

**Doktori (Ph.D.) értekezés**

**Titán-dioxid nanorészecskék és titán-dioxid/  
rétegszilikát adszorbens-fotokatalizátor  
rendszerek előállítása és minősítése**

**Mogyorósi Károly**

**Témavezető:**

**Dr. Dékány Imre**

**egyetemi tanár**

**az MTA lev. tagja**

**Szegedi Tudományegyetem**

**Kolloidkémiai Tanszék**

**Szeged**

**2003**

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi áttekintés.....	4
2.1. Irodalmi módszerek titán-dioxid előállítására.....	4
2.1.1. Szintézis alkohol-víz elegyében.....	4
2.1.2. Szintézis szerves közegben.....	13
2.2. Titán-dioxid - tartalmú kompozitok előállítása és minősítése.....	15
2.3. Titán-dioxid és titán-dioxid - rétegszilikát kompozitok fotokatalitikus jellemzése.....	21
2.3.1. Heterogén fotokatalízis titán-dioxidon.....	21
2.3.2. Fotokatalízis titán-dioxid-tartalmú kompozitokon.....	29
2.3.3. A szilárd-folyadék határfelületi adszorpció és a fotokatalízis kombinációja.....	30
3. Célkitűzések.....	31
4. Kísérleti anyagok és módszerek.....	33
4.1. Anyagok.....	33
4.2. Módszerek.....	34
4.2.1. UV-Vis abszorpciós és emissziós spektrofotometria.....	34
4.2.2. Dinamikus fényszórásmérés.....	34
4.2.3. Áramlási potenciál vizsgálatok.....	35
4.2.4. Röntgendiffrakció.....	35
4.2.5. Nitrogénadszorpció.....	36
4.2.6. Termoanalitika.....	36
4.2.7. Transzmissziós elektronmikroszkópia.....	36
4.2.8. Mikrokalorimetria.....	37
4.2.9. Összes szerves széntartalom mérések.....	37
4.2.10. Kloridion-koncentráció és pH mérések.....	38
4.2.11. Folyadékkromatográfia.....	38
4.2.12. Fotoreaktorok.....	38
5. Eredmények és értékelésük.....	40
5.1. Titán-dioxid nanorészecskék előállítása vizes közegben.....	40
5.1.1. Részecskeméret a nanoszol állapotban.....	40
5.1.2. A szol-gél eljárással előállított TiO <sub>2</sub> röntgendiffrakciós vizsgálata.....	42
5.1.3. A hőkezelés (hidrotermális eljárás és kalcinálás) hatása.....	44
5.2. Titán-dioxid nanorészecskék előállítása dimetil-szulfoxidban.....	46
5.2.1. Titán-tetrahalogenidek hidrolízise dimetil-szulfoxidban.....	46
5.2.2. A titán-dioxid nanoszol optikai tulajdonságai.....	47
5.2.3. A részecskék kristályszerkezete és mérete.....	50
5.3. Titán-dioxid – hidrofíl rétegszilikát nanokompozitok előállítása.....	52
5.3.1. Preadszorpciós és heterokoagulációs előállítási módszerek.....	52
5.3.2. Az interkalációs szerkezetek jellemzése.....	55
5.3.3. A részecskeméret meghatározása a nanokompozitokban.....	58
5.3.4. A hőkezelés hatása a nanokompozitok szerkezetére.....	60
5.4. Titán-dioxid – hidrofób rétegszilikát nanokompozitok előállítása.....	63
5.5. A TiO <sub>2</sub> -adszorbens rendszerek fotokatalitikus minősítése.....	65
5.5.1. A hidrofíl TiO <sub>2</sub> -adszorbens rendszerek.....	65
5.5.1.1. Az adszorpció szerepe és mikrokalorimetriás jellemzése (szalicilsav és fenol).....	65
5.5.1.2. A hidrotermális hőkezelés hatása a katalizátorok aktivitására.....	72
5.5.1.3. A nanokompozitok titán-dioxid tartalmának hatása a katalitikus aktivitásra.....	75
5.5.1.4. A nanokompozit szuszpenziók töménységének hatása a katalitikus aktivitásra.....	77
5.5.2. Hidrofób katalizátor-adszorbens rendszerek.....	79
5.5.2.1. Az alkalmazott rendszerek összeállítása.....	79
5.5.2.2. Fotodegradáció titán-dioxidon és HDP-montmorillonit/titán-dioxid keveréken.....	81
5.5.2.3. Hidrofíl és hidrofób katalizátor-adszorbens rendszerek összehasonlítása.....	84
6. Összefoglalás.....	90
Irodalomjegyzék.....	94
Summary.....	98
Publikációs lista.....	102
Köszönetnyilvánítás.....	105

## 1. Bevezetés

A környezetet szennyező szerves anyagok nagy része napjainkban megfelelő hatékonysággal lebontható a hagyományos biológiai, illetve fizikai-kémiai módszerekkel. Vannak azonban olyan vegyületek, amelyek biológiai úton nem lebonthatóak, mint például a nagy szerves anyag tartalmú vizek klórozása során keletkező halogéntartalmú származékok. Szükség van tehát a hatékony és gazdaságos víztisztítási technológiák további fejlesztésére. Az alkalmazandó technológiák csak korlátozott mennyiségű kémiai adalékot használhatnak, elsősorban olyanokat, amelyeknek bomlástermékei nem mérgezőek.

Az utóbbi két évtizedben megjelent, nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik legdinamikusabban fejlődő területe a heterogén fotokatalízis. Megfelelő körülmények között a félvezetők mind a napenergia kémiai energiává való átalakításában, mind a szerves szennyezők hatékony lebontásában alkalmazhatóak. A titán-dioxid - fizikai és kémiai tulajdonságai alapján - a leginkább alkalmas fotokatalizátor. A megfelelő anyagi minőségű, nagy katalitikus aktivitású titán-dioxid előállításában azonban még sok kihívást jelent a kutatók számára. A kontrollált kolloidkémiai szintézismódszerek (pl. az ún. szol-gél technológiák) lehetőséget adnak arra, hogy különböző részecskeméretű, fajlagos felületű és kristályosságú titán-dioxid katalizátorokat állítsunk elő. A félvezető részecskék ma már igen kicsi méretben, néhány nanométeres átlagos részecskeátmérővel is előállíthatóak.

A vízkezelés, vagy a vizes közegű technológiai alkalmazás során a nanorészecskék jelentős aggregációja mehet végbe, ezért mindenképpen érdemes a titán-dioxid részecskéket hordozó felületén, vagy nanokompozitokban rögzíteni. A nagy fajlagos felületű és a természetes környezetben is megtalálható agyagásványok ígéretes lehetőséget kínálnak ilyen kompozitok előállítására. A titán-dioxid – agyagásvány nanokompozitok fotokatalitikus alkalmazásával kapcsolatban még kevés közlemény jelent meg az irodalomban.

Olyan esetekben, ahol a szennyező anyagok egyszerű eltávolítása nem lehetséges (pl. tengervízbe ömlött olajmaradványok), megoldást jelenthet az adszorpciós (nem destruktív) és az oxidációs (destruktív) módszerek együttes, egymás utáni alkalmazása. Az organofilizált agyagásványok, mint kiváló adszorbensek - megfelelő körülmények között – kombinálhatók a fotokatalitikusan legaktívabb titán-dioxiddal. Elvárás, hogy a fotokatalizátor működését ne gátolja az adszorbens és a fotokatalizátor az adott körülmények között ne károsítsa az adszorbenst.

## 2. Irodalmi áttekintés

### 2.1. Irodalmi módszerek titán-dioxid előállítására

#### 2.1.1. Szintézis alkohol-víz elegyében

Titán-dioxid előállításával kapcsolatosan nagyon sok publikáció áll rendelkezésünkre. A munkák zöme olyan titán-dioxid termékeket mutat be, amelyeket titán(IV)-alkoxidok [1-11], titán(IV)-klorid [12-19] vagy titán(IV)-szulfát [19-20] szabályozott körülmények között végzett hidrolízisével állítottak elő. A hidrolízisben a víz a titán-prekurzor reakciópartnere, és a legtöbb esetben az alkalmazott reakcióközeg (alkohol-víz elegy) fő komponense is. A reakcióközeg víztartalma igen eltérő a közleményekben, ez a hidrolízis sztöchiometriájának megfelelő vízmennyiségtől a tiszta vízig igen széles skálán mozoghat.

Már a hetvenes évek végén, a nyolcvanas évek elején megjelentek közlemények, amelyekben titán-alkoxidok hidrolízisével állítottak elő titán-dioxidot. *Barringer* és munkatársai [1] nagytisztaságú és közel monodiszperz  $\text{TiO}_2$  port állítottak elő titán(IV)-etoxid hidrolízisével oly módon, hogy az alkoxidot etanolban oldották, majd ehhez etanol-víz elegyet adagoltak. A rendszer titán(IV)-etoxid tartalma 0,1-0,2 M-os volt, míg az adagolt víz mennyisége 0,3-0,7 M-osnak felelt meg. A hidrolízis 1-2 percen belül teljesen lejátszódott. Az alkoszolt (etanol közegű szolt) centrifugálásos mosási eljárással tisztították, majd a kapott szilárd terméket különböző módszerekkel vizsgálták. Transzmissziós elektronmikroszkópiás módszerrel megállapították, hogy az eljárásban keletkezett gömbalakú részecskék 350-500 nm-es átmérővel és közel monodiszperz méreteloszlással jellemezhetőek. Megfigyelték továbbá, hogy ezek a részecskék a felületükön 5-10 nm-es nanorészecskéket tartalmaznak. Feltételezhetjük azonban, hogy a részecskék maguk is nanorészecske-aggregátumok lehettek, ami a cikkben közölt TEM-felvételek szerint is és a későbbi irodalmi közlések eredményei szerint is valószínű. A hidrolízis során a következő főbb folyamatok játszódnak le, hidrolízis (1) és kondenzáció (2):



A szerzők szerint a lejátszódó folyamatok az alábbi általános egyenlettel írhatók le pontosabban:



Termogravimetriás vizsgálataik szerint a keletkezett szilárd termék a kalcinálás során 10-20 % tömegvesztést szenved, azaz a terméket jellemző képletben  $x$ -értéke 0,5 és 1,0 között változott. *Nishimoto* és munkatársai [2] hasonló eljárásban titán(IV)-izopropoxidot hidrolizáltak el 2-propanol-víz elegyben. Röntgendiffrakciós vizsgálatokkal megállapították a keletkezett titán-dioxid termék kristályfázisát és a részecskék méretét. A  $25,3 \text{ } 2\theta^\circ$  szögnél megfigyelt reflexió az anatáz fázis jelenlétét mutatta, mely reflexió félértékszélességéből a Scherrer-egyenlet felhasználásával közvetlenül a primer részecskék átlagos átmérőjére kaptak értékeket. A szerzők által előállított  $\text{TiO}_2$  anatáz fázisú volt, amely termék részecskeátmérője 10 nm körüli volt, a kalcinálással fokozatosan növekedett a részecskeméret, 550 °C fölött drasztikus részecskeméret növekedést tapasztaltak (több száz nanométeres méretig), majd ezzel egyidőben megkezdődött az anatáz-rutil fázisátalakulás. A fenti részecskeátmérő számítási mód igen elterjedt a szakirodalomban, mivel a meghatározás gyors és jó korrelációt mutat például az elektronmikroszkópos eljárással meghatározott primer részecskeméret adatokkal. Amennyiben a továbbiakban ezt külön nem említem, a közleményekből vett részecskeátmérő adatokat ezzel a számítással határozták meg.

*Zhu* és munkatársai [3] szol-gél eljárással  $\text{TiO}_2$  aerogéleket állítottak elő oly módon, hogy a titán(IV)-izopropoxidot etanol-víz elegyben hidrolizáltatták savas ( $\text{HNO}_3$ ) és bázikus ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) katalízis mellett. Az alkoxid-etanol-víz- $\text{HNO}_3$  molarány 1 : 20 : 3 : 0,08 volt. Az így előállított szolt néhány napos állás után szén-dioxiddal végzett szuperkritikus extrakcióval szárították. A kapott  $\text{TiO}_2$  aerogél igen kicsi ( $D = 5 \text{ nm}$ ) kristályos anatáz részecskéket tartalmazott, melyet a röntgendiffrakciós és nagyfelbontású elektronmikroszkópos (HR-TEM) vizsgálatok is igazoltak. A kapott aerogél igen nagy fajlagos felületű volt ( $447 \text{ m}^2/\text{g}$ ) az elvégzett nitrogén-adszorpciós vizsgálatok szerint. Hasonló módon állítottak elő *Meng* és mtsai [4] titán-dioxid liogéleket és xerogéleket. A titán(IV)-etoxid hidrolízisét  $\text{HCl}$  és  $\text{NH}_4\text{OH}$  katalízise mellett végezték el, a körülményektől függően polimer szerkezetű, illetve részecskékből álló termékeket nyerve. A liogél szerkezetből xerogélt tudtak előállítani, amint  $\text{CO}_2$ -dal végzett szuperkritikus szárítással az alkoholt a gélből eltávolították. Az így előállított xerogél fajlagos felülete meghaladta az  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  értéket.

Kémiaiag módosított felületű titán-dioxidot állítottak elő *Venz* és *mtsai* [5] titán(IV)-izopropoxid hidrolízisével ecetsav, propánsav és n-butánsav módosító ágensek jelenlétében. Azt tapasztalták, hogy a polikondenzáció sebessége és kiterjedése a karbonsavak jelenlétében csökkentett, azaz a kristályosodást jelenlétük akadályozza. A keletkezett termékek hőkezelés előtt többnyire amorf állapotban voltak, igen kis intenzitású, erősen szétterülő röntgendiffrakciós reflexió azonban megfigyelhető volt az acetáttal módosított hidrolizátum esetében, az anatóz fázisra jellemző reflexió közelében. A kutatók termoanalitikai vizsgálatai azt mutatták, hogy a karbonsavakkal módosított felületű hidrolizátumok amorf-anatóz kristályosodási lépése 570-640 °C-on megy végbe, míg az anatóz-rutil átalakulás 660-700 °C-on. A nem hőkezelt termékek fajlagos felülete 227-328 m<sup>2</sup>/g volt. Megállapították azt is, hogy a nem módosított felületű termékben az aggregátumok mérete nagyobb. A felületen kötött karboxilát maradék inhibálja a kristályosodást, növelve az anatóz fázis kikristályosodásának hőmérsékletét. *Scolan* és *mtsai* [6] is módosított felületű, monodiszperz anatóz nanorészecskéket állítottak elő titán(IV)-n-butoxid savas hidrolízisével n-butanolban 60 °C-on, acetyl-aceton módosító ágens jelenlétében. Fényszórásmérés vizsgálatokkal megállapították, hogy az aggregátumok mérete (hidrodinamikai átmérő) 5-20 nm között változott alkohol-víz elegyben, míg a por röntgendiffrakciós vizsgálatokból meghatározott primer részecskeméret 1-5 nm volt.

