C _{felület} ⁽²⁾ (mg/cm ²)	t ⁽³⁾ (nm)
P25 Degussa TiO ₂	5	0,120	0,0100	23
	10	0,204	0,0167	39
	20	0,386	0,0317	74
P25 Degussa TiO ₂ /Ludox SiO ₂	10	(0,182)	(0,0149)	(35)
	20	(0,287)	(0,0235)	(55)

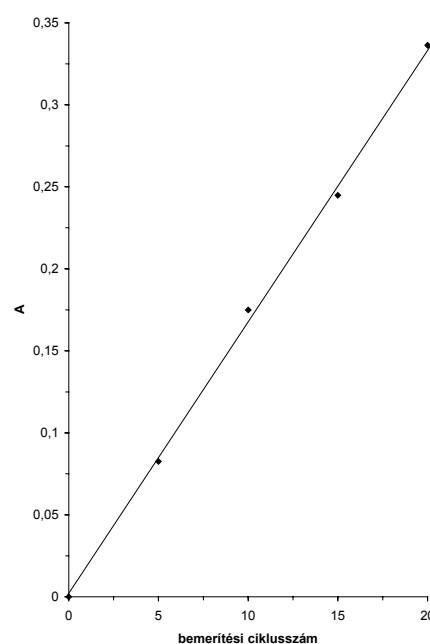
⁽¹⁾ a filmek UV-Vis spektrumairól $\lambda = 500 \text{ nm}$ -en leolvasott érték

⁽²⁾ az adott filmképző anyagból készített szuszpenziók kalibrációs egyenesiből számított felületi koncentráció

⁽³⁾ mértani megfontolások alapján számított film rétegvastagság, ahol a filmek felületének mérete $T = 12,573 \text{ cm}^2$



47. a ábra P25 TiO₂-ból és Ludox SiO₂-ből felépülő alternáló rétegű filmek UV-Vis abszorpciós spektrumai 380-580 nm hullámhossz tartományban



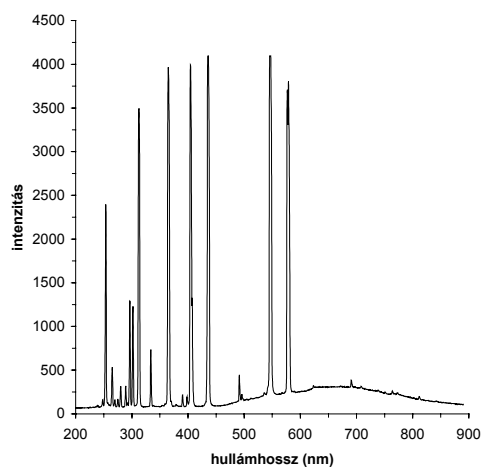
47. b ábra A P25 TiO₂-ból és Ludox SiO₂-ből felépített, váltakozó rétegű filmek $\lambda = 500 \text{ nm}$ -en mért abszorbancia értékei

A titán-dioxidból és szilícium-dioxidból álló, alternáló rétegeket tartalmazó filmek felépülését a **47. a és b ábrán** mutatom be. Ebben az esetben a bemeztési ciklusszámok egy $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ réteg felépítését jelenti, tehát pl. a 20 bemeztési ciklussal jelzett film 20 titán-dioxid és 20 szilícium-dioxid réteg felváltva történő felvitelével alakult ki. A **6. táblázatban**, az alternáló rétegeket tartalmazó filmekre bemutatott rétegvastagság adatok a SiO_2 részecskék hozzájárulása nélkül értendő, mivel azoknak, $\lambda = 500$ nm hullámhosszon nincs elnyelésük. Így az abszorbancia adatok felhasználásával számolt rétegvastagság adatok nem a teljes rétegre, hanem a filmben jelen lévő titán-dioxid rétegek bruttó vastagságát jelöli. Emiatt a kapott adatokat zárójelben szerepeltetem. A szilícium-dioxid leginkább, mint kötőanyag szolgál, ugyanis alkalmazásával akár több tíz kettős, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ réteg is felvihető az üveglemez felületére. További előnye, hogy míg sok esetben a szerves részecskékből álló rétegek között a részecskék töltésével ellentétes töltésű szerves polimer molekulákat alkalmaznak [173], fotokatalitikus reakciókban alkalmazva e filmeket, a kötőanyag maga is oxidálódik, így a filmek irreverzibilis károsodást szenvednek. A szerves, és az UV - fénynek ellenálló kötőanyag alkalmazásával ez a probléma teljes mértékben kiküszöbölhető.

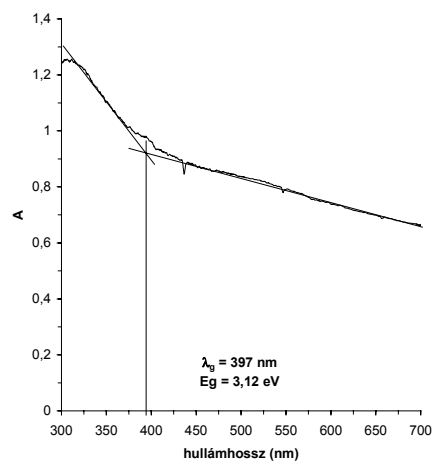
4.4. A TiO_2 /Na-montmorillonit kompozitok fotokatalitikus minősítése

4.4.1. A kompozitok fotokatalitikus minősítése diklór-ecetsav lebontásában, pH-stat módszerrel

A titán-dioxid tartalmú kompozitok katalitikus aktivitását diklór-ecetsav (DCA) fotooxidációjában teszteltem. A diklór-ecetsav modellvegyületként történő alkalmazását az indokolta, hogy sok esetben az ipari szennyvizek szűrhetetlen, és a környezetet súlyosan károsító komponenseként lehet jelen, és emiatt hatékony eltávolítása a mesterséges vagy természetes víztározókból szükséges lehet. A katalitikus teszteléseket a 3.3.14. pontban részletesen leírt, ún. pH-stat módszer alkalmazásával végeztem. A fotokatalizátor anyagokat 200 ml, 1 mmol/l töménységű diklór-ecetsav oldatban szuszpendáltam, állandó ionerősséget biztosítva ($I = 10 \text{ mmol/l}$, KNO_3). A kompozit anyagok felhasználása esetén a szuszpenziók töménysége 0,1 % (g katalizátor/ 100 ml oldat) volt. A kísérleteknél használt reaktor elvi felépítését a 3.3.15.a pontban ismertettem. A megvilágítások során a 3.3.15.a pontban (3)-as számmal jelölt nagynyomású higany-gőz lámpa emissziós spektrumát a **48. ábra** szemlélteti.



48. ábra A 400 W teljesítményű, nagynyomású higany-gőz lámpa emissziós spektruma



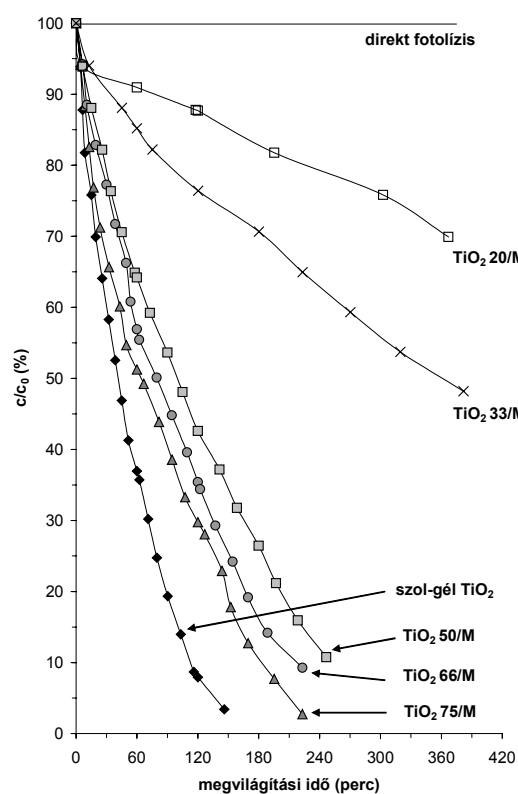
49. ábra Az 50°C-on szárított szol-gél TiO_2 abszorpciós spektruma

Látható, hogy a lámpa spektruma gazdag a 300-600 nm hullámhossz tartományba eső vonalakban, amelyek alkalmasak a szol-gél eljárással készített titán-dioxid részecskéinek gerjesztésére, ugyanis azok gerjesztési küszöbértékét a **49. ábrán** látható módon 397 nm-nek határoztam meg.

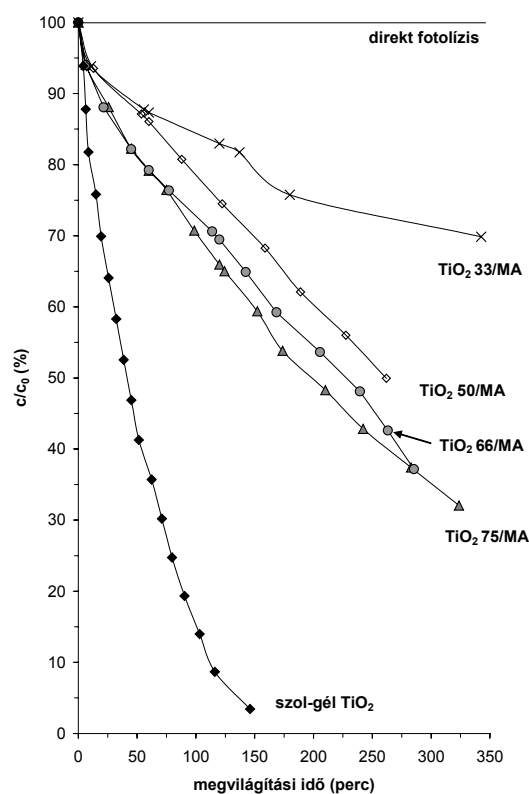
A diklór-ecetsav megfelelő hullámhosszúságú fény ($\lambda = 320-700$ nm) és fotokatalizátor együttes jelenlétekor lejátszódó reakciója Bahnemann és mtsai szerint [122]:



A reakció során keletkező proton mennyisége a pH-érték folyamatos változása révén minden idő pillanatban követhető. A kiindulási diklór-ecetsav koncentráció ismeretében az adott időpontban mért pH-érték, ill. a szuszpenzióhoz adagolt lúgtérfogat alapján az aktuális diklór-ecetsav koncentráció, ill. annak csökkenése számítható. A kiindulási sav koncentrációt 100 %-nak véve az **50. ábrán** bemutatott bontási görbéket kapjuk. Az ábrán a TiO_2 /M sorozat, valamint a szol-gél TiO_2 alkalmazása mellett, ill. a direkt fotolízissel (nincs katalizátor anyag a rendszerben) kapott eredményeket szemléltetem.



50. ábra A TiO_2 /M sorozat bontásgörbéi
DCA lebontására



51. ábra A TiO_2 /MA sorozat bontásgörbéi
DCA lebontására

A **7. táblázatban** számszerűen feltüntettem az egy órás megvilágítási idő eltelte után kapott lebontási adatokat, mint a termelt sav mennyisége (mmol egységben), továbbá a katalizátor anyag bemérésére, ill. az adott kompozit tiszta titán-dioxid tartalmára vonatkoztatott termelődött sav mennyiségeket, valamint a konverziót, ill. a látszólagos sebességi állandót (k). Az **50. ábrán** látható görbék kezdeti, lineáris szakaszára (kb. 40 perces megvilágítási idő) illesztett egyenes meredekségéből a látszólagos sebességi állandó értéke számolható. Látható, hogy abszolút értékben a kompozitok titán-dioxid tartalmának növekedésével nő a katalitikus hatékonyság, továbbá nő a reakció kezdeti sebessége.

7. táblázat A diklór-ecetsav fotokatalitikus bontása során számított eredmények

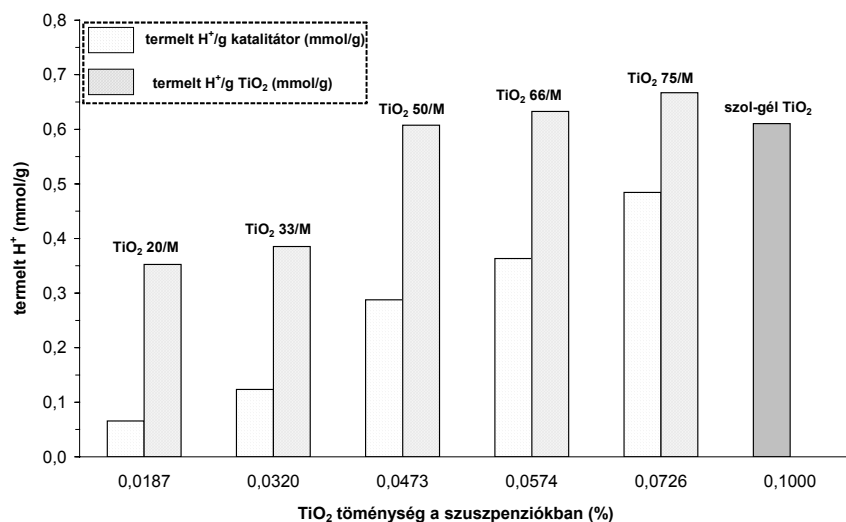
minta	TiO ₂ tartalom (%)	fogyott lág (mL)	termelt sav (mmol)	termelt sav (mmol/g katalizátor)	termelt sav (mmol/g TiO ₂)	konverzió (%)	k (sec ⁻¹)
szol-gél TiO ₂	100	10,95	0,1221	0,6105	0,6105	63,06	-0,0326
TiO ₂ 75/M	72,6	8,78	0,0969	0,4843	0,6670	50,49	-0,0224
TiO ₂ 66/M	57,4	7,85	0,0727	0,3633	0,6329	38,24	-0,0155
TiO ₂ 50/M	47,3	6,24	0,0575	0,2877	0,6077	30,47	-0,0121
TiO ₂ 33/M	32,0	2,53	0,0247	0,1234	0,3853	13,25	-0,0043
TiO ₂ 20/M	18,6	1,50	0,0131	0,0657	0,3523	7,09	-0,0009
TiO ₂ 75/MA	69,0	3,59	0,0389	0,1945	0,2818	20,85	-0,0070
TiO ₂ 66/MA	63,5	3,56	0,0387	0,1935	0,3047	20,76	-0,0064
TiO ₂ 50/MA	47,4	2,21	0,0260	0,1297	0,2743	13,93	-0,0035
TiO ₂ 33/MA	29,4	2,11	0,0235	0,1175	0,3994	12,66	-0,0028
TiO ₂ 20/MA	18,9	0	0	0	0	0	-
Na- montmorillonit	0	0	0	0	-	0	-
direkt fotolízis	0	0	0	0	0	0	-

Az **51. ábrán** a TiO₂ /MA sorozat és a szol-gél TiO₂ alkalmazásával, valamint a direkt fotolízissel kapott bontásgörbéket tüntettem fel. Ezen eredmények alapján is elmondható, hogy a kompozitok félvezető tartalmának növekedésével nő a fotokatalitikus aktivitás.

Annak ellenére, hogy abszolút értékben az alkalmazott katalizátorok titán-dioxid tartalmának növekedésével nő a fotokatalitikus hatékonyság, a kompozitok tiszta titán-dioxid tartalmára vonatkoztatott eredmények mást mutatnak. Az egy órai megvilágítási idő elteltével, a kapott lág fogyás alapján számolt termelődött sav anyagmennyiségét (mmol egységben megadva) a bemért katalizátor tömegére, vagy a bemért katalizátor titán-dioxid tartalmára fajlagosítva más eredményeket kapunk. A számolt adatokat a **7. táblázat** tartalmazza, valamint a TiO₂ /M sorozatra az **52. ábrán** szemléltetem. Ha az **1 g katalizátor** bemérésre

történt fajlagosításokat tekintjük, akkor a korábban tett megállapítások hasonlóak, vagyis a kompozitok titán-dioxid tartalmának növekedésével nő a katalitikus aktivitás. A kompozitok tiszta titán-dioxid tartalmára vonatkoztatott eredmények szerint, a növekvő titán-dioxid tartalommal nő a hatékonyság, viszont a tiszta szol-gél TiO_2 minta esetén elért bontási eredmény alacsonyabb, mint a TiO_2 75/M és a TiO_2 66/M minta esetén számított eredmény.

Látható, hogy a TiO_2 20/M és TiO_2 33/M alacsonyabb fotokatalitikus aktivitást szolgáltat az előzőekben említett mintákhoz képest.



52. ábra Fajlagosított bontási eredmények 1 órás megvilágítási idő után a TiO_2 /M sorozat esetében

A korábban bemutatott fotokatalitikus reakcióban, ill. az alkalmazott katalizátorok esetében több hatás együttes jelenléte eredményeként alakul ki a tapasztalt katalitikus hatékonyság. Az egyik tényező a katalizátor titán-dioxid tartalma, a másik a modellvegyületnek a katalizátor felületén bekövetkező adszorpciója, a harmadik az ún. árnyékoló hatás.

4.4.2. Az adszorpció hatása a diklór-ecetsav fotooxidációjában

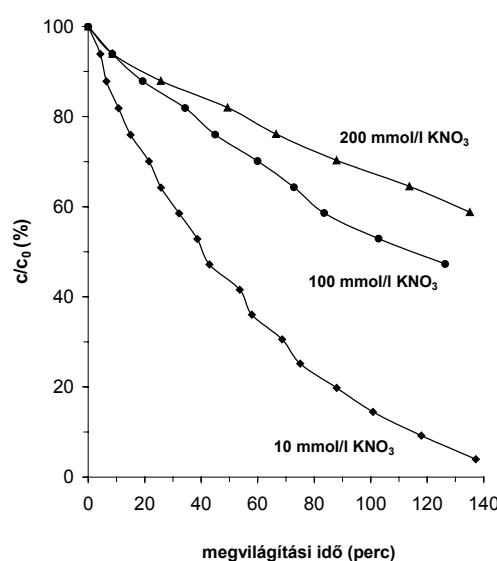
Mivel a fotokatalitikus aktivitás a kompozitok titán-dioxid tartalmának növekedésével nő, feltételezhető, hogy a katalizátor felületén bekövetkező adszorpciónak szerepe van a katalízis folyamatában. Ugyanis a diklór-ecetsav (DCA) kicsi hányada az alkalmazott pH-értéken ($\text{pH} \sim 3$) diklór-acetát (DCA^-) anion formában van jelen, amire a titán-dioxid felületén a $\text{pH} \sim 3$ -as értéken bekövetkező protonálódás miatt [171, 172] kialakuló pozitív töltésű felületi hidroxil csoportok (Ti-OH_2^+) vonzóerőt fejtenek ki. Ha a felületre kötődött diklór-

acetát anionok oxidálódnak, akkor helyükre új diklór-acetát anionok lépnek a tömbi fázisból, ahol egyébként az aktuális pH és diklór-ecetsav pK_a (= 4,15) értéke határozza meg az egyes speciesek (pl. DCA, ill. DCA^-) abszolút mennyiségét. Jóllehet, adott idő pillanatban a diklór-ecetsav disszociációja miatt a rendszerben jelenlevő diklór-acetát anionok ionok hányada kicsi, mégis ezen anionok adszorpciója miatt bekövetkező fotooxidáció igen nagy lehet.

Annak bizonyításaként, hogy a diklór-acetát anionok adszorpciója a titán-dioxid részecskék felületén kulcsfontosságú a fotooxidációs folyamatban, különböző ionerősségek alkalmazása mellett is elvégeztem a fotokatalitikus lebontásokat. A szervesetlen fém-oxid részecskék esetében a közeg alkalmazott pH-értékétől és az elektrolit koncentrációtól függ a felületi töltéssűrűség. A titán-dioxid részecskék esetében a H^+ és a OH^- ionok a potenciál meghatározó ionok. A felületi potenciál nagysága, ill. előjele a potenciál meghatározó ionok egyensúlyi oldatfázisbeli aktivitásától függ. Emiatt vizes közegű rendszerekben, adott pH-érték alkalmazása mellett a felületi potenciál előjele és nagysága jellemző az adott fém oxidra. Állandó pH-érték mellett, vagyis állandó felületi potenciálnál az indifferens elektrolit koncentrációjának növelésével növekszik a felületen uralkodó felületi töltés, ill. a felületi töltéssűrűség. Az indifferens ellenionok elektrosztatikai vonzások következtében felhalmozódnak a töltött felülethez közeli síkokban, árnyékolva ezzel a felületi töltést. A töltésárnyékoló hatás eredménye az elektromos kettős réteg beszűkülése, ami azt jelenti, hogy a diffúz rétegben elhelyezkedő potenciál meghatározó ionok nagyobb számban vehetnek részt a felületi töltés kialakításában, azonos oldatfázisbeli aktivitásuk mellett. Ha az ionerősséget legalább egy nagyságrenddel megnöveljük ($I = 10 \text{ mol/l}$ értékről $I = 100 \text{ mmol/l}$ értékre), akkor az ellenionok (ez esetben a nitrát-ionok) koncentrációja a diklór-acetát anionokhoz képest legalább két nagyságrenddel nagyobb lesz, továbbá a felületi töltéssűrűség értékek is növekedni fognak. Eszerint a diklór-acetát anionok adszorpciója növekedne, amennyiben azok specifikusan adszorbeálódnának, vagy felületi reakció révén kötődnének a titán-dioxid részecskék felületére. Ezzel párhuzamosan a fotokatalitikus hatékonyság növekedne, feltételezve, hogy a modellvegyület adszorpciója elsődleges fontosságú a katalitikus folyamat során.

Az **53. ábrán** a szol-gél TiO_2 minta alkalmazása mellett, eltérő ionerősség értékek használatával elért katalitikus eredményeket (maradék DCA mennyisége %-ban kifejezve a megvilágítási idő függvényében) szemléltetem. Látható, hogy az ionerősség növelésével a lebontott diklór-ecetsav mennyisége egyre csökken, vagyis a 10 mmol/l koncentráció esetén egy óra megvilágítás után kb. 64 %-a, 100 mmol/l esetén 30 %-a, míg 200 mmol/l esetén 21 %-a bomlik el a kezdeti diklór-ecetsav mennyiségének. A tapasztalt jelenség magyarázata a

következő. Mivel az inert elektrolit koncentrációjának növelésével nem növekszik a katalitikus hatékonyság, inkább erőteljesen lecsökken, egyfelől kijelenthető, hogy a diklór-acetát anionok nem kötődnek specifikusan a titán-dioxid részecskék felületéhez. Másfelől a részecskék felületén helyet foglaló pozitív töltésű adszorpciós helyekért folytatott versengés a nitrátionok és a diklór-acetát ionok között még kiegyenlítetlenebbé válik, ugyanis az oldat fázisban lévő nitrátionok mennyisége két nagyságrenddel nagyobb, mint a diklór-acetát anionok mennyisége. Más szavakkal, a pozitív töltésű felületi helyeket a nitrátionok foglalják el, így a diklór-acetát anionok nagyrészt kiszorulnak a felületről, így kisebb mértékben tudnak részt venni a fotooxidációs folyamatban.



53. ábra Az eltérő ionerősségek alkalmazása mellett elért bontási eredmények

Az **53. ábrán**, a nagyobb ionerősségek esetén bemutatott kisebb mértékű bomlás annak tulajdonítható, hogy a részecskék felületéhez közeli síkokban (adszorpciós réteg) az indifferens elektrolit és a modellvegyület anionjai együttesen vannak jelen, és az előbbi ionok nagy feleslege miatt a modellvegyület anionjai csak sokkal kisebb hányadban jutnak el a felületre, ahol azután fotooxidációs bomlást szenvednek. E modell szerint az ionerősség növelésével a katalitikus aktivitás csökken az adott katalizátor anyag, adott koncentrációban történő alkalmazása mellett. Ez jól mutatja, hogy a modellvegyület (nem specifikus) adszorpciója meghatározó a fotooxidációs folyamatban. Ellenkező esetben, vagyis ha a modell vegyület anionjai specifikus adszorpció révén kötődnének a felülethez, továbbá ha a fotooxidáció csakis a tömbi, folyadékfázisban jelen lévő hidroxilgyökök révén valósulna meg,

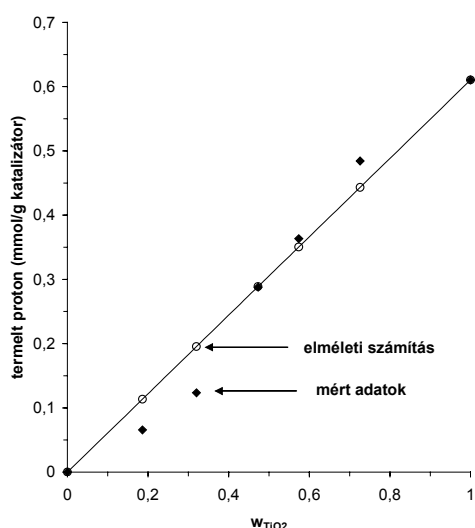
akkor az alkalmazott, eltérő ionerősségek mellett magasabb, ill. azonos fotokatalitikus aktivitást kellett volna meghatározni.

Megjegyzendő, hogy az irodalomban találhatunk olyan publikációkat, amelyekben a lebontási kísérleteknél alkalmazott elektrolit minőségének és mennyiségének hatását vizsgálják. Kimutatták, hogy a klorid-, és a szulfácionok kedvezőtlenül befolyásolják a fotooxidációs folyamatokat és az elektrolit koncentráció növelésével ez a hatás kifejezettebbé válik, továbbá ugyanezen körülmények között a nitrácionokat tartalmazó elektrolit nem befolyásolja a katalitikus hatékonyságot [174]. Emiatt választottam a kálium-nitrátot, mint inert elektrolitot a fotooxidációs folyamatok során alkalmazott konstans ionerősség értékek beállításához.

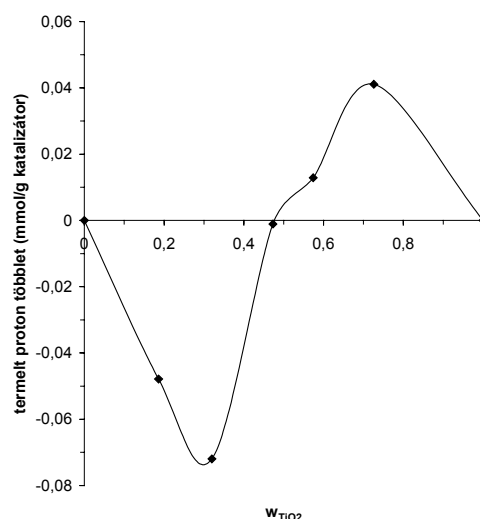
4.4.3. A hordozóhatás szerepe a diklór-ecetsav fotooxidációjában

Az agyagásvány, mint hordozó szerepe összetett. Egyfelől a titán-dioxid részecskék kristályrácsában a gerjesztő fény hatására bekövetkező töltésszétválás rekombinációját fékezheti [175], ezáltal a katalitikus aktivitást növelheti, másfelől árnyékoló hatást fejt ki, azaz a rendszerbe beérkező UV fotonok bizonyos hányadát szórja, vagy elnyeli, ezáltal a katalitikus aktivitást csökkentheti. A katalitikus aktivitást növelő hatására bizonyíték, hogy az **52. ábrán** és a **7. táblázatban** bemutatott eredmények alapján a TiO_2 66/M és TiO_2 75/M nanokompozitok esetén a titán-dioxid tartalomra fajlagosított eredmények a nagyobbak, mint a szol-gél TiO_2 alkalmazásával elért eredmény. Annak kimutatására, hogy a hordozónak milyen jellegű szinergikus hatása van, vagyis hogy növeli-e, avagy inkább csökkenti a katalitikus hatékonyságot az alábbi megfontolásokat tettem. Ismerve azokat a lebontási eredményeket (mmol/g katalizátor egységben), amelyeket egy óra megvilágítás után kapunk a 0 % titán-dioxid (ebben az esetben a tiszta Na-montmorillonit hordozó) és a 100 % szol-gél TiO_2 minta használata esetén, ki tudjuk számítani azt az elméletileg termelődött sav mennyiséget mmol/g katalizátor egységben, amit a két komponens fizikai keverésével érhetnénk el. Ezeket a számított eredményeket reprezentálja az **54. ábrán** az egyenes vonallal összekötött pontsorozat. Összevetve ezen értékeket a ténylegesen mért értékekkel, láthatóvá válnak az eltérések ezen egyenestől. Amennyiben a mért és a számított adatok közötti különbségeket ábrázoljuk a kompozitok titán-dioxid tömeghányadának függvényében, akkor az **55. ábrán** bemutatott eredményekhez jutunk. Korábban az **52. ábrán** bemutatott, a kompozitok titán-dioxid tartalmára vonatkoztatott eredmények alapján is azt a megállapítást tettem, hogy a TiO_2 20/M és a TiO_2 33/M minták esetében alacsonyabb, míg a TiO_2 66/M és

TiO₂ 75/M kompozitok esetén nagyobb fajlagos bontást tudtam elérni, összehasonlítva a tiszta szol-gél TiO₂ mintával kapott eredménnyel. Az **55. ábrán** egyértelműen látszik, hogy a kisebb titán-dioxid tartalmaknál a hordozó kedvezőtlen hatása, míg nagyobb titán-dioxid tartalmaknál a pozitív, szinergikus hatása érvényesül. A kedvezőtlen hatás és az alacsony fotokatalitikus hatékonyság annak tulajdonítható, hogy amikor a kompozitok titán-dioxid tartalma alacsony, akkor a hordozó lamellái által bekövetkező árnyékolási hatás erőteljesebb. Nagyobb titán-dioxid tartalmaknál, viszont az árnyékoló hatás már nem annyira jelentős, és figyelembe véve, hogy a lamellák egyre nagyobb hányada borított a titán-dioxid részecskékkel, a rekombinációt lassító hatás érvényesül. Továbbá az **55. ábrán** megfigyelhető az is, hogy a TiO₂ 50/M kompozit esetén e két hatás, mintegy kiegyenlíti egymást és így a tiszta szol-gél TiO₂-dal azonos mennyiséget sikerült produkálni.

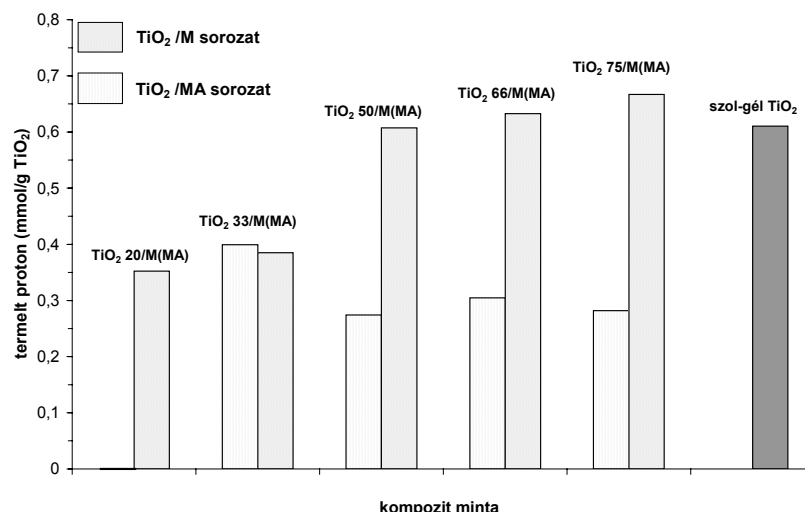


54. ábra A TiO₂ /M sorozat esetén elméletileg számolható protontermelés, ill. a fotokatalitikus reakciók során mért adatok összevetése



55. ábra A TiO₂ /M sorozat esetén számolt termelt proton többlet értékek változása a TiO₂/ rétegszilikát aránnyal 60 perces lebontási idő után

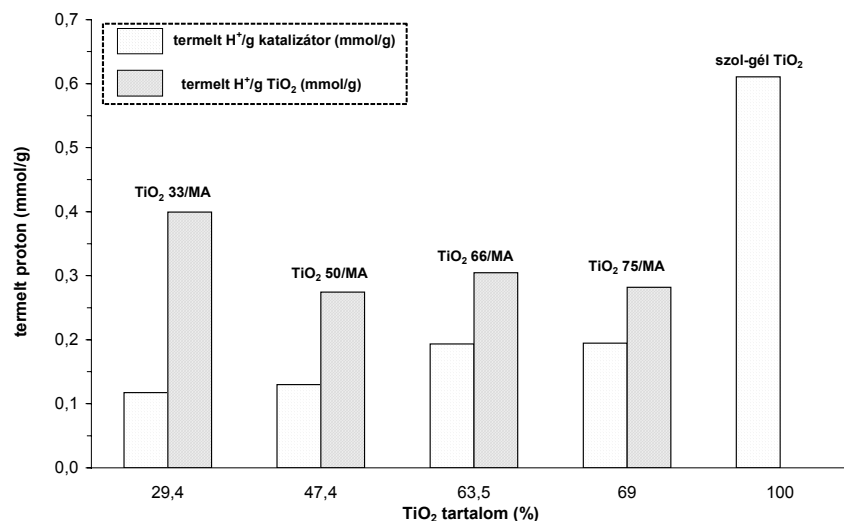
Az „M” sorozathoz képest magasabb fajlagos felület értékek és az optikai tulajdonságok alapján azt várhatnánk, hogy a TiO₂ /MA sorozat tagjai nagyobb fotokatalitikus aktivitást fognak szolgáltatni.



56. ábra A TiO₂ /M és a TiO₂ /MA sorozat titán-dioxid tartalomra vonatkoztatott lebontási eredményeinek összehasonlítása

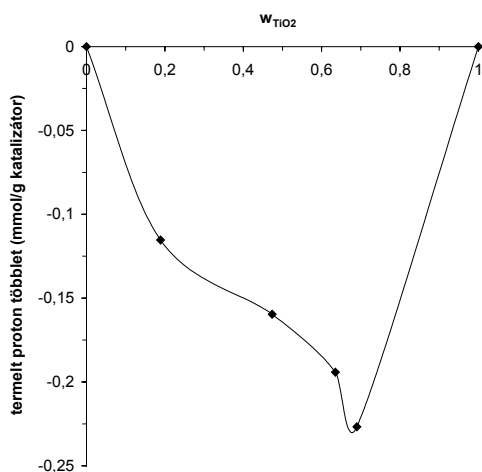
A TiO₂ /M sorozat titán-dioxid tartalomra vonatkoztatott eredményeit (termelt **proton** mennyisége) a TiO₂ /MA sorozatra vonatkozó eredményekkel összevetve, látható, hogy ez utóbbi sorozat lényegesen kisebb katalitikus aktivitást produkált, melyet a **56. ábra** szemléltet. Megjegyzendő, hogy a TiO₂ 20/MA mintára egy óra megvilágítási idő után kapott érték 0 mmol/g TiO₂.