Az alkoxidok hidrolízisekor keletkező csapadék általában csak igen kis mértékben lehet kristályos, mint az az eddig idézett eredmények alapján is látható. A képződő csapadékban az anatóz vagy rutil fázis megjelenését az alkalmazott savas vagy bázikus katalizátorok és/vagy a közeg megemelt hőmérséklete (tipikusan 40-90 °C) idézhetik elő. *Tang* és *mtsai* [7] titán(IV)-izopropoxid 40-50 °C-on végzett hidrolízisével amorf állapotú terméket állítottak elő, ugyanakkor az alkalmazott sav (HNO<sub>3</sub>) jelenlétében a termék már tartalmaz kristályos fázist. Amennyiben az alkalmazott alkoxid-sav-víz molarány 1 : 0,3 : 50 és 1 : 1,0 : 50 között változott, akkor tiszta anatózt tartalmazó terméket kaptak, míg az 1 : 2,0 : 50 molaránynál már tiszta rutilt tartalmazott a hidrolizátum. A szerzők megállapítják, hogy a savas környezet növeli a hidrolízis sebességét és ugyanakkor a kondenzáció sebességét csökkenti. Az erősen savas környezet így még alacsony hőmérséklet mellett is eredményezheti a rutil-szerkezet kialakulását. *Zhang* és *mtsai* [8] még magasabb (70 °C) hőmérsékleten és ecetsav katalizátor jelenlétében etanolban hidrolizáltak titán(IV)-etoxidot. A 70 °C-on keletkezett termék anatóz-tartalma nagyobb volt, mint az 50 °C-on előállítotté. A

termékek kalcinálásával 7-50 nm-es, tiszta anatáz fázisú részecskéket tartalmazó titán-dioxidot tudtak előállítani.

Az alkoxidok hidrolízisével előállított titán-dioxid részecskék méretét és kristályossági fokát finoman lehet szabályozni utólagos hidrotermális eljárással. *Wang* és *mtsai* [9] ilyen eljárást mutatnak be. Az alkalmazott 1 : 92 titán(IV)-izopropoxid-víz molarány mellett kapott amorf hidrolizátumot hidrotermálisan kristályosították rozsdamentes acél autoklávban 80-180-240 °C hőmérsékleteken 1-1 napig. Tapasztalataik szerint a keletkezett kristályos termék anatázt tartalmazott, a hőkezelés hőmérsékletével növekvő 6, 10 és 28 nm-es átlagátmérővel jellemezhetően. Megállapították azt is, hogy adott paraméterek mellett az alkalmazott sav (HCl) hatására a keletkezett termék kisebb részecskékből állt. Megfigyelték azt is, hogy a 180 °C-on hidrotermálisan hőkezelt minta titán-dioxid kristályfázisainak aránya az alkalmazott savkoncentrációtól függ. Semleges közegben 1 napig kristályosított minta csak anatázt tartalmazott, míg a savas környezetben kezelt minták a savkoncentráció növelésével (0-1,5 M) egyre nagyobb arányban tartalmaztak rutilt, és a részecskeméretük is növekedett. A 7 napig hőkezelt legsavasabb minta pedig már csak rutilt tartalmazott. *Yin* és *mtsai* [10] a 2-propanolban oldott titán(IV)-izopropoxid hidrolízisével kapott géltermogravimetriás méréseik eredménye alapján Ti(OH)<sub>4</sub>-nak minősítették (TiO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O). A szárított gélmetanolban, n-hexánban és vízben hőkezelték, hidrotermális eljárást alkalmazva. Az eredeti és a hőkezelt, szárított mintákat termoanalitikai mérésekkel vizsgálták. A differenciál termoanalízis (DTA) mérés során az amorf-anatáz kristályosodásra jellemző exoterm csúcsot regisztráltak 370 °C-on. A hőkezelés előtti és utáni mintákra meghatározott DTA-görbék exoterm csúcsának nagyságát hasonlították össze, képezve azok (I<sub>0</sub>-I<sub>t</sub>) különbségét és vonatkoztatva az eredeti értékre (I<sub>0</sub>). Ezek hányadosával kifejezhető a kristályos frakció (x),

$$x = (I_0 - I_t) / I_0 \quad (4)$$

hiszen minél jobban átkristályosodott a minta titán-dioxid-tartalma, annál inkább csökken az amorf-anatáz átalakulásra jellemző exoterm-hőeffektus. A szerzők azt tapasztalták, hogy a kristályosodás sebessége, egyébként azonos körülményeket választva a víz > n-hexán > metanol irányban csökken. Az amorf gél fajlagos felülete 260 m<sup>2</sup>/g volt, míg a metanolban (200 °C-on, 3 óra) kristályosítotté 170 m<sup>2</sup>/g, a vízben (200 °C-on, 3 óra) kristályosítotté 105 m<sup>2</sup>/g, míg a levegőn (400 °C-on, 3 óra) kalcinálté 75 m<sup>2</sup>/g volt. Az átlagos primer

részecskeátmérő 7,2 nm és 12,7 nm volt metanolban és vízben, míg az aggregátumok mérete az autoklávus hőkezelés után 2,3 és 3,7  $\mu\text{m}$  volt.

Az alkoxidokból nyert hidrolizátumok kristályosságára azonban nemcsak az alkalmazott molarányokkal, savanyítással és a megemelt hőmérséklettel lehet hatást gyakorolni. *Yu* és *mtsai* [11] arról is beszámoltak, hogy az alkalmazott ultrahangos kezelés milyen hatást gyakorolt a hidrolizátum és az abból kalcinálással kapott fotokatalizátorok tulajdonságaira. Az ultrahangos kezelés lokálisan megemeli a hőmérsékletet a szolban és a gél szemcsék belsejében is, ezzel segíti a  $\equiv\text{Ti-OR}$  csoportok teljesebb hidrolízisét és a  $\equiv\text{Ti-OH}$  csoportok polikondenzációját. A szintézisközegben az etanol-víz molarányokat 0, 1, 10 értékek között változtatva azt tapasztalták, hogy az alkohol-tartalom növekedése csökkenti az anatóz fázis megjelenő mennyiségét szobahőmérsékleten. Az ultrahangos kezelés hatására a kalcinálás alatt az anatóz részecskék kisebb mértékben növekedtek, összehasonlítva az ultrahanggal nem kezelt mintákkal. Ugyanakkor azt is megfigyelték, hogy a kisebb etanol-víz molarány kedvezett a kisebb anatóz részecskék előállításának.

*Pelizzetti* és *mtsai* [12] titán(IV)-kloridot adagoltak hideg vízhez, melyet 0 °C-on dializáltak mindaddig, amíg a külső térben a pH = 2,5 nem lett. A keletkezett szolt 2 °C-on 1 hónapig öregítették, majd tovább dializálták pH = 3,0-as értékig. Az így kapott titán-dioxid szolban dinamikus fényszórásmérés alapján a részecskék hidrodinamikai átmérője  $50 \pm 10$  nm volt. A hasonló eljárással, *Georgidaou* és *mtsai* [13] által készített titán(IV)-klorid hidrolizátum pH-ját tömény ammónia-oldatának adagolásával állították be pH = 7-8-as értékre. A kapott csapadékot mosták, szárították és kalcinálták 500 °C-on 20 órán keresztül. Titán(IV)-izopropoxid hidrolízisével nyert terméket hasonlóan kezelték. Potenciometriás titrálásokkal meghatározták a kétféle kalcinált titán-dioxidra (anatóz) jellemző pzc-értékeket vízben (a semleges töltésállapotnak megfelelő pH-értéket, pzc: "point of zero charge"). A titán(IV)-kloridból előállított mintára ez  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,54-5,74$ , míg az alkoxidból előállított mintára ez  $\text{pH}_{\text{pzc}} = 6,23-6,54$  volt.

Hasonlóan a korábbiakban bemutatott, alkoxidokból kiinduló munkákhoz, a hidrotermális eljárást természetesen alkalmazták titán(IV)-kloridból előállított termékek kristályosítására is. *Yanagisawa* és *mtsai* [14] különböző pH-tartományokat állítottak be ammónia-oldat adagolásával  $\text{TiCl}_4$  vizes oldatában ( $\text{pH}_1 = 0,5-3,0$  és  $\text{pH}_2 = 10,9-12,5$ ). Az ammónia-oldat adagolásával fehér csapadék jelent meg a rendszerben. Az 1 napig öregített csapadékokat mosták és szárították, majd hőkezelték szárazon, gőzben és hidrotermálisan, 250 °C-on, 1 óráig. Mindkét típusú minta esetében a száraz < nedves < hidrotermális



hőkezelés irányában nőtt a kapott termék kristályosságának mértéke és anatáz-tartalma. Megfigyelték azt is, hogy a savas körülmények között lecsapott hidrolizátum már száraz körülmények között hőkezelve is jelentős anatáz-tartalmat mutatott. A részecskeméret 8-22 nm között változott, függően a kezelés módjától. A legkisebb részecskeméretű a savas körülmények között leválasztott, majd szárazon hőkezelt minta volt. A hidrotermális kezelés növelte a részecskeméretet és ezzel együtt jelentősen csökkentette (100 °C-on 24 óra alatt 360 m<sup>2</sup>/g-ról 160 m<sup>2</sup>/g-ra) a fajlagos felületet. Az imént idézett kutatócsoport [15] vizsgálta, hogy a lúgos körülmények között keletkezett csapadék fajlagos felülete hogyan csökken a 24 órás hidrotermális hőkezelés alatt, függően attól, hogy milyen hőmérsékletet alkalmaztak. A 100 és a 350 °C-os hőkezelés 330 és 50 m<sup>2</sup>/g-os fajlagos felületű mintákat eredményezett, melyekhez 11 és 30 nm-es átlagos részecskeátmérők rendelhetőek. Megállapították továbbá, hogy amennyiben a keletkezett anatáz fázis mellett brukit is található, akkor az anatáz-rutil átalakulás gyorsabb a kalcinálás alatt. A savas és semleges körülmények között előállított termékek tartalmaztak brukitot és néha már rutilt is, ezek tiszta rutil fázissá alakulása könnyű a kalcinálás alatt. A lúgos körülmények között szintetizált termék, mely csak anatázt tartalmazott, sokkal nagyobb hőstabilitást mutatott a fázisváltással szemben a kalcinálás alatt.

A *Zhang* és *mtsai* [16] által titán(IV)-kloridból szobahőmérsékleten előállított hidrolizátumok nem voltak kristályosak, amorf ortotitánsav (Ti(OH)<sub>4</sub>) képződését állapították meg. A minták pH-ját ammónia-oldattal állították be, majd a mintákat tisztították, szárították és (400 °C-on 2 óráig) kalcinálták. A 70 és 95 °C-on hidrolizált minták esetében 3,5-3,8 nm-es átmérőjű, anatázt tartalmazó mintákat kaptak (a fajlagos felületek rendre 388 és 290 m<sup>2</sup>/g voltak). A kalcinálás növelte a nanorészecskék méretét (7-10 nm-ig). *Hu* és *mtsai* [17] széles (2-9) pH-tartományban vizsgálták a titán(IV)-klorid hidrolízisével nyert csapadék tulajdonságait. A pH-t ők is ammónia vizes oldatával állították be. Az így nyert különböző termékeket 450, 600, 750 és 900 °C-on hőkezelték, megfigyelve a kialakuló kristályfázisok viszonyát. A röntgendiffrakciós csúcsok (anatáz 25,3 és rutil 27,5 2 $\theta$ -nál) területeinek arányával állapították meg a rutil fázis arányát a

$$W_R = 1/(1 + 0,8 (I_A/I_R)) \quad (5)$$

tapasztalati összefüggéssel. A rutil fázis megjelenésének hőmérséklete az előállítási pH növekedésével növekedett. A 2-es pH-n előállított mintában már 450 °C-on megjelent a rutil, míg a 9-es pH-n előállított minta esetében ez csak körülbelül 650 °C-on kezdődött meg. Az

általuk közölt anatóz átlagos részecskeátmérők 8-11 nm között változtak a 450 °C-on 2 óráig kalcinált mintákra és a legnagyobb részecskeátmérőt a 7-es pH-n szintetizált mintára kapták, jóllehet a különbségek igen kicsik. Meglepő az az eredményük, miszerint a legnagyobb részecskeátmérőjű kalcinált mintára mérték a legnagyobb (305 m<sup>2</sup>/g) fajlagos felületet.

Egy ipari szempontból is érdekes eljárást mutat be *Sathyamoorthy* és *mtsai* közleménye [18], melyben igen nagy töménységű titanil-szulfát (TiOSO<sub>4</sub>) oldatot használtak fel, a névleges TiO<sub>2</sub> koncentráció 253,4 g/l, míg a kénsav koncentrációja 464,1 g/l volt. Ehhez a tömény oldathoz adagoltak egy TiO<sub>2</sub> beoltó oldatot (43,6 g/l), amit titán(IV)-klorid és nátrium-hidroxid vizes közegű reagáltatásával állítottak elő. Ez az anatóz magokat tartalmazó diszperzió segítette elő a tömény oldatból anatóz fázisban leválasztani a titán-dioxidot. Az anatóz magok átlagos részecskeátmérője a beoltáskor 4,4 nm volt, a méret a 110 °C-on végzett eljárásban 20- 360 perc időtartamon belül 4,9-7,4 nm között növekedett. A keletkezett nanorészecskék mikrométeres aggregátumokban stabilizálódtak. *Yang* és *mtsai* munkájukban [19] Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> vizes oldatát hidrolizáltatták el vagy ammónia vagy nátrium-hidroxid oldatával. A pH = 7-8 közé beállított oldatban a fehér csapadék levált. A leválasztást követte a csapadék mosásos tisztítása, majd rediszpergálása salétromsav oldatban. A keletkezett diszperziót állandó hőmérsékleten és atmoszférikus nyomáson peptizálták, ami során a rendszer tiszta és átlátszó lett, jelezve a stabil szol képződését. Szerzők a peptizációs lépést úgy jellemzik, hogy a részecskék a pzc alatti pH-tartományban (pH<sub>pzc</sub> = 6,8) pozitívan töltöttek, ami a laza aggregátumok széteséséhez vezet. A peptizációs lépésben rutil nanorészecskék keletkeztek, amennyiben a kezelés hőmérséklete 20-70 °C között volt. Ennél magasabb hőmérsékleten anatóz-rutil fáziskeveréket kaptak. A peptizációs hőmérséklet növelésével a keletkezett részecskék átmérője növekedett a 4,7-8,1 nm tartományban.

A szintetizált termékek vizsgálatára - az eddigiekben bemutatottak szerint - a legfontosabb műszeres eljárások a röntgendiffrakciós, termoanalitikai, nitrogénadszorpciós, elektronmikroszkópos és fényszórásmérésen alapuló eljárások. A röntgendiffrakciós vizsgálatok - a megfelelő röntgen-identifikációs adatbázisok [20] adataival és a gazdag szakirodalmi közlésekkel való összevetésben - megmutatják, hogy a keletkezett termékek anatóz, rutil vagy brukit fázisban vannak-e. A diffraktogramon jelentkező reflexiók vonalkiszélesedéséből gyors és megbízható pontosságú átlagos részecskeátmérő adatot kaphatunk a 3-150 nm-es részecskeméret-tartományban, jóllehet a nagy vonalszélességű minták esetében a keverék fázisú anyagok vizsgálata összetettebb. *Zhang* és *Banfield* [21] közleményükben precíz eljárást mutatnak be a dekonvolúciós illesztésen alapuló

fázisszétválasztási eljárásra, mellyel akár mindhárom fázis együttes jelenlétében is lehetséges a fázisarányok meghatározása röntgendiffrakciós porfelvételek alapján. Ebben a cikkben nagyon érdekes termodinamikai megállapításokat is találunk, melyek rávilágítanak arra, hogy a rutil fázis - a szakirodalomban széles körben elterjedt nézettel ellentétben - nem minden körülmények között a termodinamikailag stabilisabb fázis. Számításaik szerint a keletkező titán-dioxid részecskék átmérőjétől függően  $D < 11$  nm esetében az anatáz,  $D = 11-35$  nm tartományban a brukit, míg  $D > 35$  nm esetében a rutil fázis a legstabilisabb allotróp módosulat.

Nyilvánvalóan van azonban egy mérethatár, ami alatt a röntgendiffrakciós eljárás már nem nyújt megbízható részecskeméret-meghatározást. Francia kutatók [22] egészen a  $D = 1,5$  nm-es határig határozták meg mintáik részecskeméretét. A  $2\Theta = 25,3^\circ$ -nál jelentkező reflexió kisebb szögek felé történő eltolódását tapasztalták a részecskeméret csökkenésével, ami akár a jelet adó periodicitás 6 %-os növekedését is jelentheti a legkisebb méretnél.

Az igen kicsi nanorészecskéket tartalmazó minták elektronmikroszkópos vizsgálata sem jelenthet minden esetben stabil vizsgálati módszert, mert a titán-dioxid anyagszerkezeti tulajdonságai miatt a 3 nm alatti mérettartományban a részecskék igen rossz kontraszttal figyelhetők meg. A problémára sajnos az sem nyújt biztos megoldást, hogy ma már léteznek kiváló minőségű, nagy felbontóképességű elektronmikroszkópos rendszerek (HR-TEM), amelyek például 1-2 nm-es fém nanorészecskék vizsgálatára kitűnőek. A probléma az, hogy a részecskék az igen nagy nagyításnál túl nagy intenzitású elektronnyaláb hatásának vannak kitéve (400 kV-os gerjesztés mellett kis felületen). Ez a hatás a részecskék rezgését, felmelegedését, esetleg szublimálását idézi elő, ami nyilvánvalóan a képalkotás szempontjából nagyon hátrányos. A szakirodalom valószínűleg ezen okok miatt tartalmaz kevés TEM-felvételt az 5 nm alatti mérettartományban, jóllehet néhány felvételen még az atomi szerkezetre jellemző periodicitások is meghatározhatóak voltak. Az igen kis méretű nanorészecskék vizsgálatára a 80-as évek vége óta alkalmazzák *Louis Brus* által a félvezető nanorészecskék jellemzésére kidolgozott kvantummechanikai modellt [23-25]. Az egyszerűsítésekkel kapott egyenlet (6) alapján a félvezetők optikai tulajdonságaiból megállapítható a nanoklaszterek mérete [26-32]. A tapasztalatok szerint a nanorészecskéket tartalmazó minta a tömbi (makrokristályos) félvezető állapotnál kisebb hullámhosszúságú fényt képes csak elnyelni (kék eltolódás az abszorpciós spektrumban, „blue shift”), amit a kvantummechanikai számítások is igazoltak. A nagyon kis részecskeméretű anyag gerjesztéséhez nagyobb energiájú fényre van szükség, mert a félvezető tiltott sávja

kiszélesedik a részecskeméret csökkenésével. A nanorészecskék átmérője meghatározható az alábbi egyenlet szerint (az egyenlet cgs-mértékegységrendszerben kifejezett) [32]:

$$\Delta E_g = E_{g(p)} - E_{g(bulk)} = h^2/(8\mu R^2) - 1,8e^2/(\epsilon R) \quad (6)$$

ahol  $E_{g(p)}$  és  $E_{g(bulk)}$  a nanorészecskék és a tömbfázisú részecskék gerjesztési tiltott sáv („band gap”) energiája ( $E_{g(bulk)} = 3,2$  eV az anatáz fázisra és  $3,0$  eV a rutil fázisra),  $h$  a Planck-állandó,  $\mu$  az exciton (az elektron és a lyuk együttes) effektív redukált tömege,  $e$  az elektron töltése és  $\epsilon$  a félvezető dielektromos állandója,  $R$  pedig a félvezető részecskék sugara. A nanorészecskék tiltott sáv energiája az abszorpciós spektrumból megállapítható oly módon, hogy a gerjesztési küszöb hullámhosszúság értékét ( $\lambda_g$ ) meghatározzuk. Ez az a hullámhosszúság érték, ahol a fényelnyelés jelentősen megnő. A tiltott sáv energia számítása a hullámhosszúság ismeretében a következő:

$$E_g = h\nu_g = hc/\lambda_g \quad (7)$$

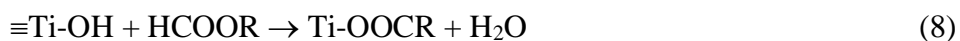
Több bizonytalanságot okozott a  $\mu$ -értékének megállapítása, amely paramétert a következő módon fejezhetjük ki:  $\mu^{-1} = m_e^*{}^{-1} + m_h^*{}^{-1}$ , ahol  $m_e^*$  az elektron effektív tömege és  $m_h^*$  a pozitív töltésű hibahely (a lyuk) effektív tömege, amely paramétereket az elektron nyugalmi tömegének ( $m_0$ ) felhasználásával szoktak megadni. *Kormann* és *mtsai* [27] számításaikhoz az addigi szakirodalomban  $m_e^* = 5-13 m_0$  tartományban adott tömegét figyelembe véve, egy átlagos  $m_e^* = 9 m_0$  és  $m_h^* = 2 m_0$  értéket választottak, amely adatokból  $\mu = 1,63 m_0$  közelítés adódott. Ezen szerzők által választott közelítő paramétereket használták fel mások [30-31] eredményeik kiértékeléséhez. *Kavan* és *mtsai* [28]  $\mu = 2,72 m_0$  értékkel számoltak. Találunk azonban más bizonytalanságokat is, mint például a  $TiO_2$ -ra vonatkozó  $\epsilon$ -értékében, amit a legtöbb közleményben [27, 28, 30, 31]  $\epsilon = 184$  értéknek választottak, ugyanakkor fellelhető [32]  $\epsilon = 86$  -os adat is. A paraméterek értékét érintő bizonytalanságok ellenére a módszer alkalmas arra, hogy egy közelítő számítással a tiltott sáv  $\Delta E_g = 0,05-0,5$  eV energiatartományba eső kiszélesedését figyelembe véve a titán-dioxid nanorészecskék méretét a  $D = 1,4-4,0$  nm-es tartományban megállapíthassuk. Egy azonos spektrumból számított részecskeátmérők elsősorban az alkalmazott  $\mu$ -értékének bizonytalansága miatt térhetnek el jelentősebben, de a  $D = 1-2$  nm-es tartományban ( $\lambda = 325-360$  nm) a

meghatározás becsült hibája csak 10-15 %-os. A meghatározási módszer nemcsak folyadékfázisú minták spektrumainak kiértékelésére alkalmas, hanem diffúz reflexiók (DRS) mérés technikával porminták spektrumai esetében is [32]. E módszer kritikája is megjelent a szakirodalomban [33], utalva arra, hogy egy bizonyos részecskeméret alatt a tiltott sáv energia szisztematikus alulértékelése a módszer hibája, alternatívaként a kutatók a felületi fotovoltikus spektroszkópia módszerét ajánlották.

### 2.1.2. Szintézis szerves közegben

A legtöbb előállítási mód alkohol-víz elegyben történt - mint említettem - változó víztartalom mellett. Természetesen a titán(IV)-vegyületek hidrolíziséhez minden esetben szükséges víz, de ha ez csak kis mértékben haladja meg a sztöchiometrikus mennyiséget, akkor abban az esetben beszélhetünk szerves közegű szintézisről. A szabályozott hidrolízisre lehetőséget ad a szerves folyadékfázis, ahol elegyedő folyadékok esetén a reakció az alkalmazott kis koncentrációval szabályozható, míg a vízzel nem elegyedő szerves oldószereket alkalmazva más technikák valósíthatóak meg.

Wu és mtsai [34] titán-dioxid nanorészecskéket állítottak elő acetonban titán(IV)-kloridból 50-55 °C-os hőkezelés mellett, oldott sztearinsav jelenlétében. A keletkező nanorészecskék a felületükhöz kötődő sztearát-ionokkal stabilizálódtak, komplexek képződésével:



A keletkezett termékről készült elektronmikroszkópos (TEM) képek alapján 6-8 nm-es átlag részecskeátmérőt állapítottak meg, jóllehet a röntgendiffrakciós (XRD) mérések tanúsága szerint a termék alacsony kristályossági fokú, csak kis hányadban tartalmazott anatóz nanorészecskéket. Hasonló stabilizációs eljárást alkalmaztak Díaz és mtsai [35] dimetil-szulfoxidos közegben CdS nanorészecskék leválasztásával. A kadmium-2-etilhexanoát és Na<sub>2</sub>S reakciójában keletkezett részecskék felületét a közegben oldott nátrium-2-etilhexanoát-ionok borították. Az igen kicsi részecskék nagy stabilitását sikerült ezáltal elérni. Titán-dioxid előállítási módszert nem találtunk dimetil-szulfoxidos közegben, jóllehet a titán(IV)-klorid [Ti(Cl)<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] komplexet képez a közegben [36, 37], amely prekursor feltételezhetően az amúgy igen gyors hidrolízis szabályozásának egy ígéretes forrása lehet.

Titán(IV)-izopropoxid 2-propanolos és n-heptános hidrolízisével foglalkozik *Khalil* és *mtsai* közleménye [38]. Az előállítás során az adagolt víz mennyisége az 1, 2, 8 víz-alkoxid mólarányoknak felelt meg. Megállapították, hogy a n-heptánban előállított minták nem tartalmaztak maradék szerves anyagot, míg a 2-propanolban szintetizált minták kb. 1-2 % mennyiségben igen. A 400 °C-on 3 óráig végzett kalcinálás után kapott minták fajlagos felülete 115-151 m<sup>2</sup>/g volt n-heptános közeg esetén, míg 2-propanol alkalmazásával ez 70-102 m<sup>2</sup>/g. A minták (TEM és XRD vizsgálatok szerint) anatóz tartalmaztak. Tapasztalataik szerint az aprotikus n-heptánban gyors aggregáció történt, nyitott tömbfázis (bulk) struktúrát eredményezve, míg a protikus 2-propanolban lassú aggregáció következett be. A n-heptánban a víz heterogén hidrolízist eredményezett, míg 2-propanolban homogén hidrolízis következett be, növelve a tömbfázis kompaktágát és a keletkező részecskék méretét. *Song* és *mtsai* [39] hasonló módon azt vizsgálták, hogy különböző alkoholokban hidrolizáltatott titán(IV)-izopropoxid milyen pórusos tulajdonságú termékeket ad. Összehasonlításként tiszta vízben is elvégezték a hidrolízist. Termóanalitikai méréseik szerint az alkoholban a titánvegyület nem hidrolizált el teljesen, ezekre a mintákra két exoterm csúcsot is kaptak (260 és 390 °C) a mérés során. A 2-propanolban előállított, nem kalcinált minták fajlagos felülete 516-559 m<sup>2</sup>/g között volt, 0,44-0,58 cm<sup>3</sup>/g összpórustérfogattal. Az alkoholokban előállított, szárított minták minden esetben amorf szerkezetűek voltak, általában 300 °C-on jelent meg a kristályos anatóz fázis. A részecskéken belüli pórusok 600 °C-os hőkezelés során, míg a részecskék közötti pórusok 1000 °C-os kalcinálás után tűntek el teljesen.

Többen [31, 40-43] a heterogén fázisok határfelületén végzett hidrolízist valósították meg fordított (reverz) micelláris és mikroemulziós rendszerekben. *Joselevich* és *mtsai* [31] ún. v/o típusú mikroemulzióban (víz, cetil-dimetil-benzilammónium-klorid és benzol rendszerben) titán(IV)-kloridot hidrolizáltattak. A vízmentes benzolban oldott titán-vegyületet adagolták az előzetesen elkészített mikroemulzióhoz, ahol az igen kicsiny (1-5 nm), tenziddel borított vízcseppekben *in situ* játszódhatott le a reakció. Mivel ezeknek a „mikroreaktoroknak” a térfogata termodinamikailag és kinetikailag kontrollált, az azokban lejátszódó hidrolízis is jól szabályozott. A kapott diszperzió abszorpciós spektruma alapján, a korábban idézett Brus-egyenletet alkalmazva  $D = 1,5$  nm-es átlag részecskeátmérőt határoztak meg. *Hirai* és *mtsai* [40-42] hasonló eljárást mutattak be, melyben reverz micelláris rendszerben titán(IV)-tetrabutoxidot hidrolizáltattak el víz, AOT (nátrium-bis-(2-etilhexil)-szulfoszukcinát), izooktán, 1-butanol rendszerben. Amennyiben a víz-AOT mólarány  $\leq 9$ , akkor tapasztalták a titán-dioxid keletkezését  $c_{\text{alkoxid}} = 2,5 \times 10^{-3}$  M koncentráció mellett. A

keletkezett, összetett diszperzió abszorpciós spektruma alapján megállapították, hogy a képződött részecskék 1,8-1,9 nm-es primer mérettel jellemezhetőek. A keletkezett részecskék kristályfázisa nem derült ki a közleményekből.

A mikroemulziós technika és a hidrotermális eljárás kombinációjaként állítottak elő Wu és mtsai [43] anatáz és rutil nanorészecskéket. A szerzők hangsúlyozták, hogy a szakirodalomban a mikroemulziós eljárással előállított termékek utólagos kalcinálására volt szükség ahhoz, hogy a titán-dioxid kristályos legyen. Az általuk alkalmazott Triton-X-100, ciklohexán, hexanol elegyben a diszpergált vizes fázis a titán(IV)-butoxid savas oldata volt ( $\text{CHNO}_3$ ,  $\text{HCl} = 0,5-2,0 \text{ M}$ ). A mikroemulziók hőkezelését  $120-200 \text{ }^\circ\text{C}$ -on és 12-144 óra között végezték el, zárt autoklávban. Tiszta anatáz fázist csak kisebb salétromsav koncentráció mellett ( $0,5 \text{ M}$ ) kaptak a kutatók, ugyanakkor hidrogén-klorid jelenlétében  $2,0 \text{ M}$ -osnál nagyobb koncentrációk esetében  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ -on vagy annál nagyobb hőmérsékleten tiszta rutil fázis keletkezett.

Az idézett munkák főbb eredményeiből jól látszik: igen sok paraméter változtatásával nagyon különböző kristályosságú, fajlagos felületű, részecskeméretű titán-dioxid állítható elő, a tervezett felhasználás igényeihez igazodó termék előállítása a paraméterek megválasztásával részben szabályozható.

## 2.2. Titán-dioxid - tartalmú kompozitok előállítása és minősítése

Az irodalomban sok közleményt találhatunk titán-dioxid-tartalmú kompozit anyagok előállítására és minősítésére. Igen sok felhasználás szempontjából a hordozós vagy kompozit jellegű anyagok kedvezőbb tulajdonságokkal bírnak, mint a tiszta titán-dioxid. Az alkalmazásnak leginkább megfelelő hidrofil vagy hidrofób felületi tulajdonságokkal rendelkező kompozitképző vagy hordozó anyagok között leggyakrabban rétegszilikátokkal [44-61], zeolitokkal [62-64] és  $\text{SiO}_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$  (szilikagél) [65-67] anyagokkal találkozhatunk.

A modern katalízis számos területén alkalmaznak rétegszilikátokat  $\text{ZrO}_2$ -,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -kitámasztott kompozitok előállítására [68]. A leggyakrabban alkalmazott, vízben kitűnően duzzadó rétegszilikát a Na-montmorillonit [69-70]. Általánosságban elmondható, hogy a rétegszilikátok kétféle típusú szerkezeti egység kombinációjával épülnek föl. Az egyik a tetraéderez szerkezet (T), melyben egy  $\text{Si}^{4+}$  körül négy  $\text{O}^{2-}$  ligandum helyezkedik el és így  $\{\text{SiO}_4\}^{4-}$  ionegység alakul ki, és ezek eltérő módon illeszkednek egymáshoz. A

montmorillonitban három oxigéne keresztül kapcsolódnak folytonos lemezzé. A másik az oktaédes szerkezet (O), amelyben egy központi kation ( $\text{Al}^{3+}$ ) körül hat oxigén, illetve hidroxilanion rendeződik oktaédes koordinációban. Az  $\text{Al}^{3+}$  helyét gyakran közel azonos méretű másik ion foglalja el, ezzel az izomorf helyettesítéssel a tetraédes rétegben a  $\text{Si}^{4+}$ -t  $\text{Al}^{3+}$ -ion, míg az oktaédes koordinációban az  $\text{Al}^{3+}$ -iont  $\text{Mg}^{2+}$ -,  $\text{Fe}^{2+}$ - vagy  $\text{Fe}^{3+}$ -ion helyettesítheti, tehát negatív töltésfelesleg alakulhat ki. A montmorillonitban, mint 2 : 1 rétegszilikátban egy oktaédes réteg két egymással szembe forduló 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:  $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67}$  [70]. A tetraédes rácscsokkok 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  $\text{Na}^+$ -ionok könnyen kicserélhetők (kationcserekapacitása 0,7-1,2 mmol/g), az ásvány duzzadóképesége vízben igen nagy. Az ásvány teljes fajlagos felülete 600-800  $\text{m}^2/\text{g}$ .