Ahogy az a 4.1.2. fejezetben említettem, az erősen savas közeg (pH = 1) a montmorillonit kristályát megtámadja, és az alumínium tartalom kioldódása miatt megváltozik, mind fizikai, mind kémiai jellege [162, 163]. A montmorillonit rács jellegének megváltozása miatt, az nem tudja a titán-dioxid részecskékben bekövetkező töltésszétválást követő rekombinációt hátráltatni, így ezekben a kompozitokban (TiO₂ /MA sorozat) gyengébb katalitikus aktivitást érhetünk el. Ez megfigyelhető a **7. táblázatban** bemutatott eredményeken, ill. az **56.** és az **57. ábrán**. Ez utóbbi ábrán a TiO₂ 20/MA kompozit alkalmazásával kapott eredményt nem tüntettem fel, mivel az egy órai megvilágítási idő alatt nem következett be mérhető mennyiségű savtermelés.

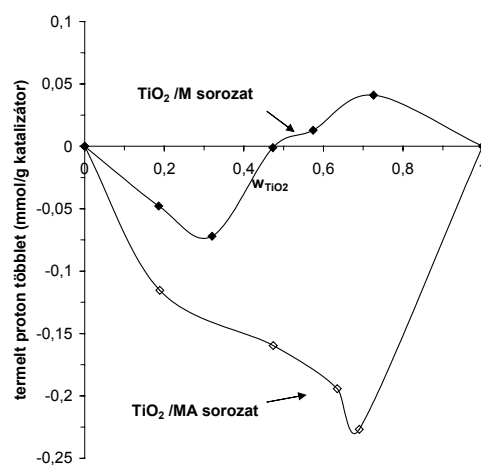


57. ábra Fajlagosított bontási eredmények 1 órás megvilágítási idő után a TiO₂ /MA sorozat esetében

Az **58. ábrán** a kompozitokban lévő titán-dioxid tömegtörtjeinek függvényében ábrázoltam a mért és a számított fajlagosított termelt sav mennyiségek közötti különbségeket. Látható, hogy minden kompozit összetételénél a termelt proton többlet értéke negatív, ami azt jelenti, hogy ugyanezen tömegtörtekkel jellemezhető szol-gél TiO₂ és savazott montmorillonit minták fizikai keverékeivel elért fotokatalitikus hatékonyság minden esetben magasabb hatékonyságot szolgáltatna. Összevetve a két kompozit sorozat esetén kapott termelt sav többleteket az **59. ábrán** feltüntetett eredményekhez jutunk.

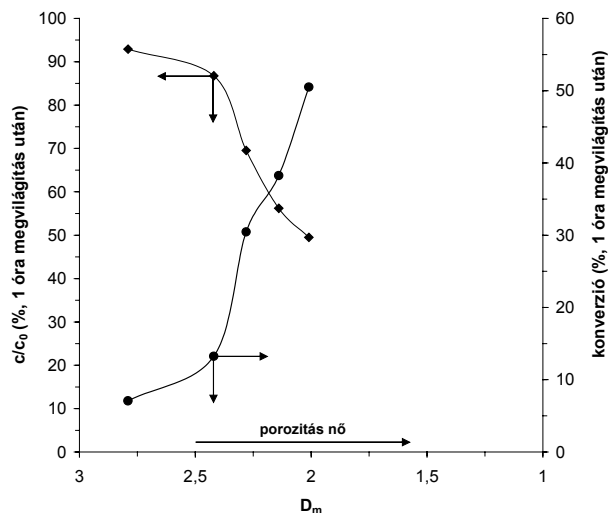


58. ábra A TiO_2 /MA sorozat esetén számolt termelt sav többlet értékek



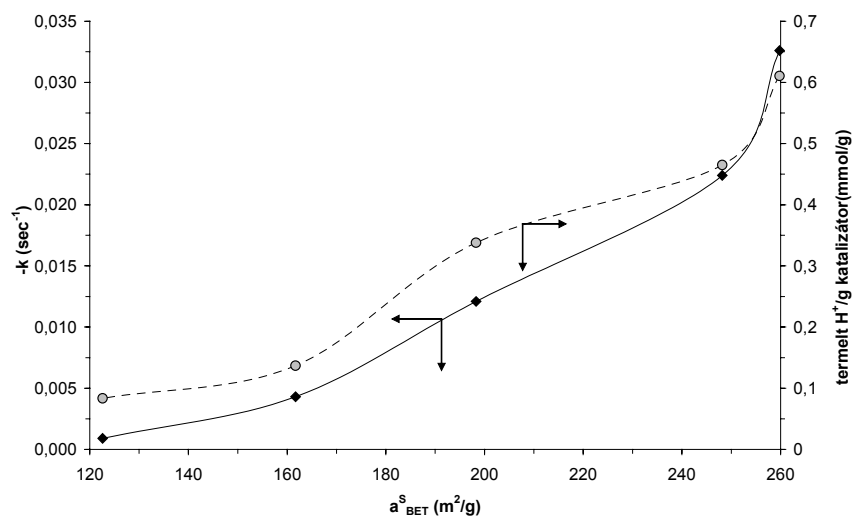
59. ábra A TiO_2 /M és a TiO_2 /MA sorozat esetén számolt termelt sav többlet értékek összehasonlítása

Sok esetben, ahol a szerzők a hordozó által megnövelt katalitikus aktivitást elemzik, azzal magyarázzák a jelenséget, hogy a hordozó, mint adszorbens hat és ezen keresztül javítja a katalitikus hatékonyságot. Természetesen rámutatnak, hogy a nagyobb fajlagos felület nagyobb katalitikus hatékonyságot eredményez. Kísérleteim alapján elmondható, hogy ez nem minden esetben igaz. A **60. ábrán** a TiO_2 /M sorozat esetén az egy óra megvilágítási idő után számított maradék diklór-ecetsav mennyiségét valamint a konverzió adatokat ábrázoltam a kompozit minták szerkezetére jellemző, SAXS kísérletekkel meghatározott tömegfraktál értékeinek függvényében. A tömegfraktál értéke $1 < D_m < 3$ között változhat, ahol 3 a tömör, míg az 1 érték a teljesen pórusos mintára jellemző. A tömegfraktál értékek csökkenése a belső diszkontinuitások megjelenését mutatja, mellyel a minták pórusossága, ill. a fajlagos felület értékeik növekednek (lásd. 4.1.2. fejezet). Az ábráról leolvasható, hogy a minták tömegfraktál értékeinek csökkenésével az adott idő alatt lebontott diklór-ecetsav mennyisége növekszik.



60. ábra Az egy óra megvilágítási idő után kapott maradék diklór-ecetsav és a konverzió értékek a kompozit minták tömegfraktál értékeinek függvényében a TiO_2 /M sorozat esetén

A **61. ábrán** a látszólagos sebességi állandó, valamint az egy óra megvilágítási idő után kapott fajlagosított lebontási eredményt a minták fajlagos felületének függvényében ábrázoltam a TiO_2 /M sorozat és a szol-gél TiO_2 minta esetében.

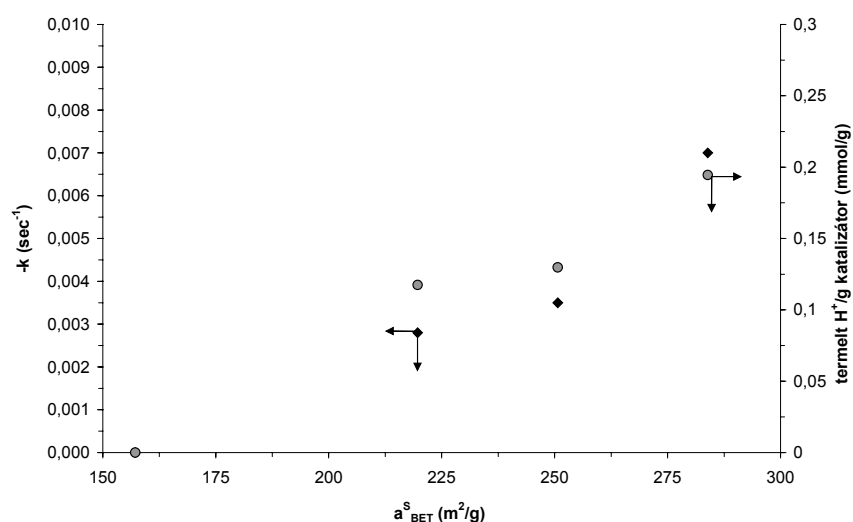


61. ábra Látszólagos sebességi állandó, valamint a fajlagos bontási eredmény a TiO_2 /M sorozat esetén

Látható, hogy a kompozitok fajlagos felületének növekedésével a bemutatott katalitikus hatékonyság növekedések. Mivel a fajlagos felület növekedés közvetlen kapcsolatban van a minták titán-dioxid tartalmával, továbbá annak ismeretében, hogy a fotooxidáció a titán-dioxid részecskék felületén játszódik le megállapítható, hogy a katalitikus

aktivitás növekedés nem elsősorban a fajlagos felület növekedésével van közvetlen kapcsolatban, hanem sokkal inkább a minták titán-dioxid tartalmának növekedésével.

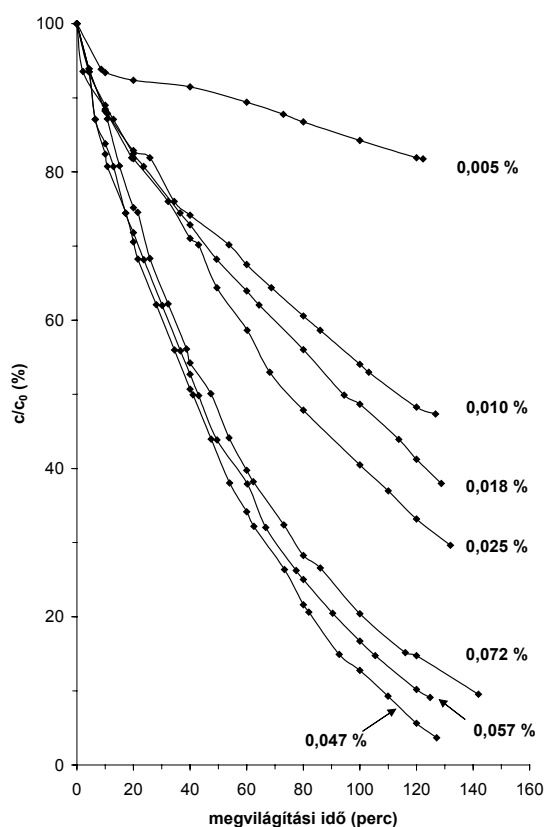
A TiO_2 /M sorozat tagjaihoz képest minden esetben nagyobb fajlagos felülettel rendelkező TiO_2 /MA sorozat tagjai esetében a **62. ábrán** és a **7. táblázatban** bemutatott fotooxidációs lebontási eredmények jóval alacsonyabbak. Ugyanakkor ez utóbbi sorozaton belül a kompozitok titán-dioxid tartalmának növekedésével a katalitikus hatékonyság nő. Bemutattam, hogy a $\text{pH} = 1$ közeg a kompozitok fajlagos felületét nagymértékben megnöveli, esetenként több $10 \text{ m}^2/\text{g}$ -mal, ennek ellenére minden esetben, amikor a kompozitokat $\text{pH} = 1$ közegben készítettem sokkal gyengébb hatékonyságot értem el. Ez bizonyítja, hogy a hordozó nem, mint adszorbens játszik szerepet a folyamatban, sokkal inkább a rekombinációt fékező szerepe van. Ezért a TiO_2 /MA sorozat esetén, ahol a hordozó kristályszerkezete, továbbá kémiai és fizikai tulajdonágai megváltoznak, nem tudja kifejtetni a töltésszétválást követő rekombinációt fékező tulajdonságát.



62. ábra Látszólagos sebességi állandó, valamint a fajlagos bontási eredmény a TiO_2 /MA sorozat esetén

4.4.4. A szuszpenzió töménység hatása a diklór-ecetsav fotooxidációjára

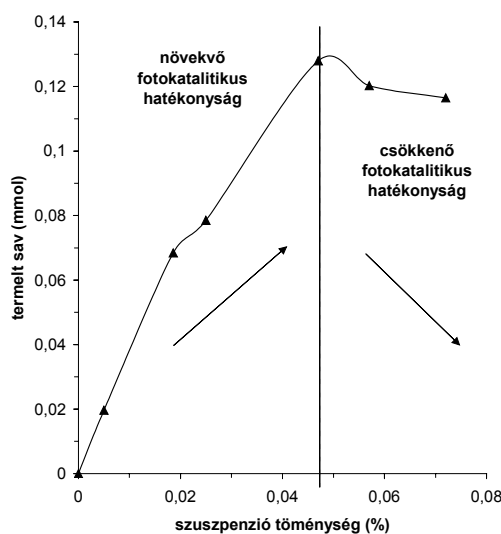
A fotokatalitikus hatékonyságot csökkentő fényszórási effektus kimutatására független kísérletekben, különböző szuszpenzió töménységek alkalmazása mellett végeztem el a fotooxidációs lebontási kísérleteket. A megvilágítások során a szol-gél TiO_2 mintát használtam. Vizsgáltam, hogy melyik koncentráció érték esetén érhető el maximális fotokatalitikus hatékonyság úgy, hogy a fényszórásból származó katalitikus hatékonyság csökkenés még nem számottevő. Az eltérő szuszpenzió töménységekkel végzett lebontások eredményeit a **63. ábrán** szemléltetem.



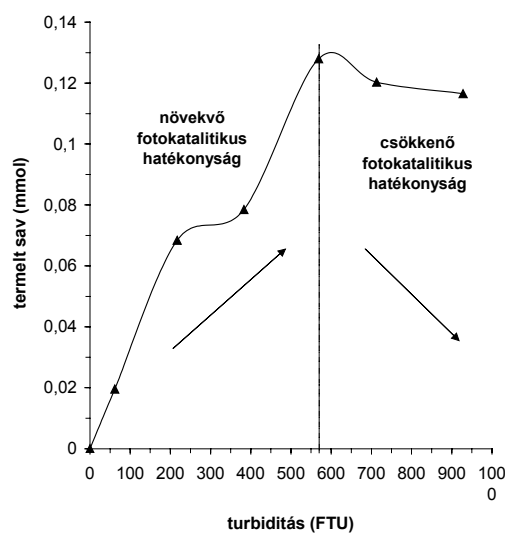
63. ábra A szol-gél TiO_2 -dal végzett lebontások különböző szuszpenzió töménységek alkalmazásával

Látható, hogy a szuszpenziók töménységét növelve a diklór-ecetsav bomlása egyre nagyobb mértékű. Az adatok szemléletesebb összehasonlítása érdekében az egy óra megvilágítási idő után kapott termelt sav mennyiségét (*mmol* egységben) a szuszpenziók koncentrációjának függvényében ábrázoltam, melynek eredményét a **64. ábrán** mutatom be. A diszperziók töménységét növelve nő a termelt sav mennyisége, majd a 0,047 % koncentráció értéket meghaladva visszahajlást tapasztaltam. Ezt a visszahajlást mutattam ki

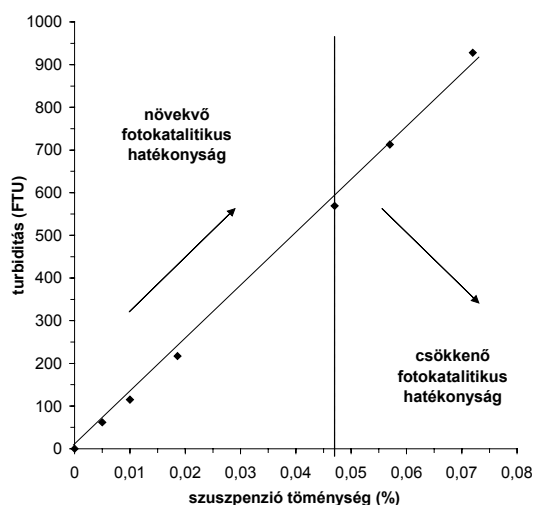
abban az esetben is, amikor nem a szuszpenziók töménységének, hanem ugyanezen szuszpenziók turbiditásának függvényében ábrázoltam a lebontási adatokat (**65. ábra**). A jelenség magyarázata a töményebb szuszpenziók kisebb fényáteresztésében keresendő. Mások is kimutatták, hogy az adott fotokatalizátor anyag esetében, annak gerjesztési tartományában a fény abszorpció dominál, míg a nagyobb hullámhosszak tartományában a szórás tulajdonságok a meghatározóak, amelyet a részecskeméret és a szuszpenzió töménység erőteljesen befolyásol [176]. Kisebb szuszpenzió töménységek esetében elsődlegesen a fényelnyelés dominál, vagyis a beeső fotonok nagyobb hányada képes gerjesztő hatást kiváltani a diszpergált titán-dioxid részecskékből, mivel maga a fényszórás effektus kisebb mértékű. Nagyobb szuszpenzió töménység esetében a fényszórás effektus válik meghatározóvá, így a reaktor falán belépő fotonok kisebb mennyisége hasznosul gerjesztésre.



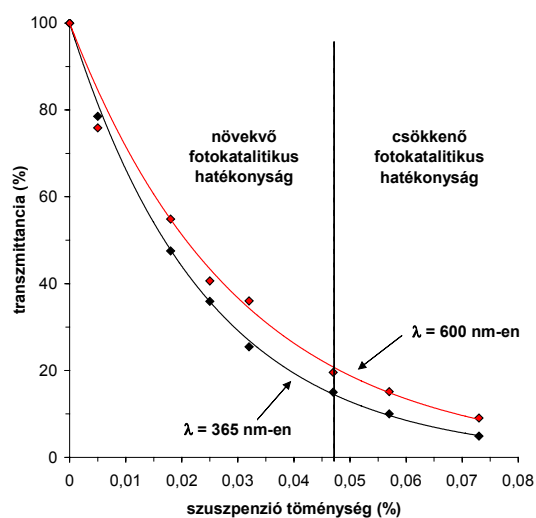
64. ábra Az egy óra megvilágítási idő után termelt sav mennyisége a szuszpenziók koncentrációinak függvényében



65. ábra Az egy óra megvilágítási idő után termelt sav mennyisége a szuszpenziók turbiditásainak függvényében



66. ábra A szuszpenziók zavarosságának változása azok töménységével

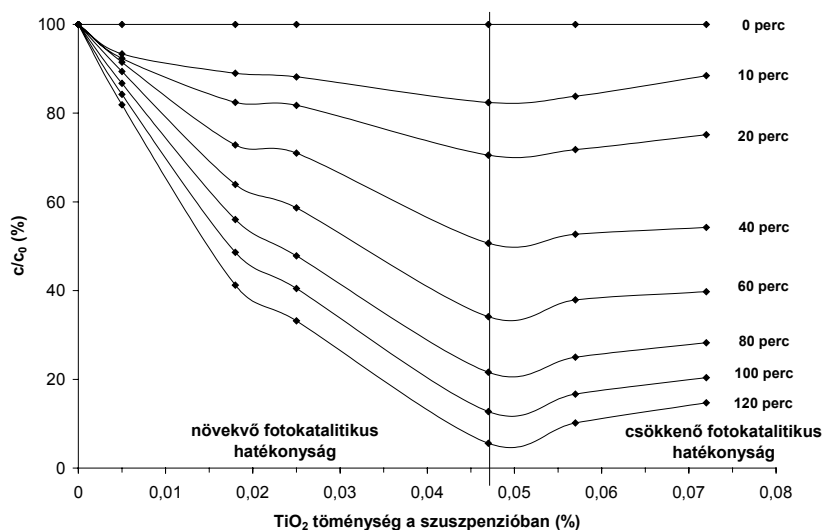


67. ábra A szuszpenziók fényáteresztésének változása a koncentrációval $\lambda = 365$ és 600 nm hullámhossz értékeken

Jóllehet a szuszpenziók zavarossága lineárisan növekszik a koncentrációjukkal (**66. ábra**), ugyanakkor a fényáteresztő képességük azzal exponenciálisan csökken. A **67. ábrán** szemléltetem a szuszpenziók fényáteresztő képességét töménységük függvényében. E vizsgálatokat $\lambda = 365$ és 600 nm hullámhosszakon végeztem, 1 cm fényút hosszúságú küvettát alkalmazva. Megfigyelhető, hogy a titán-dioxid gerjesztési hullámhosszához közeli értéknél ($\lambda_g = 397$ nm) a fényáteresztő képesség kisebb, mint a magasabb ($\lambda = 600$ nm) hullámhossz esetében. Feltételezhetően a szuszpenziók zavarossága és transzmittanciája együttesen felelős a korábban említett fotokatalitikus hatékonyság változásáért. Tehát a kisebb szuszpenzió töménységek tartományában, azaz a fényszórásból adódó kisebb zavarosság értékek és ezzel párhuzamosan nagyobb fényáteresztő tulajdonságok esetén a titán-dioxid diszperzió koncentrációját emelve nő a katalitikus hatékonyság. A legnagyobb töménységű minták esetében a fényszórás (zavarosság) igen magas értékeket ér el, ezzel a fényáteresztő

képesség drasztikusan lecsökken és így a gerjesztést kiváltó fotonok hasznosulása igen kicsiny, amit a katalitikus hatékonyságokban bekövetkező csökkenések igazolnak.

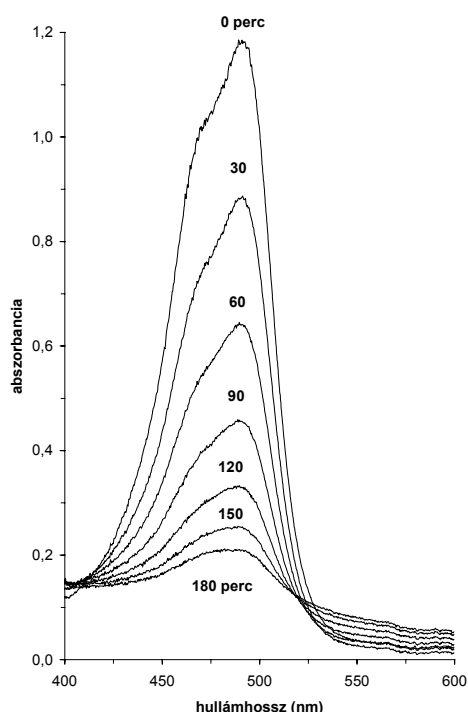
A **63. ábrán** bemutatott bontásgörbék egy más típusú reprezentációját mutatom be a **68. ábrán**. Ebben az esetben is a szuszpenziók töménységének függvényében mutatom be a maradék diklór-ecetsav mennyiségére vonatkozó egy órás lebontási eredményeket. Látható, hogy az egyes megvilágítási idő elteltével miként változik a diklór-ecetsav mennyisége a különböző szuszpenzió töménységek esetében. A legnagyobb különbségeket, a korábbi megállapításokhoz hasonlóan a 0,047 % töménységű szuszpenzió szolgáltatta.



68. ábra Az 1mmol/l DCA oldat fotokatalitikus lebontása különböző szuszpenzió töménységek alkalmazásával

- 4.5. Fotokatalitikus lebontási kísérletek vékonyrétegek felhasználásával
- 4.5.1. Narancsakridin fotooxidációja titán-dioxid tartalmú filmekben

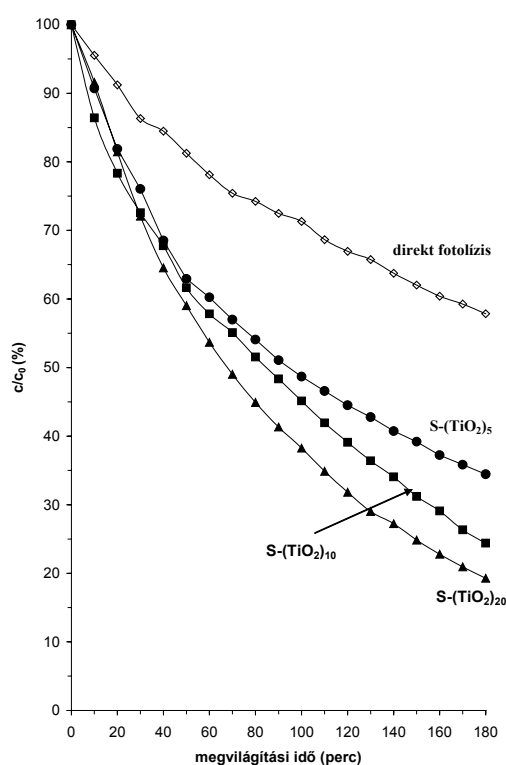
Az ultravékony filmek fotooxidációs hatékonyság vizsgálatait a **3.3.15.b** pontban részletezett módon végeztem. Modellvegyületként narancsakridin szerves színezéket választottam. Alkalmazásával a fotokatalitikus lebontási kísérletek egyszerűen és gyorsan elvégezhetők, mivel a molekula fotooxidációja során $\lambda = 491$ nm hullámhossznál jelentkező, a kondenzált aromás gyűrűre jellemző abszorpciós csúcs fokozatosan lecsökken (**69. ábra**). Emellett számos textilipari szennyvízben jelen lévő szennyező anyagnak is jó modellező vegyülete.



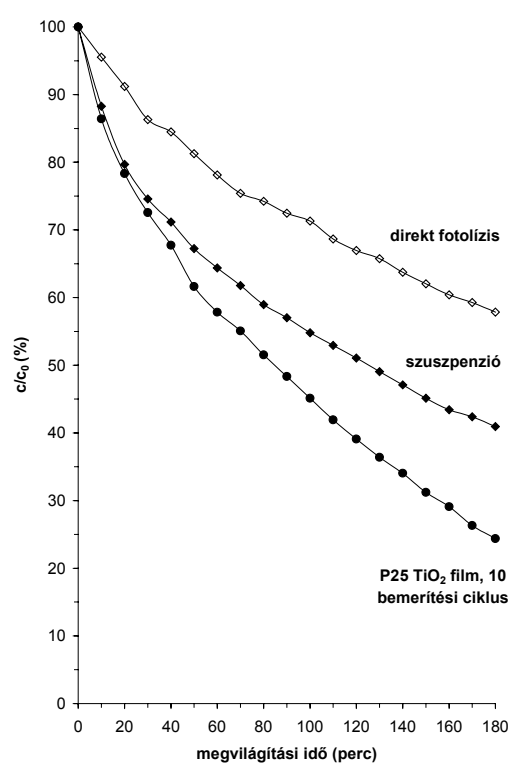
69. ábra A narancsakridin festékmolekula fotooxidáció hatására bekövetkező elnyelési maximumának csökkenése a megvilágítási idő növekedésével

A lebontási kísérletek során vizsgáltam, hogy miként befolyásolja a fotokatalitikus aktivitást a hordozó felületén megkötődött fotokatalizátor anyag mennyisége, továbbá bizonyos esetben vizsgáltam, hogy szuszpenzió vagy film alkalmazásával érhető el magasabb fotokatalitikus aktivitás. Természetesen ez utóbbi esetben a szuszpendált katalizátor anyag tömege megegyezett a hordozó felületén megkötött anyag mennyiségével. A katalizátor filmekkel végzett lebontási kísérletek esetén 3-3 db 5, 10, és 20 bemelegítési ciklussal készített mintát használtam. A filmek felülete $12,3 \text{ cm}^2$ volt (ez a hordozó egyik oldalán lévő filmréteg

nagysága). A **70. ábrán** a Degussa P25 TiO_2 -ból felépített rétegek alkalmazásával elért bontási eredmények láthatók három a különböző katalizátor koncentráció alkalmazásakor, összehasonlítva a direkt fotolízis esetén kapott eredménnyel. Ez utóbbi esetben nem volt katalizátor film a rendszerben, ugyanakkor minden egyéb körülményt azonos módon állítottam be. Az eredményeket a **8. táblázatban** is bemutatom, ahol a filmek egységnyi felületén megkötődött anyag mennyiségét (mg/cm^2 egységben) és a látszólagos reakciósebességi állandót is feltüntettem. A három $\text{S}-(\text{TiO}_2)_{10}$ katalizátor film tömegmérési adatai alapján kiszámoltam a vele ekvivalens szuszpenzió töménységet. A lebontási kísérleteket a szuszpenzió alkalmazásával is elvégeztem, a mérési körülményeket az előzőekben részletezett módon állítottam be. A 300 ml festékkoldatban ez esetben 1,63 mg P25 TiO_2 -ot szuszpendáltam, ugyanis ez a mennyiség található 3 db 10 bemeztési ciklussal készített vékonyrétegen. A szuszpendált anyag jelenléte nem zavarta a fotometriás mérést, ugyanis a fényszórásból származó alapvonal emelkedés nem volt számottevő.



70. ábra Narancsakridin bontásgörbéi különböző P25 TiO_2 tartalmú katalizátor filmek alkalmazásával



71. ábra Narancsakridin bontásgörbéi $\text{S}-(\text{TiO}_2)_{10}$ filmmel és azzal ekvivalens szuszpenzióban

A kísérletek azt bizonyították, hogy a nagyobb felülettel rendelkező, hordozóra felvitt katalizátorok nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutatnak, mint a vizes közegben szuszpendált részecskék (**71. ábra**). Ez annak köszönhető, hogy a szuszpendált, igen kis mennyiségű anyagban kicsi a részecskék által elnyelt fotonok mennyisége összevetve a filmrétegen megkötött anyag elnyelésével. A filmrétegben a részecskék összetapadva, szilárd réteget hoznak létre, amelyben a kísérleti eredmények szerint nagyobb a reaktortérbe bejutó fény hasznosulása, ezáltal a tapasztalt fotokatalitikus hatékonyság.

8. táblázat A P25 TiO₂-ból felépülő filmek fotokatalitikus minősítése

<i>minta</i>	⁽¹⁾ <i>m/A_s</i> (mg/cm ²)	⁽²⁾ <i>konverzió</i> (%)	⁽³⁾ <i>k</i> (mmol/l·sec)
S-(TiO ₂) ₅	0,0178	66	-3,85·10 ⁻⁶
S-(TiO ₂) ₁₀	0,0222	76	-4,08·10 ⁻⁶
S-(TiO ₂) ₂₀	0,0337	81	-4,46·10 ⁻⁶

⁽¹⁾ a filmek tömegmérése alapján meghatározott mennyiségek

⁽²⁾ három óra megvilágítás után számolt adatok

⁽³⁾ a bontásgörbék kezdeti szakaszára (40 perc megvilágítás) illesztett egyenes meredeksége

Nem tapasztaltam nagy mértékű katalitikus hatékonyság különbséget a 10 és 20 bemelegítési ciklussal készített filmek között (**70. ábra**), vagyis a másfélszer több anyag jelenléte nem eredményezett ugyanakkora konverziónövekedést, mint az 5 és 10 bemelegítési ciklussal készített filmek esetén, ahol a majdnem másfélszer több anyag 10 % konverziónövekedést eredményezett (**8. táblázat**). Ezt azzal magyaráztam, hogy a hordozó felületére felvitt egyre nagyobb mennyiségű titán-dioxid részecskéknek jelentős elnyelése van a $\lambda = 385$ nm alatti tartományban (**9. táblázat**), így a reakciótérbe érkező fény növekvő hányadát nem engedi át, árnyékoló hatást vált ki, ezáltal a titán-dioxid részecskék elektronjainak gerjesztése a katalizátorfilm a lámpával ellentétes oldalán kisebb mértékű.

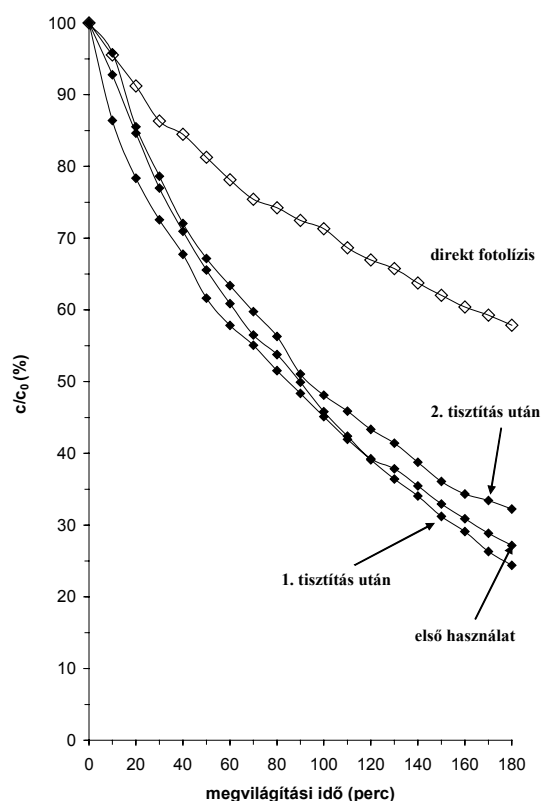
Vizsgáltam a filmek regenerálhatóságát, újra hasznosíthatóságát oly módon, hogy az adott lebontási kísérletet követően a filmeket desztillált vízbe állítottam és egy-két órán keresztül megvilágítottam a felületükre adszorbeálódott bomlástermékek eltávolítása érdekében, majd a filmeket újabb lebontásokban alkalmaztam. Ezt az eljárást sorozatot három cikluson keresztül ismételtam. A kísérletek azt mutatták, hogy a titán-dioxid katalizátor filmek hatékonyan regenerálhatók, mivel a többszöri újrahasonosítás során a filmek nem mutattak jelentős fotokatalitikus aktivitás csökkenést, az eredményeket a **72. ábrán** szemléltetem.

9. táblázat A S-(TiO₂)_n és S-(LDH)_n filmek transzmittancia értékei $\lambda = 385\text{nm}$ -en

bemerítési ciklusszám	⁽¹⁾ T % ($\lambda = 385\text{ nm}$)	
	S-(TiO ₂) _n	S-(LDH) _n
0	100	100
5	39,29	69,05
10	28,99	34,38
15	20,43	29,21
20	15,32	19,36

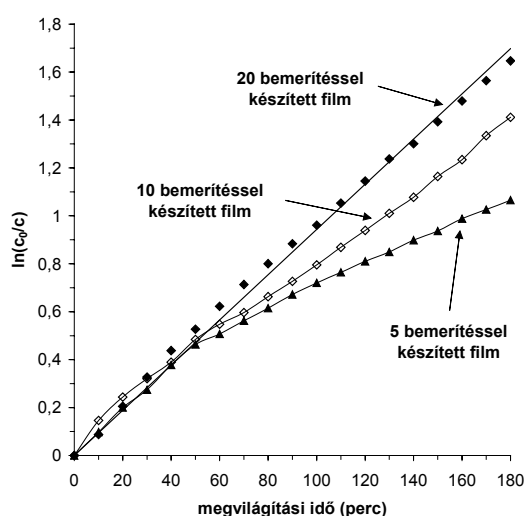
⁽¹⁾ $\lambda = 385\text{ nm}$ hullámhosszon mért abszorbanca értékekből számított transzmittancia adatok

Ez tovább növeli a filmkatalizátorok alkalmazásának fontosságát, mivel magasabb fotokatalitikus hatékonyságot tudtam elérni ugyanazon mennyiségű anyag hordozó felületén való megkötésével. Továbbá, a filmek újrahasznosíthatók és a reakciós edényből egyszerűen eltávolíthatók, míg a szuszpenziókból meglehetősen nehéz, ill. ipari méretekben igen költséges a katalizátor anyagokat eredeti formájukban visszanyerni.