A nyolcvanas évek közepén jelent meg Fan és mtsai közleménye [44], melyben Ti(III)-klorid metanolos oldatával érintkeztettek hektorit membránt. A levegő nedvességével érintkeztetett rendszerben a Ti(IV)-forma volt kimutatható, jóllehet a cikk közvetlen bizonyítékot nem mutatott be  $\text{TiO}_2$  jelenlétére. Sterte és mtsai [45] titán(IV)-klorid savas hidrolízisét végezték el 6,0 M-os sósavban, majd a rendszert vízzel hígították úgy, hogy a  $c_{\text{Ti}} = 0,82$  M és  $c_{\text{HCl}} = 0,1-1,0$  M lett. A keletkezett szolt (a szerzők oldatnak nevezték) ezután szobahőmérsékleten öregítették. A montmorillonitból készített szuszpenzióhoz adagolták a számított mennyiségű  $\text{TiO}_2$  szolt (4-40 mmol Ti/g montmorillonit). A 16 órás érintkeztetés után a terméket centrifugálásos mosással tisztították. A keletkezett diszperzió pH-ja a 16 órás állás alatt gyakorlatilag nem változott (pH = 0,7 – 1,5 között volt, függően az adagolás arányától). A vizsgált termékek igen alacsony kristályossági fokot mutattak, az anatóz fázis kialakulásának kezdetét mutatta a röntgendiffrakciós felvétel. A magasabb hőmérsékletű (750 °C) kalcinálással az anatóz fázis kikristályosodását érték el, rutil fázis megjelenése nélkül. A kis röntgendiffrakciós szögeknél mért d(001) Bragg-reflexió pozíciója alapján megállapított bázislaptávolság a kalcinálás előtt 3,4 nm, míg a kalcinálás után 2,8-3,0 nm körüli érték volt. A bázislaptávolság ( $d_L$ ) adat a két szilikát-réteg azonos minőségű síkja közötti távolságnak felel meg, amely a TOT-réteg vastagságának és az interlamelláris térben lévő pillér nagyságának az összegével egyenlő. Ezek szerint a 0,96 nm-es lamellán körülbelül 2-2,4 nm-



es titán-dioxid pillérek stabilizálódtak. A nem kalcinált kompozitok fajlagos felülete 220-335 m<sup>2</sup>/g között változott, míg a kalcinálás különösen 700 °C fölött a fajlagos felület igen jelentős csökkenésével járt (100-150 m<sup>2</sup>/g). A mintegy 45 m% TiO<sub>2</sub>-tartalmú minta termogravimetriás görbéje jelentősen eltért a kiindulási Na-montmorillonitéhoz képest. A Na-montmorillonitra jellemzően két tömegveszteségi szakasz figyelhető meg: 100 °C alatt elveszti a fizikailag adszorbeált víztartalmát, míg 500 °C körül a dehidroxilációs lépés következik be. A pillérezett agyagásvány kompoziton azonban az 500 °C-ig jelentkező tömegcsökkenés sokkal jobban elhúzódik, amit a szerzők az interlamelláris térben lévő „titánia” (TiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O) -OH csoportjainak dehidroxilációjával magyaráznak. A szakirodalomban a *Szerte* és *mtsai* által közölt eljárást alkalmazták mások is [46-56], melyek összefoglaló eredményeit a könnyebb áttekinthetőség kedvéért táblázatosan összegzem (1.táblázat). A táblázat tartalmazza az első szerző nevét és a közlés évét, a nanokompozit típusát és a titán(IV)-prekurzort, az előállítás módját és körülményeit, a minták TiO<sub>2</sub>-tartalmát és kristályfázisát, a fajlagos felületüket, a pillérezett szerkezetre jellemző bázislaptávolság adatokat és a Scherrer egyenlettel meghatározott részecskeátmérő adatokat.

1. táblázat A szakirodalomban bemutatott TiO<sub>2</sub>-montmorillonit kompozitok főbb paraméterei

Irodalom	Nanokompozit típusa és titán(IV)-forrása	Előállítási mód	Az előállítás körülményei	TiO <sub>2</sub> tartalom m%	TiO <sub>2</sub> fázisa	Fajlagos felület a <sup>S</sup> <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	Bázislap-távolság d <sub>L</sub> , nm	TiO <sub>2</sub> átmérő D <sub>TiO2</sub> , nm
45. Sterte (1986)	TiO <sub>2</sub> -M TiCl <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT 3 óra-20 nap <i>C-200-800 °C</i>	25-45	amorf anatáz	200-335 90-290	3,4 2,8-3,0	5
46. Yamanaka (1987)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT 1-2 óra <i>2-80 °C,</i> <i>C-200-500 °C</i>	50-65	amorf ~anatáz	280-310	2,3-2,7	-
47. Yoneyama (1989)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT <i>50 °C 3 óra</i>	50	nincs detektálva	347	2,5	-
48. Yoneyama (1991)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT <i>50 °C 3 óra</i>	50	nincs detektálva	347	2,5	-
49. Bernier (1991)	TiO <sub>2</sub> -M TiCl <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT 3 óra <i>4-25-50-100 °C</i> <i>C-200-600 °C</i>	25-45	nincs detektálva	255-296 185-360	1,4-2,5 1,0-2,5	-
50. Castillo (1993)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(IV)-alkoxidok	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT <i>pH=1,4, RT 3 óra</i> <i>C-200-700 °C</i>	29-49	nincs detektálva	250-330 120-343	- 2,2-2,6 1,7-2,4	-
51. Ding (1999)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT <i>DDM, C-500 °C</i>	57-64	anatáz	156-254	-	6,6-10,6
	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT <i>DDM, C-500 °C</i>	10-53	nincs detektálva vagy anatáz	223-400	2,0	12,3

52. Ding (2001)	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT ST, 100 °C 3 nap C-500 °C	9-10	nincs detektálva	402-750	-	-
53. Ooka (1999)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, 50 °C 50 °C 3 óra HT-200-250, C-500 °C	36-56	anatáz	141-259	-	4,0-9,0
54. Yoshida (1999)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, 50 °C RT 3 óra HT-200, C-500 °C	51-53	anatáz	233-240	-	-
55. Cheng (1996)	TiO <sub>2</sub> -M Ti(OiPr) <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT 12 óra RT 18 óra C-300-400 °C	29-37	amorf ~anatáz	171-402	2,8-2,9	-
56. Choy (1998)	TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -M TiCl <sub>4</sub>	TiO <sub>2</sub> · x H <sub>2</sub> O és agyagásvány diszperzió kev.	HA, RT 45-60-75 °C 40 óra C-400 °C	20-27	-	469-684	3,5-6,0	-

Jelölések

M: montmorillonit

Az előállítás körülményei oszlopban:

Normál betűk : a TiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O szol előállításának körülményei,

*Dőlt betűk : a heterokoagulációs eljárás és a további hőkezelés körülményei,*

HA: erősen savas körülmények

RT: szobahőmérséklet

C: kalcinálás

DDM: különböző szárítási módszerek (different drying method)

ST: tenzid kezelés (surfactant treatment)

HT: hidrotermális hőkezelés

A TiO<sub>2</sub> fázisa oszlopban:

~anatáz: anatáz fázis nyomokban van jelen a röntgendiffrakciós (XRD) vizsgálat eredményei szerint

A kutatók tipikusan a savas körülmények között előállított  $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  szolt keverték a Na-montmorillonit szuszpenzióhoz és az így keletkezett nanokompozit szerkezetet vizsgálták. Minden esetben erősen savas szolt használtak az eljárásban ( $\text{pH} < 1,8$ ). A táblázat adataiból jól látszik, hogy a keletkezett nanokompozitok amorf, vagy alig kristályos formában tartalmazták a titán-dioxidot. Anatóz fázis csak akkor jelent meg, ha a kompozitokat utólagosan (hidrotermális eljárásban vagy kalcinálással) hőkezelték. Az adatokból az is világosan látszik, hogy a pillérek igen kicsik, tipikusan 1-2 nm-es nagyságúak. Az amorf szerkezet és az igen kicsiny részecskeméret magyarázza az igen nagy ( $200\text{-}400 \text{ m}^2/\text{g}$ ) fajlagos felületeket, amelyek a hőkezeléssel jelentősen csökkentek. A legnagyobb fajlagos felületű ( $469\text{-}684 \text{ m}^2/\text{g}$ ) és igen szépen rendezett pillérezett szerkezetet Choy és mtsai [56] állították elő, fontos azonban megjegyeznünk, hogy az általuk előállított minták jelentős mennyiségben tartalmaztak  $\text{SiO}_2$ -pilléreket is, továbbá a titán-dioxid-tartalom kristályosságát a közölt adatok nem igazolták.

Az irodalomban találunk organofilizált felületű rétegszilikátokkal képzett kompozitok előállításáról szóló közleményeket is [58-61]. Ogawa és Kuroda [58-59] részletesen áttekintik a szerves-ammónium kationokkal módosított felületű agyagásványok felhasználási lehetőségeit. A szerves kationokkal módosított felületű ásványok kitűnően alkalmazhatóak szerves közegű felhasználás esetén, mivel azok organikus közegben mutatnak igen jó duzzadási sajátságokat. Dékány és mtsai [60-61] méretkvantált CdS, ZnS,  $\text{TiO}_2$  és Pd nanorészecskéket stabilizáltak a szilárd/folyadék (S/L) adszorpciós rétegben hidrofobizált szilikátfelületeken. A szubkolloid részecskék az S/L határfelületi adszorpciós rétegben keletkeznek, ahol a lejátszatandó reakció prekürzora preferenciálisan adszorbeálódik a szilárd felületen (pl. a Ti(IV)-izopropoxid hexadecil-piridinium-kationokkal organofilizált montmorilloniton 2-propanolos közegben), így a tömbfázisbeli koncentrációja kellően kicsi. Többnyire így csak az adszorpciós rétegben megy a részecskék keletkezése. A részecskék növekedésének még az interlamelláris tér nagysága (a nanoreaktor térfogat) is határt szab.

A hordozó pórusaiban igen kicsiny térfogatok állnak a kémiai reakció rendelkezésére zeolitok esetében is [62-64]. Xu és mtsai [62] MCM41, X és Y-zeoliton stabilizáltak szol-gél eljárásban keletkezett igen kis  $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  részecskéket, melyek amorf, vagy nagyon kis mértékben kristályos formában voltak jelen. A kalcinálás hatására megjelenő anatóz fázis 4,6-6,5 nm-es részecskékből állt a 30 m%-ban titán-dioxidot tartalmazó mintákon. Megállapításaik szerint a zeolit hordozó a részecskék növekedését és az anatóz-rutil fázisátalakulást is megakadályozta még magas kalcinálási hőmérsékleten ( $730 \text{ }^\circ\text{C}$ ) is. Más

eljárást követték *Corrent* és *mtsai* [63], amikor Y-,  $\beta$ -zeoliton és mordeniten növesztettek  $\text{TiO}_2$  nanorészecskéket. Eljárásukban a hordozó nátrium formáját érintkeztették  $(\text{TiO})\text{K}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  vizes oldatával. Az ioncsere folyamatban a  $\text{Na}^+$ -ionok lecserélődtek a  $\text{TiO}^{2+}$ -ionokkal, majd a titanil-ioncserélt zeolitokat nedvesség jelenlétében alacsony hőmérsékleten ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) hőkezelték. A minták fajlagos felülete jelentősen csökkent, amit a zeolit pórusok  $\text{TiO}_2$  nanorészecskékkel bekövetkezett részleges elzáródásával, illetve feltöltődésével magyaráztak. *Reddy* és *mtsai* [64] hasonlóan tapasztalták a hordozók fajlagos felületének jelentős csökkenését (30-50 %-ban) a  $\text{TiO}_2$  részecskék (25 m%) beépülése miatt.

Titán-dioxid részecskékből álló mezopórusos filmet hoztak létre szilika templát-felületen *Matsushita* és *mtsai* [65]. A monodiszperz  $\text{SiO}_2$  részecskék elősegítették a fotokatalitikusan aktív titán-dioxid film stabilizálását. *Miller* és *mtsai* [66] szol-gél eljárással készített titán-dioxid szolt használtak fel szilika felületen fotokatalitikusan aktív film leválasztásához.

Nemcsak a hozzáférhető katalitikusan aktív felületek növelése lehet a cél a titán-dioxid részecskék hordozóhoz kapcsolásával, hanem a katalitikus felhasználás utáni visszanyerés hatékonyságának növelése is. *Ding* és *mtsai* [67] rámutattak arra, hogy a szilikagélen kémiai gőzleválasztással felvitt titán-dioxid kompozit részecskék sokkal könnyebben elválaszthatóak a felhasználás után, mint a tiszta titán-dioxid.

## 2.3. Titán-dioxid és titán-dioxid - rétegszilikát kompozitok fotokatalitikus jellemzése

### 2.3.1. Heterogén fotokatalízis titán-dioxidon

Az elmúlt közel harminc év kutatásai azt mutatják, hogy a félvezető anyagok megfelelő körülmények között mind a napenergia kémiai energiává alakításában, mind pedig a mérgező szerves mikroszennyezők eltávolításában hatékonyan hasznosíthatóak. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások között sorra jelentek meg a szakirodalomban a megvilágított félvezetőket alkalmazó víztisztítási eljárások. A tudományterülethez kapcsolódóan ma már magyar nyelvű szakirodalmat is találhatunk [71-73]. Általánosságban a félvezető részecskék jelenlétében lejátszódó fotokémiai folyamatokra, amelyek egyébként sem termikusan (sötétben és félvezető jelenlétében), sem egyszerű fotokémiai folyamatok

útján (félvezető nélkül) nem mennek végbe, a *heterogén fotokatalízis* megnevezést használják [71]. A félvezető anyagok a körülményektől függően viselkedhetnek szigetelőként és vezetőként is. Tiszta, saját vagy *intrinsic* félvezetők esetén a félvezető tulajdonság a tiszta anyag sajátossága és a vezetési sávban lévő minden egyes elektronhoz a vegyértéksávban egy-egy elektronhiány, ún. lyuk tartozik. Amennyiben szennyező anyagok jelenléte okozza a félvezető sajátságokat, akkor szennyezett, adalékolt, vagy *extrinsic* félvezetésről 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, Cu<sub>2</sub>O, SnO), míg az oxigéntartalom csökkenése esetén redukciós (pl. TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO) félvezető jön létre. Ha az áramot főleg az elektronok vezetik, akkor *n-típusú* (TiO<sub>2</sub>, ZnO), ha a lyukak, akkor *p-típusú* félvezetőkről (NiO, Cu<sub>2</sub>O) beszélünk [72, 73].