72. ábra A S-(TiO₂)₁₀ filmek regenerálhatóságának vizsgálata narancsakridin fotooxidációjában

A fotooxidációs folyamat kinetikájának meghatározása meglehetősen nehéz, a reakciósebességet jelentősen befolyásolják a kiindulási körülmények, mint a kiindulási festékkoncentráció (c_0) a közeg kémhatása [177], mely egyben meghatározza a határfelületi folyamatokat, mint pl. a festékmolekulák adszorpcióját. A köztitermékek keletkezése a pontos detektálást nehezíti meg. A pontos reakciómechanizmus meghatározása csak minden, a reakciót befolyásoló paraméter állandó értéken tartása mellett, nagy felbontó képességű analitikai módszerek (folyadék-, vagy gázkromatográfiás, ill. tömegspektrometriás vizsgálati módszerek) alkalmazása mellett válna lehetővé. Sok esetben a szerzők pszeudo-elsőrendű kinetikát javasolnak [134]. A fotooxidáció során a sebesség meghatározó reakció nagy valószínűséggel a két reaktáns, a reaktív gyökök (hidroxil-, perhidroxil-, szuperoxid gyökök) és a festék molekulák reakciója. Mivel az alkalmazott közeg kémhatása $\text{pH} = 4-5$, amely közegben a titán-dioxid részecskék pozitív felületi töltésre tesznek szert, emellett a narancsakridin molekulái is pozitív jelleműek, így az elektrosztatikus vonzás, továbbá a festékmolekulák specifikus adszorpciója a titán-dioxid részecskék felületén nagy valószínűséggel kizárható. A pszeudo-elsőrendű kinetika estén feltételezzük, hogy az egyik komponens a másikhoz képest nagy feleslegben van. Annak kiderítésére, hogy jelen esetben mi a reakció feltételezhető kinetikája a kapott fotokatalitikus eredményeket a **73. ábrán** bemutatott módon ábrázoltam. Pszeudo-elsőrendű kinetika esetén ez az ábrázolásmód egyenest szolgáltat, amit csak az $\text{S}-(\text{TiO}_2)_{20}$ filmek esetében tapasztaltam. Feltételezhetően ez azt jelenti, hogy csak e vékonyrétegek használatával teljesül, hogy a rendszerben jelenlevő oxidáló gyökök mennyisége lényegesen nagyobb, mint a festékmolekulák mennyisége.

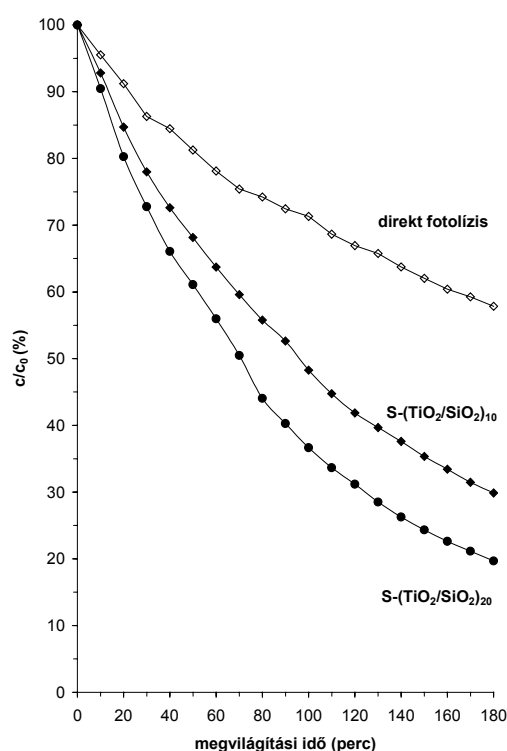


73. ábra Narancsakridin bontásgörbéinek linearizált alakja 5, 10, 20 bemejtési ciklusszámú P25 titán-dioxid katalizátor filmek alkalmazásával

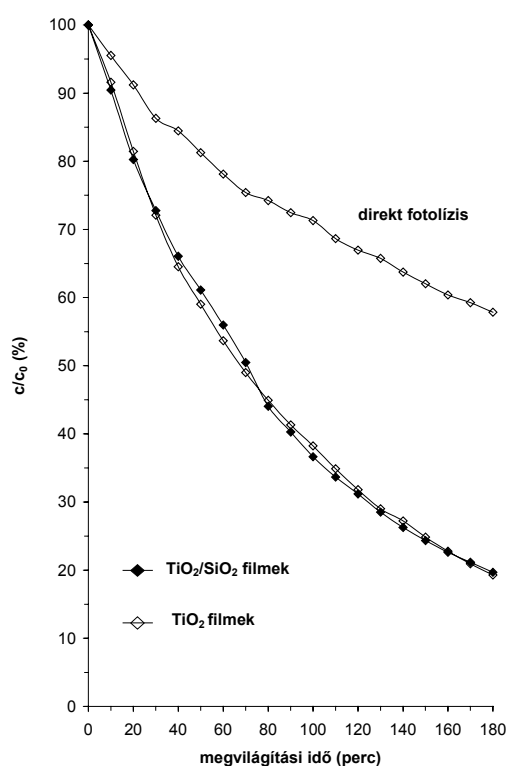
Másképp fogalmazva, az $S-(TiO_2)_{20}$ filmekkel történő lebontások esetén, a filmekben levő katalizátor anyag mennyisége akkora lehet, hogy az általuk termelt oxidáló gyökök feleslegben lesznek a rendszerben jelenlevő festékmolekulákhoz képest. A másik két esetben kevesebb katalizátor anyag van a rendszerben, amelyek így nem tudják biztosítani az oxidáló gyökök nagy feleslegét.

4.5.2. Narancsakridin fotooxidációja titán-dioxid/szilícium-dioxid tartalmú filmekben

A szerves festékmolekula fotooxidációs lebontását titán-dioxid/szilícium-dioxid vegyes felépítésű vékony rétegek alkalmazásával is elvégeztem. A **74. ábrán** a direkt fotolízis mellett feltüntettem a 10 és 20 bemeztési ciklussal készített filmek alkalmazása mellett kapott bontásgörbéket. A 4.3. alfejezetben említettem, hogy a szilícium-dioxid részecskék szerkezet stabilizáló hatással rendelkeznek, azaz alkalmazásukkal több anyagot tartalmazó, vastagabb rétegek állíthatók elő.

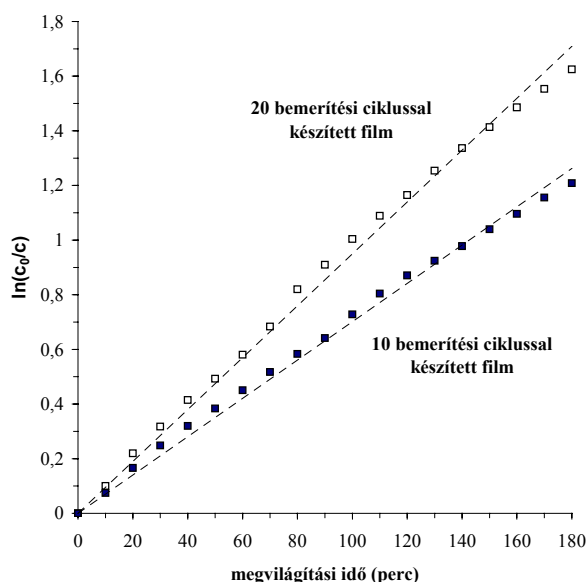


74. ábra A 10 és a 20 bemeztési ciklussal készített TiO_2/SiO_2 filmek fotokatalitikus aktivitása



75. ábra A $S-(TiO_2)_{20}$ és $S-(TiO_2/SiO_2)_{20}$ filmek katalitikus aktivitásának vizsgálata

A szilícium-dioxid részecskéknek nincs jelentős elnyelése a látható tartományban és az üveg, mint hordozó anyagához való hasonlóságuk miatt csak $\lambda = 320$ nm hullámhossz felett növekszik az elnyelésük mértéke. Ez utóbbi megállapítást bizonyítja, hogy a kizárólag titán-dioxidot tartalmazó filmek és a titán-dioxid/szilícium-dioxid vegyes rétegeket alkalmazó filmek szinte azonos katalitikus aktivitást mutattak, melyet a **75. ábrán** szemléltetnek. Az ábrán a 20 bemeztési ciklussal készített filmek bontási eredményeit tüntettem fel. Amellett, hogy a szilícium-dioxid, mint kötőanyag alkalmazásával UV ellenálló filmeket tudtam előállítani, azaz a kötőanyag nem szenved fotooxidációt a megvilágítások során, ellentétben azokkal az esetekkel, amikor szerves polielektrolitokat, vagy polimer molekulákat alkalmaznak kötőanyagokként, az még a festékmolekulák filmekben történő adszorpcióját is elősegítette. Mivel a lebontások során alkalmazott pH-n a szilícium-dioxid részecskék felülete negatívan töltött, azokon a pozitív töltésű festékmolekulák adszorpciója kedvezményezett. A festékmolekulák nagyobb mértékű adszorpcióját bizonyítja, hogy az $f(t) = \ln(c_0/c)$ ábrázolásmód mindkét filmvastagság esetén lineáris összefüggést szolgáltat, ami a reakció pszeudo-elsőrendű kinetikájára utalt, ezt a **76. ábra** szemlélteti. Feltételezhető, hogy a katalizátor film felületén a molekuláris oxigén borítottsága (koncentrációja) jóval nagyobb, mint a festék molekulák borítottsága (koncentrációja), mivel a rendszerben állandó oldott oxigén koncentrációt tartottam fent.



76. ábra Narancsakridin bontásgörbéjének linearizált alakja 3-3db S-(TiO₂/SiO₂)₁₀ és S-(TiO₂/SiO₂)₂₀ katalizátor filmek alkalmazásával

4.5.3. Narancsakridin fotooksidációja réteges kettős hidroxid tartalmú filmekben

Az irodalomban számos publikációt találunk, melyben a szerzők a cink-oxid fotokatalitikus hatékonyságát mutatják be [178-181]. Korábbi munkáink során célul tűztük ki olyan ZnAl réteges kettős hidroxid minták előállítását, amelyek tartalmazzák a fotokatalitikusan aktív cink-komponenst. Ezek, a réteges kettős hidroxidok előállításával és azok fotokatalitikus hatékonyságával kapcsolatos kísérleteink bebizonyították, hogy az eltérő Zn:Al arányokat tartalmazó minták fotokatalitikusan aktívak. E vizsgálatok során fenol fotooksidációját követtük 1:1, 2:1, 3:1 és 4:1 = Zn(II):Al(III) mól aránnyal jellemezhető réteges kettős hidroxid mintákon. Megállapítottuk, hogy a fent említett négy minta közül a 3:1 és 4:1 összetételű réteges kettős hidroxid minták szolgáltatottak kimagasló fotokatalitikus hatékonyságot. A mintákból készített szuszpenziókban végrehajtott gerjesztési küszöbenergia meghatározások azt az eredményt szolgáltatották, hogy a $\lambda_g = 395 - 405 \text{ nm}$ ($E_g = 3,14 - 3,06 \text{ eV}$) hullámhosszúságú fény képes gerjeszteni a mintákat. A makrokristályos Reanal cink-oxid esetén meghatározott érték $\lambda_g = 408 \text{ nm}$ [170].

Az 3.2.3. fejezetben bemutatott módszerrel előállított, és a 3.2.4. fejezetben bemutatott módon vékonyrétegeket képezve, a 3:1 ZnAl réteges kettős hidroxid mintákat narancsakridin fotokatalitikus lebontásában teszteltem. A filmeket a 60°C -on előállított, és ugyanezen a hőmérsékleten 6 napig öregített mintával készítettem, ugyanis ez a minta a réteges szerkezetet mutató kettős hidroxid fázis mellett, az előző bekezdésben említett, fotokatalízisben sokszor alkalmazott cink-oxid fázist is tartalmazott. E fotokatalitikus lebontási kísérletek esetén annyiban tértem el a titán-dioxid tartalmú filmek alkalmazása során bemutatott módszertől, hogy a festékkoldat felhasználásra szánt részletét a megvilágítások előtt $\text{pH} = 9$ értékre állítottam kálium-hidroxid oldat kis mennyiségét felhasználva. Ebből kifolyólag a számításokhoz használt kalibrációs egyenes felvételét is $\text{pH} = 9$ kémhatású oldatokkal végeztem. A kémhatás ilyen jellegű beállítását az tette szükségessé, hogy a kettős hidroxidok csak lúgos közegben, típustól, ill. összetételtől függően csak viszonylag szűk pH-tartományban alkalmazhatók. A $\text{pH} = 9$ érték alkalmazását az magyarázza, hogy a minták előállítása és öregítési folyamata során a diszperziók kémhatását $\text{pH} = 9-10$ érték körül kell tartani, más szavakkal a lebontások során ugyan azt a kémhatást biztosítottam, mint amelyet az előállítások során alkalmaztam. A réteges kettős hidroxidból felépített filmek fotokatalitikus hatékonyságának eredményét a három órás megvilágítási idő után a **10. táblázatban** mutatom be.

10. táblázat A 3:1 ZnAl réteges kettős hidroxidból felépülő filmek fotokatalitikus minősítése

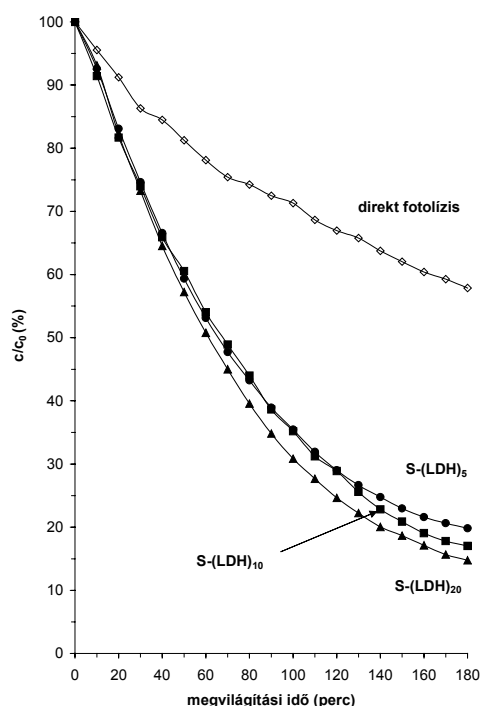
<i>minta</i>	⁽¹⁾ m/A_s (mg/cm ²)	⁽²⁾ <i>konverzió</i> (%)	⁽³⁾ <i>k</i> (mmol/l·sec)
S-(LDH) ₅	0,0356	80,18	$-3,62 \cdot 10^{-6}$
S-(LDH) ₁₀	0,0556	82,97	$-3,76 \cdot 10^{-6}$
S-(LDH) ₂₀	0,0844	85,25	$-3,32 \cdot 10^{-6}$

⁽¹⁾ a filmek tömegmérése alapján meghatározott mennyiségek

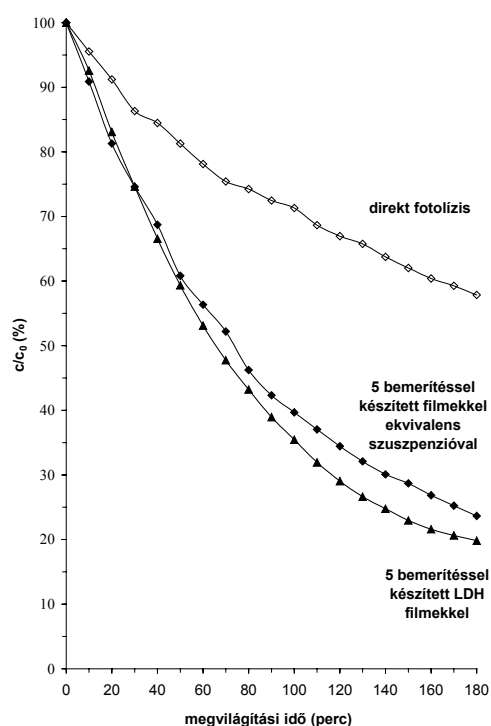
⁽²⁾ három óra megvilágítás után számolt adatok

⁽³⁾ a bontásgörbék kezdeti szakaszára (40 perc megvilágítás) illesztett egyenes meredeksége

A konverzió adatokat összevetve a **8. táblázatban** bemutatott értékekkel látható, hogy a réteges kettős hidroxidok fotokatalitikus aktivitása szinte meghaladta a széles körben használt, referencia Degussa P25 TiO₂ aktivitását. Jóllehet a réteges kettős hidroxidokból felépülő filmek minden bemerítési ciklusszámú film esetében legalább kétszeres mennyiségű anyagot tartalmaztak, melyet a filmek végső vastagságnál végzett tömegmérése szolgáltatott. A **77. ábrán** az 5, 10 és 20 bemerítéssel készített réteges kettős hidroxid filmek bontásgörbéit szemléltetem.



77. ábra Narancsakridin bontásgörbéje az 5, 10, 20 bemerítési ciklusszámú 3:1=Zn:Al LDH katalizátor filmek alkalmazásával



78. ábra narancsakridin bontásgörbéje 3db S-(LDH)₅ filmmel és vele ekvivalens szuszpenzióban

Az eltérő bemeztési ciklusszámokkal készített filmek bontásgörbái majdnem egymáson futnak. A **9. táblázatban** bemutatott transzmittancia adatok azt mutatják, hogy a réteges kettős hidroxidokból felépített filmek nagyobb mennyiségben engedik át a fényt, így a korábban a P25 TiO₂-ból felépített filmek esetén magyarázott katalitikus aktivitás nem arányos csökkenése a részecskék árnyékolási hatása miatt itt kevésbé érvényesül akkora mértékben, és így a filmek lámpával ellentétes oldalán helyet foglaló részecskék is rész tudnak venni a fotokatalitikus reakciókban.

Az összehasonlító szuszpenziós kísérletekhez a három darab 5 bemeztéssel készített katalizátorfilmet és ezzel a mennyiséggel ekvivalens mennyiségű réteges kettős hidroxid mintát szuszpendáltam a 300 ml festékoldatban. A lebontási kísérletek eredményét a **78. ábra** mutatja. Ahogyan az ábrán látható, a kettős hidroxidok esetében is a filmek használata esetén tudtam nagyobb hatékonyságot elérni, összehasonlítva az azokkal ekvivalens mennyiséget tartalmazó szuszpenzióval.

A kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a korábban említett módon készített réteges kettős hidroxid, és az abból előállított vékonyrétegek jelentős fotokatalitikus aktivitást mutattak a pH > 8 tartományban. A reprodukciós és az újrafelhasználási, regenerációs vizsgálatok azt mutatták, hogy e filmek kevésbé stabilak és kevésbé használhatók újra, mint a P25 TiO₂-ból felépülő filmek, mivel ezek a filmek a lebontások során szemmel is látható módon lekoptak, a felületen lévő anyag egyre kevesebb lett. Problémát okozott a megvilágítás során bekövetkező pH csökkenés, mivel a lebontás során számos köztitermék (nagy valószínűséggel karbonsavak, azok származékai, ill. peroxidok) keletkezhet [128], ami átlagosan egy-két pH egység csökkenést jelentett, és a pH = 7-8 tartományban már feloldódhat a kettős hidroxid, ezzel roncsolva a film szerkezetét.

5. Összefoglalás

Munkám során kontrollált kolloidkémiai szintézis módszerek közül a szol-gél eljárást alkalmazva nanoméretű titán-dioxid részecskéket állítottam elő szerves titán(IV) prekursor hidrolízisével. A hidrolízis terméke 50 °C-on, erősen savas közegben végrehajtott hidrotermális peptizációs folyamatban szol állapotba került. Az anyagszerkezeti vizsgálatok megmutatták, hogy a szol 50 °C-on történő beszárításával kapott termék anatóz kristály módosulatú titán-dioxid, melyben a primer krisztallitok átlagos átmérője a Scherrer-egyenletet felhasználva 4,7 nm-nek adódott. Az alacsony hőmérsékleten végrehajtott nitrogén adszorpciós mérések alapján, a BET módszerrel meghatározott fajlagos felület a fent említett minta esetén 260 m²/g. Az adszorpciós izotermán megjelenő hiszterézis hurok alapján, ill. a BJH módszerrel meghatározott pórusméret eloszlás függvény is azt mutatta, hogy a minta aggregátumokban jelenlevő pórusok átmérője viszonylag szűk méreteloszlással jellemezhető, amely maximális értéke 3,4 nm-nek adódott. A kisszögű röntgenszórási vizsgálatok alapján a kapott szórásgörbe lineáris, a Porod tartományban számított tömegfraktál értéke $D_m = 2,17$, amely szintén a minta pórusos jellegét bizonyítja.

A szol-gél módszerrel előállított titán-dioxid nanorészecskéket Na-montmorillonit rétegszilikát lamelláinak külső és belső felületein stabilizáltam. A módszert heterokoagulációs eljárásnak nevezik, mely során a titán-dioxid szolt és a rétegszilikát szuszpenziót használtam fel a nanokompozitok készítéséhez. A kompozit képzéseket pH = 1 és előzetesen pH = 4 értékre állított titán-dioxid szol felhasználásával is elvégeztem. A kompozitok félvezető tartalmát szisztematikusan változtatva eltérő összetételű, 20, 33, 50, 66 és 75 % TiO₂-ot tartalmazó, réteges szerkezetű nanokompozitokat állítottam elő. Ezek valódi titán-dioxid tartalmát a minták előzetes feltárása után ICP analízissel határoztam meg. A minták röntgendiffrakciós vizsgálatai azt mutatták, hogy 4,1-4,6 nm-es átlagos magassággal jellemezhető anatóz titán-dioxid pillérek épülnek be a lamellák közti térbe. A kisebb szögek tartományában ($2\Theta = 1-15^\circ$) vizsgálva a kompozitokat, $d_L = 3,7-4,1$ nm-nek megfelelő pozíciónál az interkalációs szerkezetre jellemző reflexió jelenik meg, mely a réteges szerkezetű kompozit anyagok kialakulására bizonyíték. A minták alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpciós mérései bizonyították, hogy ezek a minták is pórusos jellegűek. A meghatározott izotermák kivétel nélkül, a pórusos adszorbensekre jellemző, kapilláris kondenzációt mutató típust szolgáltatták. A TiO₂ /M sorozat esetén az izotermák alapján a BJH módszerrel meghatározott pórusátmérők a 3,5-3,7 nm tartományban változott, és e sorozat esetén a titán-dioxid tartalom növekedésével a pórusméret eloszlás görbe maximuma a kisebb pórusátmérők felé tolódott. A TiO₂ /MA sorozat esetén 3,6 nm-nek adódott a

pórusok átlagos átmérője, viszont a sorozaton belül tendencia nélkül ezen átlagérték körül ingadozott a maximum értéke. Kimutattam, hogy az erősen savas szintézis közeg a rétegszilikát hordozó kémiai összetételét és fizikai szerkezetét is megváltoztatja, ezzel egyfelől nagyobb fajlagos felülettel rendelkező kompozit mintákat sikerült előállítani, másfelől a minták nagyobb mértékben mutattak mikropórusos szerkezetet. Kimutattam, hogy a kompozitok optikai tulajdonságait, ill. gerjeszthetőségét a titán-dioxid tartalom befolyásolja. A kompozit sorozatokon belül a növekvő titán-dioxid tartalommal a gerjesztési küszöbérték fokozatosan megközelíti a tiszta szol-gél TiO_2 esetén meghatározott értéket ($E_g = 3,12 \text{ eV}$). A kompozit minták esetén tehát két tényező befolyásolja a gerjeszthetőséget. Az egyik a lamelláknak a félvezetőben a gerjesztés hatására jelentkező töltésszeparációt követő rekombinációt fékező hatása, a másik a részecskék ún. méretkvantálási effektusa, amely a részecskeméret csökkenésével a gerjesztési energia növekedését idézi elő.

Az általam vizsgált anyagok másik nagy csoportját képezték az ún. réteges kettős hidroxidok. Az előállítások során az irodalomból is ismert együtt lecsapásos módszert alkalmaztam. A lecsapásokat 2°C , 60°C és 90°C hőmérsékleteken hajtottam végre $3/1 = \text{Zn/Al}$ molarányt alkalmazva. Megállapítottam, hogy az alacsony előállítási hőmérséklet kedvez a réteges szerkezet kialakulásának, míg magas hőmérsékleten csapadékszerű, túlnyomóan cink-oxid tartalmú termék keletkezett. A lecsapott termékeket 1-14 nap intervallumban öregítve megállapítottam, hogy az öregítés időtartamával növekszik a minták kristályossági foka. Az alacsony hőmérsékletű nitrogén adszorpciós vizsgálatai szerint a 2°C -on és a 60°C -on készített minták sík felületű adszorbenseknek mutatkoztak, míg a 90°C -on készített minta esetén az igen kis mértékű adszorpciós hiszterézis hurok jelenléte pórusosabb szerkezet kialakulására utalt. A minták BET módszerrel meghatározott fajlagos felületei az előállítás hőmérsékletének emelésével növekedtek (2°C -on: $a_{\text{BET}}^S = 17 \text{ m}^2/\text{g}$, 60°C -on: $a_{\text{BET}}^S = 23 \text{ m}^2/\text{g}$, 90°C -on: $a_{\text{BET}}^S = 51 \text{ m}^2/\text{g}$). Ugyanezen minták fajlagos töltésmennyiségének vizsgálatai azt a tényt támasztották alá, hogy a réteges szerkezet mennyisége csökken az előállítás hőmérsékletének emelésével, ugyanis az anioncsere pozíciók a rétegekben találhatók. A minták transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatai a morfológiai különbségekre is rámutattak, így a 2°C -on készített minták esetében hatszögletes, több száz nanométer nagyságú lamellák figyelhetők meg, ugyanakkor a 90°C -on készített minták esetén néhány 10 nm hosszúságú, rúd alakú részecskék keletkeztek.

Az előzőekben említett réteges kettős hidroxid mintákból, valamint Degussa P25 titán-dioxidból vékonyrétegeket képeztem önrendeződéses, bemerítéses technikával. Bizonyos esetekben amorf, kolloid szilícium-dioxid kötőanyagot használtam a titán-dioxid részecskék

között. A rétegek felépülését UV-Vis spektrofotometriával, röntgendiffrakcióval és atomi erő mikroszkópiával követtem. A réteges kettős hidroxidokból felépülő filmek esetén bizonyítékot találtam arra, hogy a filmet felépítő részecskék szigetszerűen rakódnak le a felületre és az egyes bemeztések során mind a felület borítottsága, mind a megtapadt réteg vastagsága növekszik. A bemeztési ciklusok számának növekedésével növekvő megkötött anyag mennyiségét röntgendiffrakcióval is igazoltam. Indirekt (UV-Vis) és direkt (AFM) módszerrel meghatároztam a filmekben levő anyag felületi koncentrációját, valamint a rétegek vastagságát és megállapítottam, hogy a két módszer 100 % borítottság esetén jó egyezést mutat.

A TiO_2 , ill. a $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ filmek esetében hasonló megállapításokat tettem. Ezeknél a filmeknél csak az indirekt (UV-Vis) módon meghatározott felületi koncentráció és rétegvastagság adatok állnak rendelkezésre, de azt eredmények alapján ebben az esetben is megállapítható, hogy a bemeztések számának növelésével arányosan egyre nagyobb mennyiségű anyag kötődik meg az üveglemez hordozó felületén, mivel a különböző töltésű rétegeket (részecskéket) elektrosztatikus erők rögzítik.

A fotokatalitikus vizsgálatok első részében a heterokoagulációs módszerrel előállított TiO_2 /rétegszilikát nanokompozitokat teszteltem diklór-ecetsav (DCA) lebontásával. A folyamat követésére az ún. pH-stat technikát alkalmaztam. A modellvegyület bomlása során keletkező protonok pontos mennyisége pH-metriás úton meghatározható, melyből az elbomlott DCA mennyisége számolható. Rámutattam, hogy a kompozitok titán-dioxid tartalmával nő a fotokatalitikus hatékonyság. Vizsgálataim szerint a réteges szerkezetű hordozó kristályossága és összetétele rendkívüli mértékben befolyásolja a katalitikus hatékonyságot. Azokban az esetekben, ahol a hordozó lamellái a TOT szerkezetnek megfelelnek, akkor kifejtik a töltéssztválást követő rekombinációt fékező hatásukat, ezzel a katalitikus hatékonyság növekszik. Ez tapasztalható a tiszta montmorillonit tartalmú TiO_2 /M sorozat esetén, összehasonlítva az erősen savas közegben készült TiO_2 /MA sorozattal. Annak ellenére, hogy a TiO_2 /MA sorozat minden tagja nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, mint a TiO_2 /M sorozat tagjai, sokkal kisebb katalitikus hatékonyságot szolgáltattak. Ez az előbb említett hordozó hatásnak köszönhető, és egyben bizonyíték arra, hogy a hordozó nem adszorbensként, hanem rekombinációt fékező komponensként hat. A fotokatalitikus hatékonyságot a félvezető tartalom befolyásolja és független kísérletekkel bizonyítottam, hogy a DCA molekulák a TiO_2 részecskék felületén adszorbeálódnak és oxidálódnak, ami erőteljesen befolyásolható inert elektrolit hozzáadásával. Az inert KNO_3 elektrolit koncentrációját 10 mmol/l-ről 200 mmol/l-re emelve az egy óra megvilágítási idő alatt

lebomlott DCA mennyisége 64 %-ról 21 %-ra csökken. A jelenség magyarázata, hogy az alkalmazott pH-n a TiO_2 részecskék pozitívan töltöttek és a diklór-acetát anionok, valamint a nitrát anionok között kompetíciós folyamat indul el a felülethez közeli adszorpciós rétegben. A KNO_3 koncentrációját növelve a nitrát ionok kiszorítják e felületi rétegből a DCA^- ionokat, amelyek így kevésbé tudnak részt venni a fotoxidációs folyamatban. Vizsgáltam a szuszpenzió töménység befolyását a katalitikus hatékonyságra, és megállapítottam, hogy a szuszpenziók fényszórásából adódó zavarosság és a fényáteresztő képesség együttesen befolyásolja a hatékonyságot. A szuszpenzió töménységet növelve egy bizonyos értékig nő a katalitikus hatékonyság, majd optimális értéket elérve (0,047 %) csökkenni kezd.

A réteges kettős hidroxidok fotokatalitikus hatékonyságát szerves színezék lebontásával teszteltem. A katalizátor anyagból készített ultravékony rétegeket használtam a lebontások során. Összehasonlító kísérletekben a referencia katalizátorként használt P25 TiO_2 -ből felépített vékonyrétegeket használtam, és megállapítottam, hogy a réteges kettős hidroxidok három óra megvilágítási idő után meghatározott katalitikus hatékonysága magasabb volt, mint a P25 filmek esetén meghatározott érték. Kísérleteim és számításaim szerint az 5 bemelegítési ciklussal készített LDH filmek esetén 80 %-os, míg a TiO_2 filmek esetén 66 %-os konverziót tudtam meghatározni, de a 20 bemelegítéssel készített filmek esetén is a réteges kettős hidroxid filmek bizonyultak hatékonyabbnak. Vizsgáltam továbbá, hogy vékonyrétegek vagy szuszpenziók alkalmazásával lehet magasabb hatékonyságot elérni. Kísérleteim azt mutatták, hogy ugyanaz a mennyiségű anyag vékonyrétegben való megkötése esetén nagyobb hatékonyságot lehet elérni, mintha ugyanezen mennyiségű anyagot szuszpenzió formájában használnánk. A TiO_2 tartalmú filmek regenerálhatósági és újra felhasználhatósági vizsgálatai azt mutatták, hogy több cikluson keresztül számottevő katalitikus hatékonyság csökkenés nélkül lehet felhasználni azokat a lebontási kísérletekben. A $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ alternáló rétegeket tartalmazó filmek UV fénynek ellenállnak, mivel a kötőanyag nem szenved fotodegradációt, továbbá nem változtatja meg lényegesen a filmek optikai tulajdonságait, viszont a modellvegyület adszorpcióját elektrosztatikus okok miatt elősegíti.

6. Irodalom

- [1] G. S. Devi, T. Hyodo, Y. Shimizu, M. Egashira; *Sensors and Actuators B*, 87 (2002) 122.
- [2] M. R. Islam, N. Kumazawa, M. Takeuchi; *Appl. Surf. Sci.*, 142 (1999) 262.
- [3] L. Zheng, M. Xu, T. Xu; *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) 28.
- [4] M. C. Carotta, M. Ferroni, S. Gherardi, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, M. Sacerdoti, M. L. Di Vona, S. Licoccia, E. Traversa; *J. European Cer. Soc.*, 24 (2004) 1409.
- [5] J. A. He, R. Mosurkal, L. A. Samuelson, L. Li, J. Kumar; *Langmuir*, 19 (2003) 2169.
- [6] F. Pichot, J. R. Pitts, B. A. Gregg; *Langmuir*, 16 (2000) 5626.
- [7] K. Tennakone, P. V. V. Jayaweera, P. K. M. Bandaranayake; *J. Photochem. Photobiol. A*, 158 (2003) 125.
- [8] L. E. Brus; *J. Chem. Phys.*, 79 (1983) 5566.
- [9] L. E. Brus; *J. Chem. Phys.*, 80 (1984) 4403.
- [10] K. M. Reddy, S. V. Manorama, A. R. Reddy; *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 239.
- [11] J. Krysa, M. Keppert, J. Jirkovsky, V. Stengl, J. Subrt; *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 333.
- [12] P. A. Venz, J. T. Klopogge, R. L. Frost; *Langmuir*, 16 (2000) 4962.
- [13] K. M. S. Khalil, T. Baird, M.I. Zaki, A.A. El-Samahy, A.M. Awad; *Coll. Surf. A*, 132 (1998) 31.
- [14] S. Nishimoto, B. Othani, H. Kajiwarra, T. Kagiya; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 81 (1985) 61.
- [15] B. Li, X. Wang, M. Yan, L. Li; *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 184.
- [16] E. A. Barringer, H. K. Bowen; *Langmuir*, 1 (1985) 414.
- [17] Y. Zhang, A. Weidenkaff, A. Reller; *Materials Letters*, 54 (2002) 375.
- [18] H. I. Hsiang, S. C. Lin; *Mater. Sci. Eng. A*, 380 (2004) 67.
- [19] H. Liu, W. Yang, Y. Ma, Y. Cao, J. Yao, J. Zhang, T. Hu; *Langmuir*, 19 (2003) 3001.
- [20] C. C. Wang, J. Y. Ying; *Chem. Mat.*, 11 (1999) 3113.
- [21] K. Yanagisawa, J. Ovenstone; *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7781.
- [22] P. S. Ha, H. J. Youn, H. S. Jung, K. S. Hong, Y. H. Park, K. H. Ko; *J. of Coll. Interface Sci.*, 223 (2000) 16.
- [23] R. Arroyo, G. Córdoba, J. Padilla, V. H. Lara; *Materials Letters*, 54 (2002) 397.
- [24] R. F. de Farias; *J. Coll. Interface Sci.*, 239 (2001) 584.
- [25] Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, Z. Zhang; *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 314.
- [26] L. Wu, J. C. Yu, L. Zhang, X. Wang, W. Ho; *J. Solid State Chemistry*, 177 (2004) 2584.
- [27] M. Kang, S. Y. Lee, C. H. Chung, S. M. Cho, G. Y. Han, B. W. Kim, K. J. Yoon; *J. Photochem. Photobiol. A*, 144 (2001) 185.
- [28] N. Phonthammachai, T. Chairassameewong, E. Gulari, A. M. Jamieson, S. Wongkasemjit; *Microporous and Mesoporous Materials*, 66 (2003) 261.
- [29] C. Wang, Q. Li, R. D. Wang; *Materials Letters*, 58 (2004) 1424.
- [30] G. Colón, M. C. Hidalgo, J. A. Navío; *Catalysis Today*, 76 (2002) 91.
- [31] S. I. Seok, J. H. Kim; *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 176.
- [32] P. Cheng, M. Zheng, Y. Jin, Q. Huang, M. Gu; *Materials Letters*, 57 (2003) 2989.
- [33] L. Miao, S. Tanemura, S. Toh, K. Kaneko, M. Tanemura; *Appl. Surf. Sci.*, 238 (2004) 175.
- [34] S. Sivakumar, C. P. Sibu, P. Mukundan, P. K. Pillai, K. G. K. Warriar; *Materials Letters*, 58 (2004) 2664.
- [35] X. F. Zhou, D. B. Chu, S. W. Wang, C. J. Lin, Z. Q. Tian; *Mat. Res. Bull.*, 37 (2002) 1851.
- [36] Y. Xu, C. H. Langford; *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 3115.
- [37] E. P. Reddy, L. Davydov, P. Smirnotis; *Appl. Catal. B*, 42 (2003) 1.