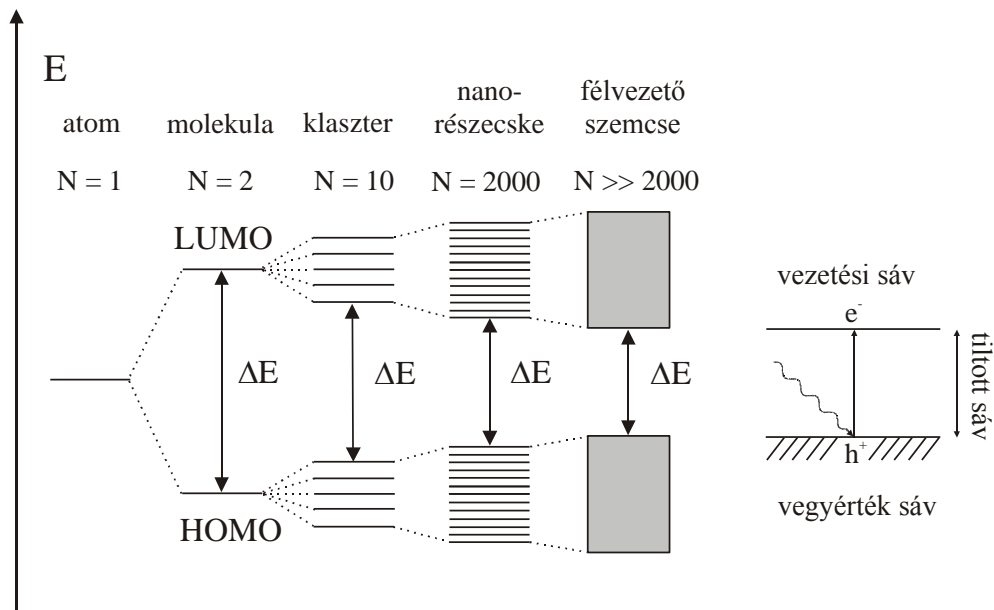
A heterogén fotokatalitikus rendszerek kulcsfontosságú alkotórészei a kisméretű félvezető részecskék. A félvezetők speciális sáv szerkezettel rendelkeznek. A molekulaorbitál-elmélet szerint az atompályák megfelelő kombinációja molekulapályák kialakulását eredményezi. Két azonos energiájú atompálya átfedésével két különböző energiájú pálya képződik. Növelve a kapcsolódó egységek számát (1. ábra, N) egyrészt csökken a HOMO és LUMO pályák energiaszintjeinek különbsége, másrészt a diszkrét energiaértékű pályák sávokká olvadnak össze. Az így létrejövő – általában kötő molekulapálya karakterű – betöltött vegyértéksávot ( $E_v$ ) meghatározott, az anyagi minőségre jellemző energiaszélességű *tiltott sáv* ( $\Delta E$ ) választja el a betöltetlen – többnyire nemkötő molekulapálya karakterű – vezetési sávtól ( $E_{vez}$ ). Ha a gerjesztés fényel történik, akkor a foton energiájának meg kell haladnia a vegyértéksáv és a vezetési sáv energiaszintjének különbségét ( $h\nu \geq \Delta E$ , ez 3,2 eV anatóz esetében, ami 390 nm alatti hulláhhosszúságú megvilágítást jelent). A foton abszorpcióját követően egy elektron kerül a vegyértéksávból a vezetési sávba, miközben egy elektronhiányos hely (lyuk,  $h^+$ ) marad vissza a vegyértéksávban (1. ábra, (9)) [71-72]. Ekkor a félvezető belsejében a két ellentétes töltés elkülönül.



Az elektron-lyuk pár vegyértéksávbéli gyors rekombinációja a részecske belsejében és a felületen is bekövetkezhet (10).

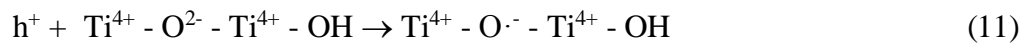


Ugyanakkor mind a lyukak, mind az elektronok más folyamatokban is résztvesznek (11-17).

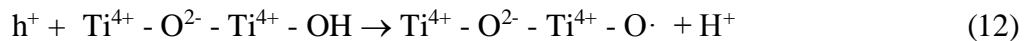


1. ábra A félvezető elektronszerkezetének változása az atomszám (N) növekedésével

A felhasználás szempontjából meghatározó jelentőségű, a rekombinálódással versengő folyamat, hogy a gerjesztés során keletkező lyukak csapdázódhatnak a felületen elhelyezkedő, illetve a felülethez közel eső oxigénatomokon:



vagy felületi hidroxil-csoportokon:



Vizes közegben lejátszódhatnak továbbá a vízmolekulák vagy a hidroxid-ionok elektronátmenettel járó reakciói a lyukak jelenlétében



Ezen reakciólépésekben keletkező gyökök reagálnak azután az átalakítandó anyaggal. Az elektron-lyuk pár rekombinációjának valószínűségét csökkentheti még az is, hogy az adszorbeált elektrondonor molekula a félvezetőnek elektront ad át, betöltve a vegyértéksávban megüresedett helyet



A rekombináció sebességének csökkentéséhez azonban szükséges a gerjesztés során keletkező elektronok befogása is. Az elektronok csapdázódására jellemző lehet a vezetési sávban Ti(III) centrumok létrejötte (16),



illetve a felületen adszorbeálódott megfelelő redoxipotenciálú anyagok redukciója (17)



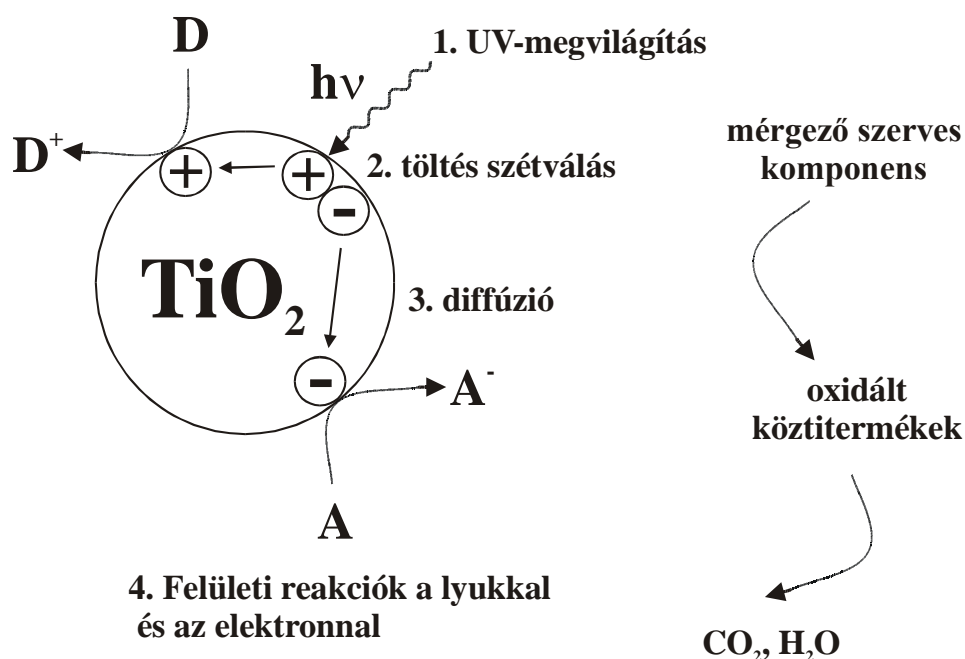
Elektron akceptorként működhet a katalizátorral érintkező (pl. a vizes közegben jelenlévő oldott) molekuláris oxigén, mely a fenti (17) reakcióban elektroncsapdaként működve szuperoxid-gyökionokat képez. A képződött szuperoxid-gyökionokból perhidroxil- és hidroxil-gyökök képződnek:



A fenti folyamatokban keletkezett hidroxil-gyökök vagy a felületen vagy a homogén fázisban oxidálhatják a szerves molekulákat, illetve a lyukon közvetlenül is oxidálódhatnak (17), (2.ábra). A heterogén fotokatalitikus folyamatokban tehát oldott oxigén és titán-dioxid jelenlétében, ultraibolya ( $\leq 390$  nm) megvilágítást alkalmazva elérhetjük a szerves anyagok



teljes mineralizációját, melyben az oxidációs végtermékek maradnak csak vissza ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  és szervetlen-ionok).



2. ábra Heterogén fotokatalízis főbb lépései  $\text{TiO}_2$  jelenlétében

A heterogén fotokatalitikus folyamatokban bekövetkező változások jellemzésére általános, standardizált fogalmakat igyekeztek bevezetni *Serpone* és *mtsai* [74, 75], mint például a *kvantumhasznosítási tényező* ( $\Phi$ , „quantum yield”) és a *fotóhatékonyság* ( $\zeta$ , „photonic efficiency”). A kvantumhasznosítási tényező a fogyott reaktánsok, vagy keletkezett termékek anyagmennyiségének (mol-ban) és az adott hullámhosszon a katalizátor által abszorbeált fotonok mennyiségének (einstein-ben) hányadosával egyenlő. A fotóhatékonyság pedig a fogyott reaktánsok, vagy keletkezett termékek anyagmennyiségének (mol) és az adott hullámhosszon a reaktorba belépő fotonok mennyiségének (einstein) hányadosával egyenlő. Ez utóbbi meghatározása technikailag egyszerűbb és egy ismert folyamaton elvégzett mérésekkel az eredmények jobban összehasonlíthatók más kísérleti körülményeket alkalmazó kutatók eredményeivel. A kísérleti eredmények összevetését nagyban megkönnyíti, ha az adott fotokatalitikus átalakulást egy közismert, széles körben vizsgált referens titán-dioxidon is elvégzik (leggyakrabban a Degussa P25 titán-dioxidot használják erre a célra).

Az átalakulásokat jellemző kinetikai adatok feldolgozása gyakran adszorpciós modellekkel történik. A leggyakrabban alkalmazott kinetikai modell a *Langmuir-*

*Hinshelwood* modell [76-79]. A modell szerint a sebességi egyenlet az alábbi módon írható föl:

$$r_0 = k \Omega_{O_2} \Omega_S \quad (22)$$

mely egyenlet feltételezi, hogy a reakció a katalizátor felületének oxigénnel ( $\Omega_{O_2}$ ) és szubsztrátummal ( $\Omega_S$ ) való borítottságától függ. Az egyenletben  $r_0$  és  $k$  a kezdeti reakciósebesség és a formális sebességi együttható. Feltételezve, hogy a rendszerben lévő oldott oxigén mennyisége és ezáltal a katalizátor felületi oxigén-borítottsága is állandó - mivel nincs kompetíció az oxigén és a szubsztrát molekulák között a különböző minőségű adszorpciós helyekért, valamint a  $\Omega_S$  – értékét adszorpciós paraméterekkel megadva az egyenlet a következő alakot ölti,

$$r_0 = k_{O_2} \frac{K_{S} c_S}{1 + K_{S} c_S} \quad (23)$$

ahol  $K_S$ ,  $c_S$ , a szubsztrátum adszorpciós együtthatója és koncentrációja.

A szakirodalomban gyakran a (23) egyenlet linearizált formáját,

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{S} k_{O_2} c_S} + \frac{1}{k_{O_2}} \quad (24)$$

ezt a reciprok ábrázolást alkalmazzák a  $k_{O_2}$  és  $K$  formális paraméterek megadásával. A fotokatalitikus bomlás kinetikailag látszólagos zérusrendű ( $25, K_{S} c_S \gg 1$ )

$$r_0 = -\frac{dc_S}{dt} = k \quad (25)$$

és látszólagos elsőrendű ( $26, K_{S} c_S \ll 1$ ) egyenletekkel jellemezhető általában

$$r_0 = -\frac{dc_S}{dt} = k c_S \quad (26)$$

A kiértékeléskor gyakran exponenciális illesztést alkalmaznak (27) [80]

$$c = c_0 e^{-kt} \quad (27)$$

vagy ennek linearizált alakját (28) a sebességi együttható meghatározásához [79, 81, 82]

$$-\ln \frac{c}{c_0} = kt \quad (28)$$

Fontos azonban megjegyezni, hogy az alkalmazott kinetikai egyenletek inkább csak formális matematikai leírást adnak a folyamatokra, a kémiai háttér nem egyértelmű.

Az irodalomban számos vegyület fotokatalitikus oxidációját vizsgálták titán-dioxidon, sok esetben választották modellvegyületnek a fenolt [81, 83] és klórozott származékait [84-86], a szalicilsavat és más karbonsav-származékokat [87-89], festékmolekulákat [90-92], diklórecetsavat [93] és peszticideket [94]. A modellvegyületek széles skálájával szemben hatékonynak bizonyultak a titán-dioxidon alkalmazott heterogén fotokatalitikus eljárások, mely folyamatokban ezek a vegyületek részben vagy teljesen elbomlottak. A kémiailag stabilis titán-dioxidot nemcsak vizes közegben, hanem gázfázisban is vizsgálták. *Ju* és *mtsai* aceton [95], míg *Einaga* és *mtsai* benzol [96] fotokatalitikus bomlását mutatták be nedves levegőáramban, rögzített titán-dioxid katalizátoron. Mindkét közlemény kiemeli a jelenlévő oxigén jelentőségét a folyamatokban, összhangban a vizes közegben végzett kísérletek eredményeivel. Az alkalmazott titán-dioxid amorf fázisát fotokatalitikusan inaktívnak találták *Ohtani* és *mtsai* [97], melyet az amorf szerkezet felületén és tömbi fázisában egyaránt bekövezkező, igen gyors elektron-lyuk rekombinációval magyaráznak. *Ding* és *mtsai* [81] vizsgálataikban pedig az anatáz és rutil fázisok aktivitását vetették össze, megállapítva, hogy az anatáz fázis fotokatalitikusan aktívabb fenol fotooxidációjára, mint a rutil. Az anatáz fázis kísérleteikben nagyobb fajlagos felületű volt, ami elősegítette a víz felületi adszorpcióját és ezáltal a fotokatalitikus folyamatok lejátszódását.

A katalitikus aktivitás növelésére  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  csatolt rendszert alkalmaztak *Vinodgopal* és *mtsai* [91], előidézve a két félvezető szinergizmusát. Átmenetifém-ionok kis koncentrációjú adagolásával fotokatalitikus aktivitás növekedést értek el  $\text{Co}^{2+}$ - (0,03 mol%) és  $\text{Fe}^{3+}$ -ionok (0,5 atom%) titán-dioxidba építésével [82, 98]. Fenol esetében a fotokatalitikus aktivitás jelentős növekedését tapasztalták *Pelizzetti* és *mtsai* [80] a titán-dioxid (Degussa P25) felületének fluorid-ionokkal történő módosításával. A fluorid-ionok a felületen lévő OH-csoportokat helyettesítik, ami a titán-dioxid felületét hidrofóbabbá teszi, ami kedvez a fenol molekulák adszorpciójának, másfelől elektronszerkezeti okokból csökkenti a lyuk-elektron

pár rekombinációjának valószínűségét. A szervesen bomlási termékek nagyobb koncentrációban (10-60 mM Cl<sup>-</sup>) és/vagy a pzc közeli pH-kon (pH= 6-7) a titán-dioxid részecskék koagulálását idézik elő, amely a fotokatalitikus hatásfok számottevő csökkenését okozhatja [99]. Ezen hatás csökkentésére alkalmas lehet a *Davydov* és *mtsai* [100] által javasolt ultrahangos eljárással kombinált ultraibolya megvilágítás, ami a katalizátor szemcsék aggregációját visszaszorítja kritikus körülmények között is.

A megfelelő minőségben előállított titán-dioxid hatékony alkalmazását segíti a megfelelő reaktortípus is, akár természetes, akár mesterséges fényforrást választunk [89, 93, 101].