- [38] T. Tsumura, N. Kojitani, H. Umemura, M. Toyoda, M. Inagaki; *Appl. Surf. Sci.*, 196 (2002) 429.
- [39] Nemezc E.; *Agyagászványok, Akadémiai Kiadó, Budapest*, 1973
- [40] J. Sterte; *Clays and Clay Miner.*, 34 (1986) 658.
- [41] H. Einaga; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 12 (1979) 1917.
- [42] H. Yoshida, T. Kawase, Y. Miyashita, C. Murata, C. Ooka, T. Hattori; *Chemistry Letters*, (1999) 715.
- [43] A. Bernier, L. F. Admaiai, P. Grange; *Appl. Catal.*, 77 (1991) 269.
- [44] S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori; *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1987) 87.
- [45] H. Yoneyama; *Res. Chem. Intermed.*, 15 (1991) 101.
- [46] Z. Ding, H. Y. Zhu, P. F. Greenfield, G. Q. Lu; *J. Coll. Interf. Sci.*, 238 (2001) 267.
- [47] C. Ooka, S. Akita, Y. Ohashi, T. Horiuchi, K. Suzuki, S. Komai, H. Yoshida, T. Hattori; *J. Mater. Chem.*, 9 (1999) 2943.
- [48] H. L. Del Castillo, P. Grange; *Appl. Catal. A*, 103 (1993) 23.
- [49] H. Yoneyama, S. Haga, S. Yamanaka; *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 4833.
- [50] K. Mogyorósi, I. Dékány, J. H. Fendler; *Langmuir*, 19 (2003) 2938.
- [51] Z. Ding, H. Y. Zhu, G. Q. Lu, P. F. Greenfield; *J. Coll. Interf. Sci.*, 209 (1999) 193.
- [52] H. Y. Zhu, J. Y. Li, J. C. Zhao, G. J. Churchman; *Appl. Clay Sci.*, 28 (2005) 79.
- [53] C. Ooka, H. Yoshida, K. Suzuki, T. Hattori; *Appl. Catal. A*, 260 (2004) 47.
- [54] C. Ooka, H. Yoshida, K. Suzuki, T. Hattori; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 67 (2004) 143.
- [55] K. Shimizu, T. Kaneko, T. Fujishima, T. Kodama, H. Yoshida, Y. Kitayama; *Appl. Catal. A*, 225 (2002) 185.
- [56] K. Bahranowski, A. Kielski, E. M. Serwicka, E. W. Walsh, K. Wodnicka; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 41 (2000) 201.
- [57] K. Mogyorósi, J. Németh, I. Dékány, J. H. Fendler; *P. Coll. Polym. Sci.*, 117 (2001) 88.
- [58] I. Ilisz, A. Dombi, K. Mogyorósi, I. Dékány; *Coll. Surf. A*, 230 (2004) 89.
- [59] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari; *Catalysis Today*, 11 (1991) 173.
- [60] E. Manasse; *Att. Soc. Toscana Sci. Nat., Pisa PV*, 24 (1915) 92.
- [61] G. Aminoff, B. Bromé; *Chem. Abstr.*, 26 (1932) 397.
- [62] W. Feitknecht; *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 131.
- [63] R. Allmann; *Acta Crystallogr., Sect. B*, 24 (1968) 972.
- [64] R. Allmann; *Chimia*, 24 (1970) 99.
- [65] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly; *J. Coll. Interf. Sci.*, 123 (1988) 427.
- [66] W. T. Reichle; *J. Catal.*, 94 (1985) 547.
- [67] H. P. Boehm, I. Steinle, C. Vieweger; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16 (1977) 265.
- [68] D. Tichit, O. Lorret, B. Coq, F. Prinetto, G. Ghiotti; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 80 (2005) 213.
- [69] G. S. Thomas, P. V. Kamath; *Mat. Res. Bull.*, 40 (2005) 671.
- [70] N. Das, A. Samal; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 72 (2004) 219.
- [71] Y. Guo, D. Li, C. Hu, E. Wang, Y. Zou, H. Ding, S. Feng; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 56 (2002) 153.
- [72] Q. Tao, Y. Zhang, X. Zhang, P. Yuan, H. He; *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 695.
- [73] S. Miyata; *Clay Clay Miner.* 28 (1980) 50.
- [74] Z. Chang, D. G. Evans, X. Duan, C. Vial, J. Ghanbaja, V. Prevot, M. de Roy, C. Forano; *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2766.
- [75] L. P. Cardoso, J. B. Valim; *J. Physics and Chemistry of Solids*, 65 (2004) 481.
- [76] S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita; *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 3987.
- [77] Y. You, H. Zhao, G. F. Vance; *Coll. Surf. A*, 205 (2002) 161.

- [78] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D. G. Evans, X. Duan; *Polymer Degradation and Stability*, 91 (2006) 789.
- [79] T. Pigot, J. C. Dupin, H. Martinez, C. Cantau, M. Simon, S. Lacombe; *Micropor. Mesopor. Mater.*, 84 (2005) 343.
- [80] T. Pigot, T. Arbitre, H. Martinez, S. Lacombe; *Tetrahedron Letters*, 45 (2004) 4047.
- [81] H. Kuster, J. Ebert; *Thin Solid Films*, 70 (1980) 43.
- [82] I. Sopyan, S. Murasawa, K. Hashimoto, A. Fujishima; *Chem. Lett.* (1994) 723.
- [83] H. K. Pulker; *Thin Film Science and Technology*, Vol. 6, Elsevier Amsterdam (1984)
- [84] Y. Ma, J. Yao; *J. Photochem. Photobiol. A*, 116 (1998) 167.
- [85] A. Mills, J. Wang; *J. Photochem. Photobiol. A*, 118 (1998) 53.
- [86] Z. Jiang, H. Wang, H. Huang, C. Cao; *Chemosphere*, 56 (2004) 503.
- [87] R. S. Sonawane, S. G. Hedge, M. K. Dongare; *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2002) 744.
- [88] A. P. Xagas, E. Androulaki, A. Hiskia, P. Falaras; *Thin Solid Films*, 357 (1999) 173.
- [89] M. Sreemany, S. Sen; *Mater. Chem. Phys.*, 83 (2004) 169.
- [90] H. Tada, M. Tanaka; *Langmuir*, 13 (1997) 360.
- [91] C. Natarajan, G. Nogami; *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1996) 1547.
- [92] Y. Hamasaki, S. Ohkubo, K. Murakami, H. Sei, G. Nogami; *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 660.
- [93] T. Miyata, S. Tsukada, T. Minami; *Thin Solid Films*, 496 (2006) 136.
- [94] A. Mills, N. Elliot, I. P. Parkin, S. A. O'Neill, R. J. Clark; *J. Photochem. Photobiol. A*, 151 (2002) 171.
- [95] K. R. Patil, S. D. Sathaye, Y. B. Kholam, S. B. Deshpande, N. R. Pawaskar, A. B. Mandale; *Materials Letters*, 57 (2003) 1775.
- [96] T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe, G. Decher; *Chem. Mater.*, 13 (2001) 4661.
- [97] J. H. Fendler; *Chem. Mater.*, 8 (1996) 1616.
- [98] V. Hornok, A. Erdőhelyi, I. Dékány; *Coll. Polym. Sci.*, 283 (2005) 1050.
- [99] V. Hornok, A. Erdőhelyi, I. Dékány; *Coll. Polym. Sci.*, 284 (2006) 611.
- [100] N. A. Kotov, I. Dekany, J. H. Fendler; *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13065.
- [101] K. Ariga, Y. Lvov, I. Ichinose, T. Kunitake; *Appl. Clay Sci.*, 15 (1999) 137.
- [102] N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, A. D. Gorchinskiy; *Chem. Mater.*, 11 (1999) 771.
- [103] S. W. Keller, H. N. Kim, T. E. Mallouk; *J. Am. Chem. Soc.*, 116 (1994) 8817.
- [104] A. Mamedov, J. Ostrander, F. Aliev, N. A. Kotov; *Langmuir*, 16 (2000) 3941.
- [105] J. W. Ostrander, A. A. Mamedov, N. A. Kotov; *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 1101.
- [106] A. A. Mamedov, N. A. Kotov; *Langmuir*, 16 (2000) 5530.
- [107] K. Ariga, Y. Lvov, T. Kunitake; *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 2224.
- [108] F. Caruso, D. G. Kurth, D. Volkmer, M. J. Koop, A. Mueller; *Langmuir*, 14 (1998) 3462.
- [109] A. L. Rogach, D. S. Koktysh, M. Harrison, N. A. Kotov; *Chem. Mater.*, 12 (2000) 1526.
- [110] T. Serizawa, S. Hashiguchi, M. Akashi; *Langmuir*, 15 (1999) 5363.
- [111] E. Hao, T. Lian; *Langmuir*, 16 (2000) 7879.
- [112] T. Cassagneau, T. E. Mallouk, J. H. Fendler; *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 7848.
- [113] Y. J. Liu, Y. Wang, H. Lu, R. O. Claus; *J. Phys. Chem. A*, 103 (1999) 2035.
- [114] N. A. Kotov, I. Dekany, J. H. Fendler; *Adv. Mater.*, 8 (1996) 637.
- [115] N. A. Kotov, T. Haraszti, L. Turi, G. Zavala, R. E. Geer, I. Dekany, J. H. Fendler; *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (1997) 6821.
- [116] Horváth Attila Szervetlen fotokémia, Veszprémi egyetemi kiadó, Veszprém (1998)
- [117] A. Pintar, G. Bercic, M. Besson, P. Gallezot; *Appl. Catal. B*, 47 (2004) 143.
- [118] L. Körösi, J. Németh, I. Dékány; *Appl. Clay Sci.*, 27 (2004) 29.

- [119] Dombi A., Ilisz I., A kémia újabb eredményei - Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000
- [120] S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan; *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 77 (2003) 65.
- [121] J. Feng, R. S. K. Wong, X. Hu, P. L. Yue; *Catal. Today*, 98 (2004) 441.
- [122] D. W. Bahnemann, S. N. Kholuiskaya, R. Dillert, A. I. Kulak, A. I. Kokorin; *Appl. Catal. B*, 36 (2002) 161.
- [123] D. Hufschmidt, D. Bahnemann, J. J. Testa, C. A. Emilio, M. I. Litter; *J. Photochem. Photobiol. A*, 148 (2002) 223.
- [124] D. W. Bahnemann, J. Mönig, R. Chapman; *J. Phys. Chem.*, 91 (1987) 3782.
- [125] M. Anpo, M. Takeuchi; *J. Catal.*, 216 (2003) 505.
- [126] K. Vinodgopal, P. V. Kamat; *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 841.
- [127] J. Theurich, M. Lindner, D. W. Bahnemann; *Langmuir*, 12 (1996) 6368.
- [128] G. Liu, T. Wu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone; *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 2081.
- [129] J. C. Yu, J. Yu, L. Zhang, W. Ho; *J. Photochem. Photobiol. A*, 148 (2002) 263.
- [130] N. Serpone; IUPAC Commission (Position Paper) June 25, 1995
- [131] N. Serpone, A. Salinaro, A. Emeline, V. Ryabchuk; *J. Photochem. Photobiol. A*, 130 (2000) 83.
- [132] F. Herrera, J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko; *Environ. Sci. Technol.*, 33 (1999) 3145.
- [133] J. Fernandez, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, H. D. Mansilla; *Appl. Catal. B*, 48 (2004) 205.
- [134] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao; *Appl. Catal. B*, 30 (2001) 277.
- [135] A. A. Behelkar, S. W. Awate, R. Anand; *Catal. Commun.*, 3 (2002) 453.
- [136] M. L. Curri, R. Comparelli, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano; *Mater. Sci. Eng. C*, 23 (2003) 285.
- [137] C. H. Kwon, H. Shin, J. H. Kim, W. S. Choi, K. H. Yoon; *Mater. Chem. Phys.*, 86 (2004) 78.
- [138] K. Rajeshwar, C. R. Chenthamarakshan, S. Goeringer, M. Djukic; *Pure Appl. Chem.*, 73 (2001) 1849.
- [139] I. M. Arabatzis, T. Stergiopoulos, M. C. Bernard, D. Labou, S. G. Neophytides, P. Falaras; *Appl. Catal. B*, 42 (2003) 187.
- [140] I. N. Martyanov, K. J. Klabunde; *J. Catal.*, 225 (2004) 408.
- [141] M. Muneer, D. Bahnemann; *Appl. Catal. B*, 36 (2002) 95.
- [142] V. Kandavelu, H. Kastien, K. R. Thampi; *Appl. Catal. B*, 50 (2004) 55.
- [143] A. Emeline, A. Salinaro, N. Serpone; *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 11202.
- [144] L. Vincze, T. J. Kemp; *J. Photochem. Photobiol. A*, 87 (1995) 257.
- [145] B. Malinowska, J. Walendziewski, D. Robert, J. V. Weber, M. Stolarski; *Appl. Catal. B*, 46 (2003) 441.
- [146] N. Serpone, I. Texier, A. V. Emeline, P. Pichat, H. Hidaka, J. Zhao; *J. Photochem. Photobiol. A*, 136 (2000) 145.
- [147] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti; *Langmuir*, 8 (1992) 481.
- [148] M. Muneer, H. K. Singh, D. Bahnemann; *Chemosphere*, 49 (2002) 193.
- [149] M. Muneer, J. Theurich, D. Bahnemann; *J. Photochem. Photobiol. A*, 143 (2001) 213.
- [150] R. Dillert, S. Vollmer, E. Gross, M. Schober, D. Bahnemann, J. Wienenfeld, K. Pahlmann, T. Schmedding, H. J. Arntz, G. Sager; *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 213 (1999) 141.
- [151] R. Goslich, R. Dillert, D. Bahnemann; *Wat. Sci. Technol.*, 35 (1997) 137.
- [152] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J. M. Herrmann, A. R. Fernandez-Alba; *Appl. Catal. B*, 42 (2003) 349.
- [153] R. Dillert, A. E. Cassano, R. Goslich, D. Bahnemann; *Catalysis Today*, 54 (1999) 267.

- [154] S. Sakthivel, M. C. Hidalgo, D. W. Bahnemann, S. U. Geissen, V. Murugesan, A. Vogelpohl; *Appl. Catal. B*, 63 (2005) 31.
- [155] Turi László, Dékány Imre; *Magyar Kémiai Folyóirat*, 102 (1996) 71.
- [156] I. Dékány, L. Turi; *Coll. Surf. A.*, 126 (1997) 59.
- [157] T. Pernyeszi, I. Dékány; *Coll. Polym. Sci.*, 281 (2003) 73.
- [158] A. Sclafani, J. M. Herrmann; *J. Phys. Chem. B.*, 100 (1996) 13655.
- [159] Szántó Ferenc; *A kolloidkémia alapjai*, JATEPress (1995)
- [160] E. P. Barret., L. G. Joyner, P. P. Halenda; *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [161] R. Kun, K. Mogyorósi, I. Dékány; *Appl. Clay Sci.*, (2006) in press
- [162] I. Dékány, L. Turi, A. Fonseca, J. B. Nagy; *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 141.
- [163] H. L. Gonzalez, L. M. Ibarra, A. Rodriguez, J. J. Moya, F. J. Valle; *Clay Miner.* 19 (1984) 93.
- [164] Németh József, Szegedi Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszék, Doktori (Ph.D.) értekezés (2004)
- [165] K. Tennakone, K. G. U. Wijayantha; *Appl. Catal. B*, 57 (2005) 9.
- [166] W. F. Yao, X. H. Xu, H. Wang, J. T. Zhou, X. N. Yang, Y. Zhang, S. X. Shang, B. B. Huang; *Appl. Catal. B*, 52 (2004) 109.
- [167] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M. S. Hedge, G. Madras; *Appl. Catal. B*, 48 (2004) 83.
- [168] C. Busetto; *J. Catal.*, 85 (1984) 260., PDF 38-0486, PCPDWIN Version 1.20 JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data) 1996
- [169] H. McMurdie; *Powder Diffraction* 1 (1986) 76., PDF 36-1451, PCPDWIN Version 1.20 JCPDS-ICDD (International Centre for Diffraction Data) 1996
- [170] Á. Patzkó, R. Kun, V. Hornok, I. Dékány, T. Engelhardt, N. Schall; *Coll. Surf. A*, 265 (2005) 64.
- [171] W. Janusz, A. Sworska, J. Szczypa, *Coll. Surf. A* 152 (1999) 223.
- [172] R. Viitala, M. Jokinen, T. Peltola, K. Gunnelius, J. B. Rosenholm, *Biomaterials* 23 (2002) 3073.
- [173] N. Kovtyukhova, P.J. Ollivier, S. Chizhik, A. Dubravin, E. Buzaneva, A. Gorchinskiy, A. Marchenko, N. Smirnova; *Thin Solid Films* 337 (1999) 166.
- [174] M. Zhang, T. An, X. Hu, C. Wang, G. Sheng, J. Fu; *Appl. Catal. A*, 260 (2004) 215.
- [175] H. Yoneyama, S. Haga, S. Yamanaka; *J. Phys. Chem. B*, 93 (1989) 4833.
- [176] Pernyeszi T., Szabó T., Dékány I.; *Magyar Kémiai Folyóirat*, 108 (2002) 204.
- [177] Ilisz István, József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Doktori (Ph.D.) értekezés (1998)
- [178] C. Karunakaran, S. Senthilvelan, S. Karuthapandian; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 89 (2005) 391.
- [179] T. Szabó, J. Németh, I. Dékány; *Coll. Surf. A*, 230 (2003) 23.
- [180] A. Akyol, M. Bayramoglu; *J. Hazardous Materials B*, 124 (2005) 241.
- [181] R. Comparelli, E. Fanizza, M.L. Curri, P.D. Cozzoli, G. Mascolo, A. Agostiano; *Appl. Catal. B*, 60 (2005) 1.