Számos közlemény foglalkozik a szakirodalomban a titán-dioxid felületén bekövetkező adszorpció és a fotokatalitikus bomlás sebességének viszonyával is. Elsősorban a szalicilsav [102-106] és a katekol, illetve 4-klór-katekol [107-109] modellvegyületekre találunk ilyen tanulmányokat. Fellelhető néhány eredmény fenol és származékai esetére is [102, 110]. A bemutatott eredmények rávilágítanak arra, hogy a szalicilsav és a katekol belsősférás felületi komplex képződésével kötődik a titán-dioxid aktív felületi helyeihez. A felületen adszorbeált mennyiség nőtt a közeg pH-jának csökkenésével [102, 104] és a katalizátor fajlagos felületével is [105, 106]. Az ötös koordinációjú, oxid-anionokhoz kötődő felületi Ti(IV)-ion, mely koordinációs sféráját egy OH<sup>-</sup>-ionhoz kötődve teszi teljessé (jelölése: ≡TiOH<sup>1/3-</sup>) képes a szalicilsavat és a katekolt kemiszorpcióval megkötni, egymagvú és kétmagvú bidentát komplex képződése közben. Általában az adszorbeált mennyiség növekedésével a szubsztrátum vegyület fotokatalitikus oxidációjának sebessége is nőtt. Fenol esetében, ahol nem tapasztaltak számottevő adszorpciót, nem is tapasztalták a reakciósebesség pH-függését (pH = 4,0-9,5) [102]. *Moser* és *mtsai* [103] megállapították, hogy a felületen kötött aromás karbonsavak felgyorsították az elektronátadást a jelenlévő akceptor molekuláknak, elősegítve ezzel a fotooxidációt. Az igen nagy fajlagos felületű titán-dioxid aerogéleken (300-740 m<sup>2</sup>/g) *Tomkiewicz* és *mtsai* [105, 106] a szalicilsav igen nagy bomlássebességét tapasztalták, a Degussa P25 titán-dioxidon mért érték mintegy tízszeresét. Az adszorbeált szalicilsav mennyisége is 8-10-szer nagyobb volt (43 μmol/g, illetve 388 μmol/g). A szerzők rámutatnak arra, hogy a fajlagos felülettel a kvantumhasznosítási tényező egy telítési értékig növekszik, ugyanakkor az 1 m<sup>2</sup> felületre normált kvantumhasznosítási tényező közel lineárisan nőtt az anatóz részecskemérettel (D = 2-20 nm tartományban), maximumot a Degussa P25 TiO<sub>2</sub> esetében kaptak (D = 20 nm). Ez utóbbi ábrázolás rámutat arra, hogy a magasabb kristályossági fokú katalizátor felületegysége a legaktívabb.

### 2.3.2. Fotokatalízis titán-dioxid-tartalmú kompozitokon

A hozzáférhető katalitikus felület optimalizálását igyekeztek elérni titán-dioxid-tartalmú hordozós, illetve kompozit katalizátorokon. *Fu* és *mtsai* [111] szol-gél módszerrel előállított  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  és  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$  kompozitokkal vizsgálták az etilén gázfázisú fotooxidációját. A legjobb fotokatalitikus eredményeket a 12-16 m%  $\text{ZrO}_2$ - és  $\text{SiO}_2$ -tartalom mellett tapasztalták. Festékanyagok [112-114], tenzid molekulák [115], szalicilsav és fenol [116] fotokatalitikus bomlását figyelték meg  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  kompozitokon. Azofestékek esetében az adszorbeált mennyiség és a kezdeti reakciósebesség adatok párhuzamosan változtak a pH növelésével [112, 114]. *Chun* és *mtsai* [112] megjegyezték, hogy a legjobb katalizátor esetében (30 m%  $\text{TiO}_2$ ) is kisebb volt a bomlásebesség, mint a Degussa P25 titán-dioxid esetében, ugyanakkor arra is rámutattak, hogy a kompozitok sokkal könnyebben visszanyerhetőek a szuszpenzióból, mint a tiszta P25 titán-dioxid. Teljesen analóg megállapításokra jutottak *Ding* és *mtsai* [67] fenol esetében. A saját gyártású titán-dioxidon rosszabbul bomlott a metilénkék, összehasonlítva a mezopórusos  $\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  hordozóra impregnációs technikával felvitt titán-dioxid katalizátorral [113]. Érdekes megállapítást mutat be *Anderson* és *mtsai* [116], ami szerint a fenol bomlásebessége nem nagyobb a  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  kompoziton, mint a Degussa P25  $\text{TiO}_2$ -on, ha azonban a reakciósebességet a titán-dioxid-tartalomra vonatkoztatták, akkor a fajlagos adatok jobbak voltak. Ezt azzal magyarázták, hogy ha az inert kompozitképző oxidok nem adszorbeálják a fenolt, ugyanakkor a szuszpenzió kisebb titán-dioxid-tartalma miatt a hozzáférhető összes aktív felület nagysága csökken, akkor nyilvánvalóan az észlelt reakciósebesség kisebb lesz. Mindemellett a  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  kompoziton a rendelkezésre álló titán-dioxid felület jobban hozzáférhető, mint a tiszta titán-dioxidon.

A  $\text{TiO}_2$ -montmorillonit kompozitokra közölt fotokatalitikus eredmények száma elég korlátozott. *Ding* és *mtsai* [51, 52] rámutattak arra, hogy a szuperkritikus szárítási lépés után kalcinált kompozit rendelkezett a legnagyobb fajlagos felülettel (254  $\text{m}^2/\text{g}$ , 56 m% anatáz,  $D = 6,6$  nm), ami a legjobb fotokatalizátornak is bizonyult fenol fotooxidációjában. Tapasztalataik szerint a meghatározott kezdeti reakciósebesség a különböző módon előállított kompozitok anatáz részecskeméretének növekedésével csökkent ( $D = 6,5$ -12,5 nm tartományban). Azokon a mintákon, amelyeken az anatáz fázis jelenléte röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nem volt kimutatható, a fenol alig bomlott. Megjegyzendő azonban, hogy még ez a legjobb katalizátor is számottevően kisebb katalitikus aktivitással jellemezhető, mint a Degussa P25  $\text{TiO}_2$  [52]. *Ooka* és *mtsai* [53] a hidrotermálisan (200-250 °C-on, 1-24 óra) hőkezelt mintákat 500 °C-on kalcinálták is. Az anatáz részecskék átlagos átmérője a

kompozitokban 4-9 nm között változott (35-55 m% TiO<sub>2</sub>). Triklór-etilén vizes közegű fotooxidációját vizsgálták és a titán-dioxid tömegegységére, illetve felületegységére számított reakciósebességi állandókat adták meg. A hidrotermális kristályosítás növelte a részecskék méretét és csökkentette a kompozitok fajlagos felületét. Az alacsonyabb hőmérsékleten és rövidebb ideig hidrotermálisan hőkezelt minták (200 °C-on, 1 óra; D = 4-4,5 nm) nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutattak, mint a nem hőkezelték (D = 3,5 nm), ugyanakkor az erősebb hőkezelés már csökkentette a fotokatalitikus aktivitást (D = 6-9 nm).

### 2.3.3. A szilárd-folyadék határfelületi adszorpció és a fotokatalízis kombinációja

Az előzőekben bemutatott szakirodalmi eredmények szerint a szubsztrátmolekulák titán-dioxidon történő adszorpciója általában növelte azok lebomlásának sebességét. *Minero* és *mtsai* [117] olyan modellvegyületek bomlását vizsgálták, amelyek inert oxidfelületeken (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jól adszorbeálódnak. Ezek az inert felületen adszorbeált anyagok a szuszpenzióhoz kevert mikrométeres részecskeméretű titán-dioxid jelenlétében csak igen lassan bomlottak el, melyet a szerzők azzal magyaráztak, hogy a megkötött molekulák nem kerülnek a titán-dioxid aktív felületével közvetlen kontaktusba. Kísérleti eredményeik alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a fotogenerált oxidáló komponensek nem távolodnak el nagyobb távolságra a fotokatalitikusan aktív centrumoktól, azaz a fotooxidáció csak a titán-dioxid felületén vagy attól néhány nanométeres távolságon belül játszódhat le. *Torimoto* és *mtsai* [118] propizamidot fotooxidáltak titán-dioxiddal borított SiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O, mordenit és aktív szén részecskéken. A szubsztrátumban gazdag környezet a titán-dioxid körül elősegítette a vegyület bomlását, és ugyanakkor a toxikus köztitermékek megkötésével azok oldatfázisbeli jelenlétét is lecsökkentette a mineralizációs folyamat alatt. Hasonló elvet használtak ki *Tsumura* és *mtsai* [119], amikor is szénrel borított titán-dioxidon, valamint titán-dioxid rétegekkel bevont grafiton vizsgálták a modellvegyületek bomlását. A szénrel borított titán-dioxidon az adszorbeált metilénkék jó hatékonysággal elbomlott. A titán-dioxiddal bevont grafiton pedig nehézőlaj komponenseket adszorbeáltattak és bontottak le ultraibolya megvilágítás mellett. A víztisztítási eljárásokban használt adszorbensek, mint például az organofilizált agyagásványok [120-122], vagy az aktív szenek [123] képesek ugyan adszorpcióval megkötni a mérgező komponenseket, ugyanakkor ezek regenerálása nem könnyű feladat. *Notthakun* és *mtsai* [123] rámutattak arra, hogy a titán-dioxiddal impregnált aktív szén adszorbensek fotokatalitikus regenerációja az adszorbens adszorpciós kapacitásának megőrzése mellett lehetséges.

### 3. Célkitűzések

Doktori értekezésem egyik célja a 2-10 nanométeres mérettartományba eső, fotokatalitikusan aktív anatóz nanorészecskék előállításának körülményeit igyekeztem aszerint optimalizálni, hogy az általam alkalmazott eljárás képes legyen nagy mennyiségben, gyorsan és egyszerű vizes közegű eljárásban titán-dioxidot nagy fajlagos felülettel és ugyanakkor a fotokatalitikus hatékonyság szempontjából kellően nagy aktivitással produkálni. A keletkező  $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  szolok optikai jellemzésével a primer és szekunder (aggregált) részecskék méretére következtethetünk. A szol állapotban a részecskék pH-függő töltésállapotát is vizsgáltam. Célom volt a szol-gél eljárásban előállított porok röntgendiffrakciós, nitrogénadszorpciós, elektronmikroszkópos és termoanalitikai minősítése, az anyagszerkezeti tulajdonságok feltárása is. A titán-dioxid termékek utólagos hőkezelésével a kristályosság növelésének lehetőségeit is megvizsgáltam.

Eddig nem használt titán(IV)-prekuzort, a  $\text{TiBr}_4$ -ot alkalmaztam poláris szerves közegben, dimetil-szulfoxidban titán-dioxid nanorészecskék előállítására. A keletkező nanorészecskék felületi borításával pedig azok növekedésének mértékét szabályoztam.

Célkitűzésem volt továbbá új  $\text{TiO}_2$ -montmorillonit előállítási technikák kidolgozása is. Na-montmorilloniton adszorbeáltatott titán(IV)-alkoxid alkoholos közegű hidrolízisével új típusú kompozitokat állítottam elő. Az így előállítható kompozitok anyagszerkezeti tulajdonságait is figyelembe véve, a szükséges legegyszerűbb és leghatékonyabb hőkezelési eljárást céloztam meg. Ezt a preadszorpciós technikát organofilizát montmorilloniton is kipróbáltam, hiszen ez egy kiváló lehetőséget nyújt a titán-dioxid rögzítésére egy jó adszorbens felületén. Természetesen ebben az esetben a hidrofobizált szilikát felület megtartása érdekében a hidrotermális kristályosítási eljárást választottam.

Az irodalmi részben ismertett eddigi kompozitképzési technikák paramétereit felülvizsgáltam és a  $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  szol komplexebb vizsgálatával javaslatokat tettem a módszer fejlesztésére. Célom az, hogy a legegyszerűbb eljárásban állítsunk elő olyan  $\text{TiO}_2$ -montmorillonit kompozitokat, amelyek erőteljes hőkezelés nélkül is a titán-dioxid fotokatalitikusan aktív fázisát tartalmazzák. Vizsgáltam a nanokompozitok anyagszerkezeti tulajdonságait a titán-dioxid-tartalom függvényében, valamint a készített katalizátorok szerkezetének változásait a kalcinálás hatására.

Mindezen anyagokat fotokatalitikus tesztekben is minősítem, elsősorban szalicilsav, fenol és 2-klór-fenol modellvegyületek lebontásával. A bomlási folyamatok széleskörű analitikai vizsgálatát kívántam felhasználni annak érdekében, hogy a kémiai átalakulásokról

teljesebb képet kapjunk. Megkísérlek összefüggéseket találni a modellvegyületek adszorbeált mennyisége és az alkalmazott katalizátor aktivitása között. Vizsgálataimhoz mikrokolorimetriás mérésekkel is adatokat kívántam gyűjteni. A nanokompozitok titán-dioxid-tartalmának és a katalizátor szuszpenziók töménységének hatását vizsgáltam fenol fotokatalitikus oxidációjára. Katalizátoraink aktivitását a széles körben használt és kiváló fotokatalizátor, a Degussa P25  $\text{TiO}_2$  aktivitásával vetem össze.

Organofilizált montmorilloniton adszorbeált 2-klór-fenol fotokatalitikus ártalmatlanítását tűztem ki továbbá célul, adszorbens- $\text{TiO}_2$  fizikai keveréken és hidrofób nanokompozitban. A visszamaradt adszorbens-katalizátor termoanalitikai, röntgendiffrakciós és adszorpciós vizsgálatával megállapításokat kívántam tenni a többszöri alkalmazhatósággal kapcsolatban. Hidrofil és hidrofób nanokompozitok alkalmazhatóságát is szándékoztam összevetni. Célkitűzésem volt még a montmorillonit összetett alkalmazhatóságának vizsgálata a heterogén fotokatalitikus folyamatokban.



## 4. Kísérleti anyagok és módszerek

### 4.1. Anyagok

Kísérleteimben Ti(IV)-prekursoraként titán(IV)-etoxidot (Merck, pro anal), titán(IV)-izopropoxidot (Fluka Chemica, pract.), titán(IV)-kloridot (Fluka Chemica, purum) és titán(IV)-bromidot (Aldrich, purum) alkalmaztam. Közegként nagy tisztaságú vizet (Millipore Co. 18 M $\Omega$  cm), 2-propanolt (Reanal, puriss) és dimetil-szulfoxidot (Carlo Erba, spectr. grade) választottam. A pH beállításához és reaktánsként tömény hidrogén-klorid-oldatot (Reanal, pro anal), hidrogén-fluorid-oldatot (Aldrich) és nátrium-hidroxidot (Reanal, puriss) használtam. Szerves felületmódosításhoz nátrium-citrátot (Aldrich, 99 %) és nátrium-2-etilhexanoátot (Aldrich, 97 %) használtam. Agyagásványok közül mádi bentonitot (Mád, Tokaji-hg., kationcsere-kapacitás: 0,851 mmol g<sup>-1</sup>) a hexadecil-piridinium-kloriddal módosított organofilizált forma kiindulási anyagaként, wyoming-i (USA, rövidített jelzése M1), Volclay (D < 2  $\mu$ m, M2) és EXM838-as jelzésű Süd-Chemie nátrium-montmorillonitot (D < 2  $\mu$ m, M3) használtam. A mádi bentonit összetétele a következő volt: SiO<sub>2</sub> : 61,58 m%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 21,15 m%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 4,5 m%, CaO : 0,14 m%, Na<sub>2</sub>O : 3,18 m%, alkáli földfémek : 0,95 m%, víztartalom : 8,0 m%. Az organofilizált, hexadecil-piridiniummal ioncserélt montmorillonitot (HDPM) az eredeti montmorillonit mintából 65  $\pm$  0,5 °C hőmérsékleten, a kationcsere-kapacitás másfélszeresének megfelelő mennyiségű kationos tenzid, hexadecil-piridinium-klorid adagolásával állították elő (ioncserélési idő: 48 óra) [122]. Ezután a hidrofobizált ásványt alkohol-víz eleggyel mosták, majd Soxhlet-készülékben 48 órán át extrahálták 2-propanol és desztillált víz 1:1 arányú elegyével, végül szárították és őrlték. A wyoming-i nátrium-montmorillonit ülepitési eljárással tisztítottam, az agyagásványt beduzzasztottam vízben, majd 10 g/l töménységű szuszpenziót készítettem belőle, a 20 cm magas edényben 24 órán át hagytam ülepedni, majd a felülúszót összegyűjtöttem, beszárítottam és őrltem. A felülúszóban lévő frakció a D < 2  $\mu$ m-es részecskéket tartalmazta.