Summary

Photocatalytic properties of layered structures and ultrathin films containing reactive nanoparticles

In the present work titanium dioxide nanoparticles were prepared by means of the well known controlled colloid chemical sol-gel method via the hydrolysis of an organic titanium(IV) precursor. The precipitate changed into sol in the course of the peptization process during the 16 hours long hydrothermal treatment at 50 °C in the highly acidic medium. The structural analyses showed that the product containing titanium dioxide dried at 50 °C was in the anatase phase, and the mean primary crystallite size was calculated to be 4.7 nm using the Scherrer equation. The specific surface area of this sample was calculated to be 260 m²/g by the BET-method using low temperature nitrogen adsorption. The BJH analysis based on the hysteresis loop appearing on the adsorption isotherm of the solid revealed that the sample aggregates had a relatively narrow pore size distribution with a maximum average pore size of 3.4 nm. The linear region of the small angle X-ray scattering curve (Porod-range) was used to determine the mass fractal dimension (D_m) of the dried sol-gel TiO₂, and it was found to be 2.17 which is characteristic of the porous structure.

The above-mentioned sol-gel TiO₂ nanoparticles were stabilized on the inner and outer surfaces of the Na-montmorillonite lamellae. By this so called heterocoagulation method suspensions of the layered silicate and the titanium dioxide sol were used to obtain nanocomposite samples either at pH = 1 or previously adjusted to pH = 4. The compositions of the samples were changed systematically to obtain layered nanocomposites containing 20, 33, 50, 66, and 75 % TiO₂. The real titanium dioxide content of these samples was determined by ICP-OES analysis. The X-ray diffraction measurement of the composites showed that titanium dioxide particles with 4.1-4.6 nm diameter were incorporated in the interlamellar space. Formation of a layered composite structure was evidenced by the reflections appearing in the smaller angle region ($2\Theta = 1-15^\circ$) of the diffractograms, and the basal distances calculated from the peak positions varied between 3.7-4.1 nm. The low temperature nitrogen adsorption measurements revealed that these samples were also porous. All of their isotherms were characteristic of porous adsorbents because they showed the occurrence of capillary condensation in the samples. In the case of the TiO₂ /M series the average pore size diameter varied in the range of 3.68-3.49 nm with tendency that is, increasing the TiO₂ content of the composites the maximum of the pore size distribution curve shifted towards smaller values. In

the case of the TiO₂ /MA series the mean pore size diameter was calculated to be 3.6 nm, but in this case the mean pore size diameters on the nanocomposites were fluctuated around this value without any tendency. It was proven that the highly acidic medium could destroy the structure and could change the chemical composition of the support material resulting in nanocomposites with higher microporosity and specific surface area. The optical and the excitation properties of the nanocomposites can be tuned with the TiO₂ content because, by increasing in the semiconductor content, the band gap energy decreases gradually and approaches the band gap energy ($E_g = 3.12$ eV) of the pure sol-gel TiO₂. It was thus found that two main factors affect the excitation of the composite samples: one is the retarding effect of the lamellae on the recombination of the generated electron-hole pairs which follows the charge separation caused by the excitation of the particles. The other one is the so-called quantum size effect meaning that the band gap energy increases while decreasing the particle size.

The layered double hydroxide (LDH) samples were the second class of materials I prepared. The well-known co-precipitation method was used to prepare Zn/Al LDH samples with 3/1 Zn/Al molar ratio. Different precipitation temperatures (2 °C, 60 °C, and 90 °C) and different aging times (1 to 14 days) were applied. It was found that the lower temperature was favorable for the formation of the layered structure, while high temperatures were preferable for the formation of the zinc oxide phase. Furthermore, increasing the aging time the degree of crystallinity of the samples is increasing. According to low temperature nitrogen adsorption measurements, the samples prepared at 2 °C and 60 °C are non-porous but the sample prepared at 90 °C is somewhat porous because a small hysteresis loop appears on the adsorption isotherm of this solid (sample). The specific surface areas calculated by means of the BET-method increased with the temperature of the synthesis (2 °C: $a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 17$ m²/g, 60 °C: $a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 23$ m²/g, 90 °C: $a_{\text{BET}}^{\text{S}} = 51$ m²/g). The fact that the amount of the layered structure decreases with increasing the temperature of the preparation was confirmed by specific surface charge determination, namely the anion exchange positions are found in the hydrotalcite-like layers. Transmission electron microscopy of the synthesized materials pointed out morphological differences lamellae with the diameter of several hundreds of nanometers were observed in the case of the sample prepared at 2 °C albeit only several ten of nanometers long rod-like particles appeared in the case of the sample prepared at 90 °C.

An immersion method commonly referred to as layer-by-layer self-assembly was used to prepare ultrathin layers of the above mentioned layered double hydroxide samples along with the well-known reference Degussa P25 TiO₂ particles on glass support. In some cases

colloidal silica particles were used as inorganic binding material between the titanium dioxide particles. The film buildup was monitored by UV-Vis spectrophotometry, X-ray diffraction and atomic force microscopy. It was found that the layered double hydroxide particles had been adhered to the surface like small islands, and during the dipping cycles both the surface coverage of the support and the thickness of the layer were growing. The increasing amount of the material deposited on the surface of the support in the course of the dipping cycles was verified by XRD measurements. Indirect (UV-Vis) as well as direct (AFM) methods were used to determine the layer thickness and the surface concentration of the deposited material and it was established that the results obtained by these two independent methods were in good agreement if the surface coverage was nearly 100 %. The same conclusions were drawn in the case of the ultrathin layers which were built exclusively from TiO_2 , or composed of alternating $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ particle layers. It means increasing the number dipping cycles, higher amount of material can adhere to the surface of the support by means of electrostatic interactions.

The TiO_2 /layered silicate nanocomposites were tested in photocatalytic experiments using dichloroacetic acid (DCA) as model pollutant. During the photodegradation of the DCA protons are liberated which can be detected by measuring the pH of the suspension. The so-called pH-stat technique was used to determine the photodegraded amount of DCA in the course of the irradiation. It was found that the photocatalytic efficiency was increasing with the TiO_2 content in the composites. The experiments revealed also that the crystallinity and the chemical composition of the support had a great influence on the photocatalytic efficiency. If the lamellae of the support material are in the normal tetrahedron-octahedron-tetrahedron phase they can act as a recombination retarding agent and in this case the photocatalytic efficiency increases. This was established by the pure montmorillonite phase containing TiO_2 /M series compared to the TiO_2 /MA series which was prepared in highly acidic medium. Despite all of the samples in the TiO_2 /MA series had higher specific surface areas compared to the samples in the TiO_2 /M series, a significant photocatalytic efficiency abatement was observed. This is because the support acts as a recombination retarding agent rather than as an adsorbent. The photocatalytic efficiency is influenced by the TiO_2 content and it was demonstrated by independent experiments that the DCA^- anions were first adsorbed then photodegraded on the surface of the TiO_2 particles which can be affected by the addition of inert electrolyte. Increase of the inert (KNO_3) electrolyte concentration in the suspension from 10 mmol/L to 200 mmol/L resulted in a catalytic efficiency abatement from 64 % to 21 % during the one hour irradiation period. A simple competition takes place

between the DCA^- anions and the nitrate anions on the surface of the positively charged titanium dioxide particles, explaining the above-mentioned efficiency loss. The increased amount of nitrate anions displaces the DCA^- anions in the adsorption layer of the titanium dioxide particles so they can hardly take part in the photooxidation process. The influence of the catalyst concentration on the photocatalytic efficiency was also investigated and it was found that both the turbidity and the light transmission of the suspension are important factors. Increasing the concentration of the catalyst material the photocatalytic efficiency is increasing but after a given value (0.047 %) a decrease in the efficiency can be observed.

The photocatalytic efficiency of the 3/1 ZnAl layered double hydroxide sample was tested in the photodegradation of the organic acridine orange dye using ultrathin layers. In comparative studies ultrathin layers made by reference Degussa P25 TiO_2 particles were used and it was found that the photocatalytic efficiency of the LDH films were higher than that of the TiO_2 films. Using the ultrathin LDH nanofilms prepared by 5 dipping cycles 80 % conversion was achieved, albeit the films prepared from TiO_2 colloidal particles using same dipping cycles produced only 66 % of conversion. In addition, the films which were prepared in 20 dipping cycles the LDH containing layers were more active. A comparative study between ultrathin layers and suspension was carried out. The results showed that higher photocatalytic efficiency could be achieved if the given amount of the catalyst material was immobilized on the surface of the glass support as compared to the case when the same amount was dispersed in the aqueous medium. The recycling and the regenerability studies of the TiO_2 nanofilms revealed that they could be used several times in photocatalytic degradation without significant efficiency loss. The $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ alternate multilayered films are UV-resistant because the inorganic binding material does not photodegrade, furthermore, it does not change the optical properties of the films but in turn it promotes the adsorption of the dye on the surface of the film by means of electrostatic interactions.

Publikációs gyűjtemény

Az értekezés témájában megjelent tudományos dolgozatok

1. L. Kőrösi, K. Mogyorósi, **R. Kun**, J. Németh, I. Dékány
Preparation and photooxidation properties of metal oxide semiconductors incorporated in layer silicates
Progress in Colloid and Polymer Science, 125 (2004) 27-33
2. **R. Kun**, K. Mogyorósi, J. Németh, L. Kőrösi, Sz. Papp, I. Dékány
Thermoanalytical and structural properties of metal oxide semiconductor and palladium/layer silicate nanocomposites
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 79 (2005) 595-604
3. **R. Kun**, M. Balázs, I. Dékány
Photooxidation of organic dye molecules on TiO₂ and Zinc-Aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 265 (2005) 155-162
4. Á. Patzkó, **R. Kun**, V. Hornok, I. Dékány, T. Engelhardt, N. Schall
ZnAl-layer double hydroxides as photocatalysts for oxidation of phenol in aqueous solution
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 265 (2005) 64-72
5. **R. Kun**, K. Mogyorósi, I. Dékány
Synthesis and structural and photocatalytical properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites
Applied Clay Science, 32 (2006) 99-110

Az értekezés témájához nem kapcsolódó tudományos dolgozat

6. **R. Kun**, J. H. Fendler
Use of attenuated total internal reflection-Fourier transform infrared spectroscopy to investigate the adsorption of and interactions between charged latex particles
Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 3462-3468

Szabadalmi bejelentés

Dékány Imre, Patzkó Ágnes, **Kun Róbert**

Eljárás cink-hidroxid/cink-alumínium kettős hidroxid interkalált nanokompozitok előállítására és alkalmazásuk környezetre káros szerves anyagok fotooxidációs lebontására
Magyar Szabadalom, bejelentés ideje: 2005. október

Konferenciaszereplések (előadások, poszterek):

1. Á. Patzkó, **R. Kun**, K. Mogyorósi, É. Bazsó, I. Dékány
Zn-Al Layer Double Hydroxides for Photooxidation of Phenol in Aqueous Solutions
The Third Int. Conf. „Interfaces Against Pollution” (IAP 3) Jülich, Németország,
2004. május 24-27., Előadás összefoglaló: C1. old.
2. Á. Patzkó, **R. Kun**, K. Mogyorósi, É. Bazsó, I. Dékány
Zn-Al-Layer Double Hydroxides for Photooxidation of Organic Molecules in Aqueous Suspensions
3rd European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis, Barcelona,
Spanyolország, 2004. június 30. - július 2., Előadás összefoglaló: 5.P.14./225. old.
3. **R. Kun**, M. Balázs, I. Dékány
Photocatalytic degradation of organic compounds using TiO₂ and layer double hydroxides ultrathin films and suspensions
9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, PORANAL, Balatonfüred, 2004. szeptember 5-7., (poszter)
Előadás összefoglaló: 77. old.
4. I. Dékány, L. Körösi, **R. Kun**, T. Szabó, R. Patakfalvi, Sz.Papp
Nanoparticle stabilization in layer structured materials
9th International Symposium on Particle Size Analysis, Environmental Protection and Powder Technology, PORANAL, Balatonfüred, 2004. szeptember 5-7., (poszter)
Előadás összefoglaló: 33. old.
5. Á. Patzkó, **R. Kun**, L. Körösi, I. Dékány, Á. Molnár, L. Nagy
Reactive nanoparticles for mineralization of hazardous organic material using solar energy
3rd Int. Symposium on NBC-Decontamination Munster, Lower Saxony,
Németország, 2004. szeptember 28-30., Előadás összefoglaló: CD 4014 46MD 131451
6. **R. Kun**, M. Balázs, I. Dékány
Preparation of multilayered nanofilms for photocatalytical applications
2nd Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, 2004.
szeptember 30. - október 2., (előadás) Előadás összefoglaló: 21. old.
7. I. Dékány, L. Körösi, **R. Kun**, T. Szabó, Sz.Papp
Structural and photocatalytical properties of semiconductor and noble metal/layered material nanocomposites and ultrathin films
Proc. of the 2nd Int. COE Symposium for Giant Molecules and Complex Systems,
Sendai, Japán, 2004. november 22-23., Előadás összefoglaló: 13. old.

8. **R. Kun**, I. Dékány
Photocatalytical application of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ and Zinc-Aluminum layer double hydroxide multilayered nanofilms prepared by LBL immersion method
 8th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research, Szeged, 2005
 április 19-21., (poszter)

9. **R. Kun**, I. Dékány
Characterization and photocatalytical application of TiO_2 and zinc-aluminum Layer Double Hydroxide multilayered films prepared by LBL immersion method
 E-MRS European Materials Research Society 2005 Spring Meeting, Strasbourg, Franciaország, 2005. május 31. - június 3., (poszter)

10. I. Dékány, L. Körösi, **R. Kun**, T. Szabó, J. Ménesi, Sz. Papp
Structural and photocatalytical properties of self-assembled ultrathin films prepared from inorganic/organic colloids
 E-MRS European Materials Research Society 2005 Spring Meeting, Strasbourg, Franciaország, 2005. május 31. - június 3., (előadás)

11. **R. Kun**, I. Dékány
Preparation and characterization of TiO_2 and Zn-Al layered double hydroxide containing multilayered photoactive multilayered films
 First International Workshop on Semiconductor Nanocrystals, SEMINANO 2005, Budapest, 2005. szeptember 10-12., (poszter)

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki Dékány Imre akadémikus úrnak, hogy témavezetőként mindvégig hasznos elméleti és gyakorlat tanácsokkal látott el munkám során. Köszönetemet szeretném kifejezni azért is, hogy tanulmányaim során lehetővé tette számomra, hogy külföldi kutatócsoportok és intézetek munkájában részt vegyek, ezáltal segítve kutatási témám sokrétű feldolgozását, szakmai tapasztalatok megszerzését és életreszóló élmények megélését.

Köszönettel tartozom Ráczné Kuhn Klárának, mivel bizonyos vizsgálatok elvégzésénél pótolhatatlan segítséget nyújtott, továbbá köszönöm Csákiné Dr. Tombácz Etelkának és Dr. Szekeres Mártának az értékes szakmai diszkussziókat. Köszönöm Hornok Viktória AFM méréseknék nyújtott önfeláldozó segítségét.

Köszönettel tartozom Fendler János professzor úrnak és Hutter Eliza professzor asszonynak, akik a külföldi kutatómunkám során nemcsak szakmai, hanem személyes és baráti támogatást nyújtottak számomra. Köszönet illeti továbbá Ezio Pelizzetti és Eduardo Ruiz-Hitzky professzor urakat.

Köszönettel tartozom a Kolloidkémiai Tanszék valamennyi munkatársának, akik segítségükkel, vagy megértésükkel tették könnyebbé a számomra nehezebb időszakok munkáját.

Külön köszönettel tartozom családomnak, szüleimnek és testvéremnek, továbbá menyasszonyomnak, hogy mindvégig mellettem álltak, biztattak, esetenként nyugtattak és folyamatosan biztos háttérrel biztosítottak munkám végzése során.