A fotokatalitikus kísérletekben szalicilsav (Reanal, puriss), fenol (Aldrich, 99 %) és 2-klór-fenol (Fluka, purum) modellvegyületeket használtam. Az ionerősség beállításához kálium-kloridot (Reanal, puriss), illetve nátrium-fluoridot (Aldrich) választottam. A teljes szerves széntartalom analízishez kálium-hidrogén-ftalát (Riedel-de Haen, pro anal) kalibrációs standardet és nagy tisztaságú oxigént (Linde, 5.0), illetve argont (Linde, 4.5) használtam. A fotokatalitikus tesztek összehasonlító titán-dioxid referens anyagai a Degussa

P25 TiO<sub>2</sub> (75 m% anatáz, 25 m% rutil), az Aldrich anatáz (puriss) és a Bayertitan anatáz (puriss) voltak.

## 4.2. Módszerek

### 4.2.1. UV-Vis abszorpciós és emissziós spektrofotometria

A vizes közegben előállított TiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O szolok abszorpciós jellemzésére az Uvikon 930-as típusú kétfényutas spektrofotométert használtam. A titán(IV)-halogenidek dimetil-szulfoxidos közegű hidrolízisét a CHEM2000-UV-VIS (Ocean Optics) optikai szálal, diódasoros spektrofotométerrel követtem. A szolok abszorpciós spektrumával a Brus-egyenlet (ld. 2.1.1. alfejezet) alapján a részecskék primer mérete határozható meg. A dimetil-szulfoxidos közegben keletkezett részecskék fluoreszcenciás tulajdonságait SPEX FluoroMax spektrofluorométerrel vizsgáltam.

A szalicilsav modellvegyület esetében a megvilágított katalizátor szuszpenziókból vett 10-10 ml-es mintákat centrifugáltam és szűrtem (Millipore, 0,2 μm), majd az így kapott tiszta oldatok abszorpciós spektrumát mértem a 200-500 nm-es hullámhosszúság-tartományban (Uvikon). A minták szalicilsav-koncentrációját a 297 nm-en meghatározott kalibrációs egyenes segítségével állapítottam meg.

### 4.2.2. Dinamikus fényszórásmérés

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 (*pinhole*) 50 μm-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. kumulatív módszerrel végezve az analízist. A mintákat termosztált, pormentesített vízfürdőben vizsgáltam.

#### 4.2.3. Áramlási potenciál vizsgálatok

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

A titán-dioxid szol nátrium-montmorillonit szuszpenzióhoz való adagolása során a töltéssemleges részecskeállapotnak megfelelő összetételt határoztam meg 0,1-1,0 m/v%-os töménységű diszperziókban.

#### 4.2.4. Röntgendiffrakció

Az agyagásványok és az interkalációs struktúrák bázislaptávolságát nagyszögű röntgendiffrakciós berendezéssel mértem. A porminták méréseit Philips röntgendiffraktométerrel (PW 1830 generátor, PW 1820 goniometer, CuK- $\alpha$  sugárzás:  $\lambda = 0,1542$  nm, 40-50 kV, 30-40 mA) 1-15° ( $2\Theta$ ) szögtartományban, szobahőmérsékleten mértem, majd az elsőrendű Bragg-reflexiókhoz tartozó  $2\Theta^\circ$  szögekből meghatároztam az adott agyagásványhoz rendelhető bázislaptávolságot ( $d_L = \lambda/2\sin\Theta$ ) a PW1877 számítógépes programmal. A 20-40° ( $2\Theta$ ) szögtartományban pedig a titán-dioxid kristályfázisaira jellemző legintenzívebb reflexiók találhatóak meg, 25,3°-nál az anatáz (101), 27,5°-nál a rutil (110) és 30,8°-nál pedig a brukit (121) fázis jelenléte azonosítható. A Scherrer-egyenlettel (29) az átlagos részecskeátmérő ( $D$ ) számítható a mintára meghatározott vonalszélesség ( $\beta_S$ ) és a makrokristályos anyagra meghatározott vonalszélesség ( $\beta_0$ , a műszerre jellemző vonalkiszélesedés) különbségével ( $\beta = \beta_S - \beta_0$ ), a röntgensugárzás hullámhosszának ( $\lambda$ ), a részecskealakra jellemző állandónak ( $k = 0,9$ ) és a vizsgált reflexió pozíciójának ( $\Theta$ ) ismeretében:

$$D = k\lambda/\beta \cos\Theta \quad (29)$$

A periodicitások d-értékének meghatározása  $1-10^\circ$  ( $2\Theta$ ) szögtartományban  $\pm 0,01$  nm, míg  $20-40^\circ$  ( $2\Theta$ ) szögtartományban  $\pm 0,001$  nm standard deviációval jellemezhető. A Philips PC-APD 3.5 program segítségével az összeolvadó fázisok reflexiói dekonvolúciós eljárással szétválaszthatóak egymástól, ezáltal azok területnagyságaiból a minta fázisösszetétele kalibrációval meghatározható.

#### *4.2.5. Nitrogénadszorpció*

A minták fajlagos felületének meghatározását a Micromeritics cég Gemini 2375 típusú automata gázadszorpciós készülékével végeztük. A mintákat a mérőcsőben  $100-120^\circ\text{C}$ -on,  $10^{-2}$  Torr vákuumban néhány órán át előkezeltük. A nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermákat  $77$  K hőmérsékleten határoztuk meg. Az adszorpciós izotermák megfelelő pontjaiból számította a program a BET-felületet ( $a^S_{\text{BET}}$ ).

#### *4.2.6. Termoanalitika*

Az előállított tián-dioxid mintákat és nanokompozitokat Derivatograph Q-1500 D típusú termoanalitikai készülékkel is megvizsgáltam. A termogravimetriás (TG) és differenciál-termoanalízises (DTA) méréseket levegőatmoszférában,  $25-1000^\circ\text{C}$  hőmérséklet-tartományban végeztem,  $100$  mg-os légszáraz mintákkal, alumínium-oxid referenssel szemben. A DTA-görbe felvételekor a vizsgálandó anyagot és a hevítésre nem változó referens anyagot egymáshoz igen közeli térrészben hevítettem, miközben a két anyag hőmérsékletének különbségét számítógépesen regisztráltam. A mintában lejátszódó termikus folyamatok hőmérséklet-különbséget eredményeznek, ezáltal megállapíthattam egy-egy termikus folyamat lejátszódásának hőmérsékletét és endoterm, exoterm jellegét is. A termogravimetriás mérésekkel a  $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  minták víztartalmára, míg a differenciál-termoanalízis mérésekkel az exoterm hőeffektussal kísért amorf-anatáz-rutil fázisátalakulások hőmérsékletére következtethettem. Elvégeztem továbbá a fotokatalitikus felhasználásból visszanyert organofilizált adszorbensek vizsgálatát is, annak érdekében, hogy a szerkezet esetleges sérülésére rámutathassak.

#### *4.2.7. Transzmissziós elektronmikroszkópia*

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a  $100$  kV-os gyorsítófeszültségű CM-10 Philips típusú elektronmikroszkóppal végeztem az SZTE Orvostudományi Kara, Anatómia és Patológiai Tanszéke Elektronmikroszkópos Laboratóriumában. A mintákat etanolban

diszpergáltam (0,01 m/v%) és ebből a híg diszperzióból cseppentettem a *Formwar* réteggel bevont, 2 mm átmérőjű mintatartóra. A mikroszkóp maximális felbontása kb. 0,2 nm. A mintákról készített fényképeket digitális képekké alakítottuk. Tipikusan 50-50 részecske méretanalízisét végeztem el az UTHSCSA Image Tool program segítségével, meghatároztam a minták átlagos részecskeátmérőjét és a részecskeméreteloszlási függvényeket.

A dimetil-szulfidos közegben előállított titán-dioxid részecskék nagyfelbontású elektronmikroszkópos (HR-TEM, JEOL 4000 Ex, 200 kV) vizsgálatát is elvégeztük. Az amorf szénnel bevont gridre felcseppentett titán-dioxid szol dimetil-szulfoxid-tartalma a készülék vákuum-terében párolgott el. Ezekben a képeken a részecskék rácsszerkezete is megfigyelhető, a sávok távolságai alapján az adott részecske fázisa is meghatározható.

#### 4.2.8. Mikrokalorimetria

A fotokatalitikus tesztekre választott szubsztrát molekulák adszorpciójára következtethetünk a mikrokalorimetriás mérések adataiból. Az ikerdetektoros Thermal Activity Monitor (TAM 2277) kaloriméter referenciacellájába 2 ml vizet, mérőcellájába pedig 2 g vizes katalizátor szuszpenziót töltöttem (0,1-1,0 m/v%), melynek tömegét analitikai mérlegem mértem meg. A speciális szuszpenziós keverővel felszerelt mérőcella biztosítja, hogy a meghatározás során a részecskék nem ülepednek ki. A cella igen nagy pontossággal termosztált, méréseinket 25,00 °C-on végeztük. A referencia cellába töltött vizet és a mérőcellába töltött szuszpenziót állandó keverés mellett tipikusan  $25 \times 100 \mu\text{l}$  szubsztrát törzsoldattal titráltam. A titrálást egy automata Lund mikrotitrátorral, tipikusan 90 perc időintervallumokban végeztem. A mérések vezérlése és az eredmények (a kalorimetriás csúcsok) kiértékelése a DigiTAM 4.1 szoftverrel történt.

#### 4.2.9. Összes szerves széntartalom mérések

A fotokatalitikus folyamatok jellemzésére egy alkalmas analitikai módszer a teljes szerves széntartalom (Total Organic Carbon = TOC) meghatározás. A teljes lebontás fokára lehet következtetni a TOC-adatokból, hiszen a szerves vegyületek oxidációja szén-dioxidig megy, amely a vizes közegből részben eltávozik. A megvilágított szuszpenziókból, meghatározott időnként vett 3-3 ml-es minták 100  $\mu\text{l}$ -es részletei közvetlenül mérhetők a Euroglas 1200 típusú készülékkel. A gyorsan ülepedő szuszpenziók esetén a mintákat mechanikusan rázattam és ultrahangosan is homogenizáltam a bemérés előtt. A meghatározás alapja, hogy a nagytisztaságú oxigén-argon gázkeverékben 1000 °C-on elhamvasztott

mintából keletkező szén-dioxidot mérjük infravörös detektálással. A készülék 0,5-1000 ppm tartományban tud közvetlenül oldatokból és szuszpenziókból széntartalmat meghatározni. Vizsgálataim során szuszpenziók széntartalmát mértem. A meghatározás alapjául kálium-hidrogén-ftalát standard oldatokkal felvett kalibrációs mérőgörbe szolgál. A visszamaradt adszorbensek vizsgálatát a porok bemérésével (3-10 mg) végeztem el.

#### 4.2.10. Kloridion-koncentráció és pH mérések

Az előzőekben említett Euroglas TOC 1200-készülékkel halogenidionok meghatározása is elvégezhető, így a kloridion-, illetve a teljes klórtartalmat is mérhettem mind a vizsgált szuszpenzióban, mind az oldatfázisban, mind az elválasztott szilárd anyagokban. Az oldatfázisok kloridion-koncentrációját a tiszta oldatból (felülúszóból) vett 100 µl-es részletének közvetlen mikrocoulombmetriás cellába történő beadagolásával mértem. A szilárd mintákban az összes klórtartalmat a minták 10 mg-os részletének 1000 °C-os hamvasztásával vizsgáltam. Radelkis Precision Digital pH-Meter (OP-208/1) berendezéssel mértem az oldatok pH-ját is.

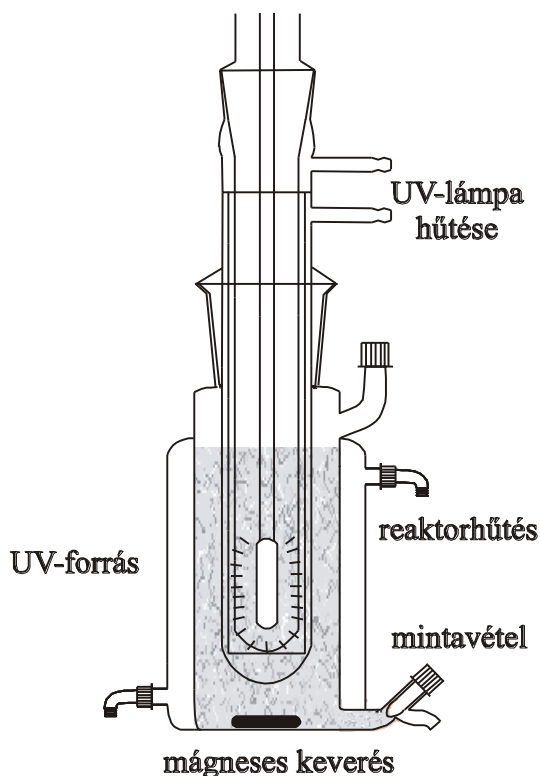
#### 4.2.11. Folyadékkromatográfia

A fenol, 2-klór-fenol és bomlástermékek koncentrációjának változását folyadékkromatográfián mértem. Az analíziseket egy Merck-Hitachi L-7100 típusú pumpából és egy L-4250 UV-Vis detektorból álló kromatográffal végeztük el. Az aromás köztitermékek elválasztásához Lichrospher 100, RP-18 oszlopot, eluensként (28-72 térfogatarányú) metanol-víz és (20-80 térfogatarányú) acetonitril-víz elegyét használtuk,  $\lambda = 210$  nm-nél mérve az abszorbanciát. A reakciótermékek minőségi azonosítása és mennyiségi meghatározása ismert koncentrációjú standard minták kromatografálásával, a retenciós idők és a detektor válaszjelének megállapításával történt.

#### 4.2.12. Fotoreaktorok

A kísérletek többségénél merülőlámpás, termosztálható ( $25,00 \pm 0,01$  °C) reaktort használtam (3.ábra), melyben egy 150 W teljesítményű, nagynyomású higanygőzlámpa volt a fényforrás. A lámpa 240-366 nm közötti hullámhosszúság-tartományban sugároz döntően. (A legnagyobb intenzitású sugárzás 254, 265, 302, 313, és 366 nm-nél van, melyekhez tartozó intenzitások a gyári minősítés szerint rendre: 8,33, 3,06, 4,72, 11,39,  $19,72 \times 10^{-6}$  einstein  $s^{-1}$ ). Az alkalmazott kísérleti elrendezésnél a lámpa köré üveg szűrőköpeny helyezhető, a lámpa UV-fényéből a nagyobb energiájú ( $\lambda < 310$  nm-es) fotonok jelentős hányada

kiszűrhető, csökkentve ezáltal a direkt fotolízis hozzájárulását a bomláshoz. A reaktorba töltött, 375 ml térfogatú kevert szuszpenzió keresztül levegőt, vagy oxigént buborékolattunk át, állandó oldottoxigén-koncentrációt biztosítva ezáltal. A kísérletek során a megvilágított szuszpenzióból meghatározott időnként mintákat vettünk, és a mintákat analizáltuk a 4.2.1. és 4.2.9-11. pontokban ismertetettek szerint.



3.ábra Merülőlámpás fotoreaktor rajza

Néhány kísérletben úgynevezett fénykamrát (*Solarbox*) használtam, amely egy olyan fémdoboz, melynek belsejében felül három Philips fénycső (TL K05,  $\lambda = 360$  nm,  $I = 33-35$  W m<sup>-2</sup>) van párhuzamosan rögzítve, melyek alatt szimmetrikusan helyezhetőek el a megvilágított mintatartók. A mintatartók hengeres alakú pyrex-üveg edénykék (4 cm átmérőjűek és 2,3 cm magasak), melyekben 5-5 ml szuszpenzió helyezhető el. A minták egyidejű keverése több keverőhelyes mágneses keverővel megoldható. Feltételezve, hogy minden mintát azonos ultraibolya fény intenzitás ér, minden mintavételezési időpontban egy mintatartó kiemelhető a fénykamrából és tartalma a korábbiakban ismertetett módon vizsgálható.

## 5. Eredmények és értékelésük

### 5.1. Titán-dioxid nanorészecskék előállítása vizes közegben

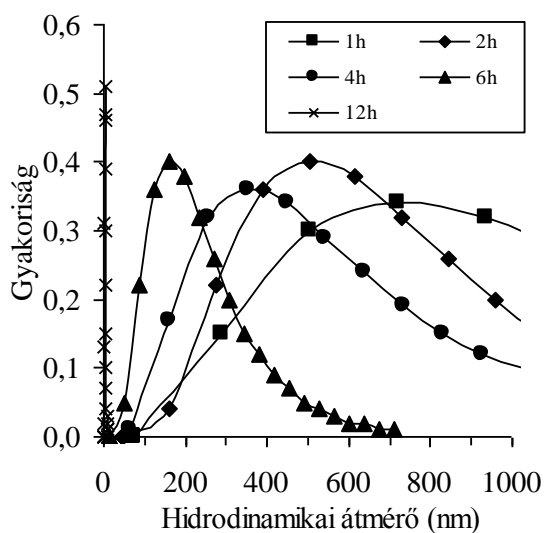
#### 5.1.1. Részecskeméret a nanoszol állapotban

Titán-dioxid szolt állítottam elő vizes közegben a következő recept szerint. Titán(IV)-tetraizopropoxidból 32 ml-t elegyítettem 2-propanolhoz (az arányuk 55 v/v% lett), majd az elegyet 2-3 perc alatt 264 ml Milli-Q vízhez adagoltam áramló nitrogéngáz alatt, erőteljes keverés mellett. A hidrolízis hatására azonnal fehér csapadék vált ki. E durva diszperz rendszerhez 1,8 ml tömény sósavat adagoltam, majd a rendszer hőmérsékletét  $50,0 \pm 0,1$  °C-ra állítottam be és ezt a hőmérsékletet tartottam 12 órán keresztül. A keverés alatt a diszperzió először tejfehér lett, majd körülbelül 10 óra után átlátszó, sárgás-fehéren opalizáló szol keletkezett. A továbbiakban ennek a szolnak a jelölése  $\text{TiO}_2/0/S1$ , a „félvezető/hordozó/szol típusa” jelölésmód szerint, itt rövidített jelölése S1. Hasonló eljárásban készítettem el a következő szolt (S2), melyben a titán(IV)-izopropoxid - 2-propanol elegy a prekuzorra nézve hígabb volt. Ennél a szintézisnél 500 ml titán(IV)-izopropoxid 2-propanolos elegyét (5,3 v/v%) adagoltam 45 perc alatt 4000 ml Milli-Q vízhez. Tömény sósavból 27,2 ml-t adagoltam a diszperzióhoz intenzív keverés mellett. Ez a szol is fokozatosan átlátszóvá vált, amely jelenség úgy magyarázható, hogy a 2.1.1. alfejezetben ismertetett (1-3) reakcióegyenletek szerinti kémiai változások játszódtak le és a reakcióban keletkező  $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  hidrogél részecskéi a savas körülmények között egy peptizációs folyamatban dezaggregálódtak, majd az aggregátumok mérete mindaddig folyamatosan csökkent, míg a szol teljesen ki nem tisztult. Dinamikus fényszórásmérésekből számított, a szekunder részecskékre jellemző méreteloszlási függvényeket mutat be a 4.a, ábra az S2 szol esetére. A szolból a szintézis során 5-5 ml mintát vettem 1, 2, 4, 6 és 12 óra elteltével. A mintákat szükség esetén a diszperzió közegének megfelelő 0,07 M-os hidrogén-klorid-oldattal hígítottam, hogy vizsgálható koncentrációjú mintarészletet kapjak. Az ábra tanúsága szerint a diszperzióra jellemző átlagos hidrodinamikai átmérő csökkent a hőkezelés idejével:  $720 \pm 14$ ,  $502 \pm 22$ ,  $363 \pm 9$ ,  $161 \pm 38$  és végezetül  $13,2 \pm 0,2$  nm volt, az 1, 2, 4, 6 és 12 órás mintákra. A kezdetben milliméteres hidrolizátum csomók szétosztásával az átlagos hidrodinamikai átmérő 20 nm alá csökkent, ami azt jelenti, hogy a primer részecskékből keletkező aggregátumok (szekunder részecskék) mérete is ilyen kicsi. További két (S3, S4) szolt is előállítottam az ismertetett módszerrel, melyek előállítási körülményeit, az előzőekkel együtt

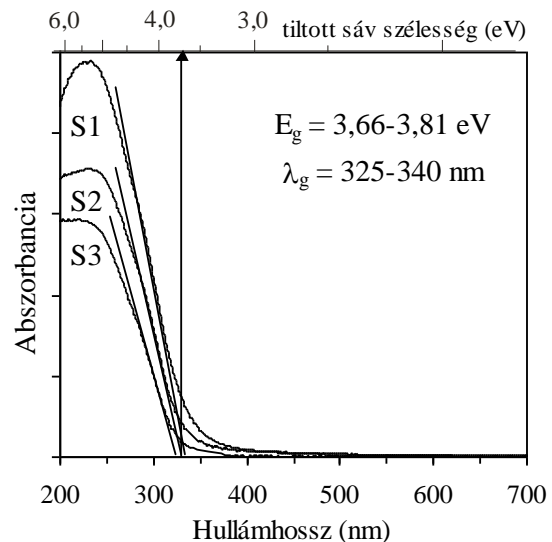


tartalmazza a 2.táblázat. A táblázatban szerepel a titán(IV)-alkoxid : 2-propanol : víz : HCl mólarány, a rendszerek sósavkoncentrációja és a keletkező szolok számított titán-dioxid tartalma is. Ez utóbbi két szol a töménységben és az alkalmazott sav koncentrációjában tért el a másik két szoltól. A töményebb szolok nem váltak átlátszóvá, csak áttetszőbbé a hőkezelés során. Ezek a szolok is sárgás-fehéren opalizáltak. A szolok becsült pH-ja valamivel alacsonyabb volt, mint a mért érték (pl. az S3-as szol esetében 1,25 a 0,67 helyett), ami többnyire a kialakuló felületi OH-csoportok protonálódásával magyarázható. A titán-dioxid részecskék savas körülmények között ( $\text{pH}_{\text{pzc}} < 5,5-6,0$ ) pozitív töltésűek.

A dinamikus fényszórás méréssel a szekunder részecskeméret határozható meg, ugyanakkor fontos kérdés a nanoszol primer részecskemérete is. A szol abszorpciós spektrumából meghatározható az abszorpciós küszöb ( $\lambda_g$ ) és abból a 2.1.1. alfejezetben ismertetett módon a Brus-egyenlet segítségével a primer részecskeméret. A 4.b, ábrán bemutatott három abszorpciós spektrum jól illusztrálja az ún. kék-eltolódás („blue shift”) jelenséget, hiszen a spektrumok abszorpciós küszöbértéke sokkal kisebb hulláhhosszknál (325-340 nm) található, mint a tömbfázisú (makrokristályos) titán-dioxidé (387 nm az anatáz fázisra és 412 nm a rutil fázisra).



a,



b,

4.ábra a, A  $\text{TiO}_2/0/S2$  szol készítése során bekövetkező változások a részecskeméret-eloszlásban és b, a  $\text{TiO}_2/0/S1, S2$  és  $S3$  szolok abszorpciós spektrumai

Az ezekből az adatokból számítható gerjesztési energiaértékek 3,66-3,81 eV közöttiek, ami 1,2-1,4 nm-es részecskeméretnek felel meg, ha feltételezzük, hogy a részecskék zöme anatáz fázisban van. A legkisebb részecskeméret az S3-as szolra jellemző.

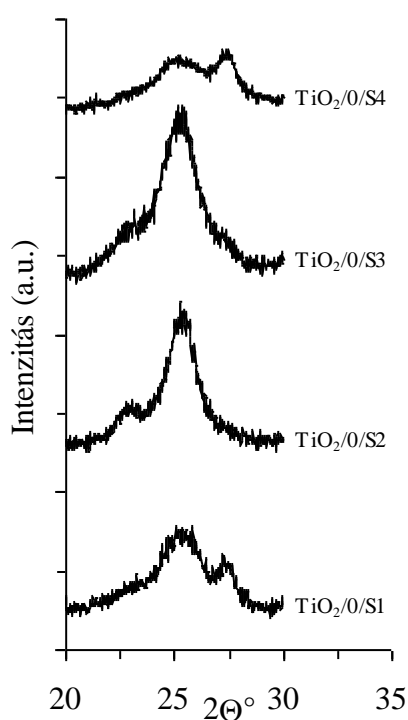
2. táblázat Az előállított titán-dioxid szolok tulajdonságai

szol	$n_{\text{Ti(OiPr)}_4} : n_{2\text{-Pr-OH}} : n_{\text{H}_2\text{O}} : n_{\text{HCl}}$	$c_{\text{TiO}_2}$ (g/l)	$c_{\text{HCl}}$ (M)	TiO <sub>2</sub> fázisa
TiO <sub>2</sub> /0/S1	1 : 3 : 250 : 0,35	16,0	0,070	anatáz (+rutil)
TiO <sub>2</sub> /0/S2	1 : 70 : 2500 : 3,50	1,6	0,070	anatáz
TiO <sub>2</sub> /0/S3	1 : 3 : 60 : 0,35	46,0	0,212	anatáz
TiO <sub>2</sub> /0/S4	1 : 3 : 60 : 0,90	46,0	0,516	anatáz + rutil

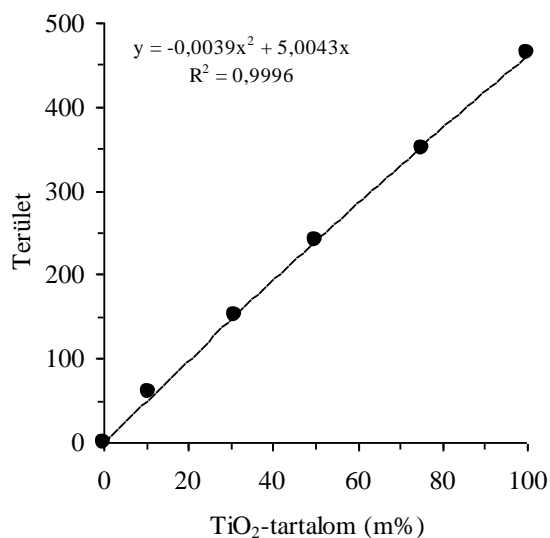
### 5.1.2. A szol-gél eljárással előállított TiO<sub>2</sub> röntgendiffrakciós vizsgálata

Annak érdekében, hogy kiválaszthassam a céljaimnak leginkább megfelelő szolt, nagyon fontos volt egyértelműen meghatározni a szolból nyerhető titán-dioxid termékek kristályfázisát. A szolok pH-ját 4,0-es értékre állítottam be nátrium-hidroxid-oldattal (1,0 M), majd az üledéket centrifugálásos mosási eljárással tisztítottam. A mosott csapadékot ezután szárítószekrényben 50-70 °C-on szárítottam. Az így nyert anyagok fehér színű porok voltak, amelyeket megfelelő őrlés után röntgendiffrakcióval vizsgáltam. Az 5.a. ábra mutatja be a négy szol diffraktogramját. Amint azt az irodalmi részben ismertettem, itt a 25,3° (2 $\Theta$ ) szögnél jelentkező reflexió az anatáz fázis, míg a 27,5° (2 $\Theta$ ) szögnél lévő reflexió a rutil fázis jellemzője. Az S1-es és S4-es szolok számottevő mennyiségben tartalmaznak rutil fázisú titán-dioxidot is az anatáz mellett, míg az S2-es és S3-as jelűek csak anatázt tartalmaznak. Amorf TiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O mátrixhoz tiszta anatázt kevertem meghatározott tömegarányokban. (Az anatáz standard titán(IV)-izopropoxid hidrolízisével és 450 °C-os kalcinálásával készült.) A 25,3° (2 $\Theta$ ) szögnél mérhető reflexió csúcs alatti terület az az analitikai jel, amelyet az anatáz-tartalom függvényében ábrázolva kaphattam meg a kalibrációs mérőgörbét (5.b. ábra). Hasonlóan jártam el a 800 °C-on hőkezelt, tiszta rutil standard esetében. A mintáinkra kapott diffraktogramok egymást átfedő csúcsokat is tartalmaznak, amelyeket dekonvolúciós eljárással szétválaszthattam és ezáltal az illesztett görbék az egyes fázisokra jellemző területnagyságokat adták meg. A független kalibrációs görbék segítségével meghatározhattam, hogy az S1-es szol például 64,0 m%-ban anatázt, 20,4 m%-ban rutilt tartalmaz, 15,6 m% amorf fázis mellett. Ez utóbbit a 100 m%-ból való kivonással határoztam meg. Ugyanakkor az S2-es szol 72,4 m%-ban tartalmazott anatáz fázist és 27,6 m%-ban

amorf részt. A szolokból nyert porokra jellemző átlagos primer részecskeméret a reflexió félértékszélességének növekedéséből számítható a 4.2.4. alfejezetben ismertetett Scherrer-egyenlet segítségével. Az S1-es szolból nyert por 2,6 nm-es anatáz és 8,8 nm-es rutil részecskéket, az S2-es 4,7 nm-es, míg az S3-as 3,7 nm-es anatáz részecskéket tartalmazott átlagosan. Az abszorpciós spektrumból a szolokra meghatározható átlagos részecskeátmérők ( $D = 1,2-1,4$  nm) és a pormintákra meghatározott átlagos részecskeátmérők közötti különbség valószínűleg abból adódik, hogy a szolok beszárításakor a részecskék elkerülhetetlenül növekednek.



a,



b,

5.ábra a, A TiO<sub>2</sub>/0/S1, S2, S3 és S4 szolokból nyert porok röntgendiffraktogramjai<sup>1</sup> és b, a titán-dioxid (anatáz)-tartalom meghatározására szolgáló kalibrációs mérőgörbe

Az igen kicsi átmérőjű részecskék ilyen alacsony pH-kon számottevő mértékben oldódhatnak, a titán(IV)-ionok a víz elpárolgásával aztán a szilárd fázisba épülnek. Lejátszódhat továbbá a kisebb részecskék feloldódása és a nagyobbak további növekedése is a beszárítás alatt. Fontos tehát megjegyeznünk, hogy az előállított szolok nagyon kicsiny

<sup>1</sup> A röntgendiffraktogramok egy részén az anatázra és rutilra jellemző reflexiók mellett egy harmadik reflexió is megfigyelhető  $2\theta = 23^\circ$  körül, ez a szüretlen CuK- $\beta$ -sugárzáshoz tartozó 101-es anatáz reflexió.

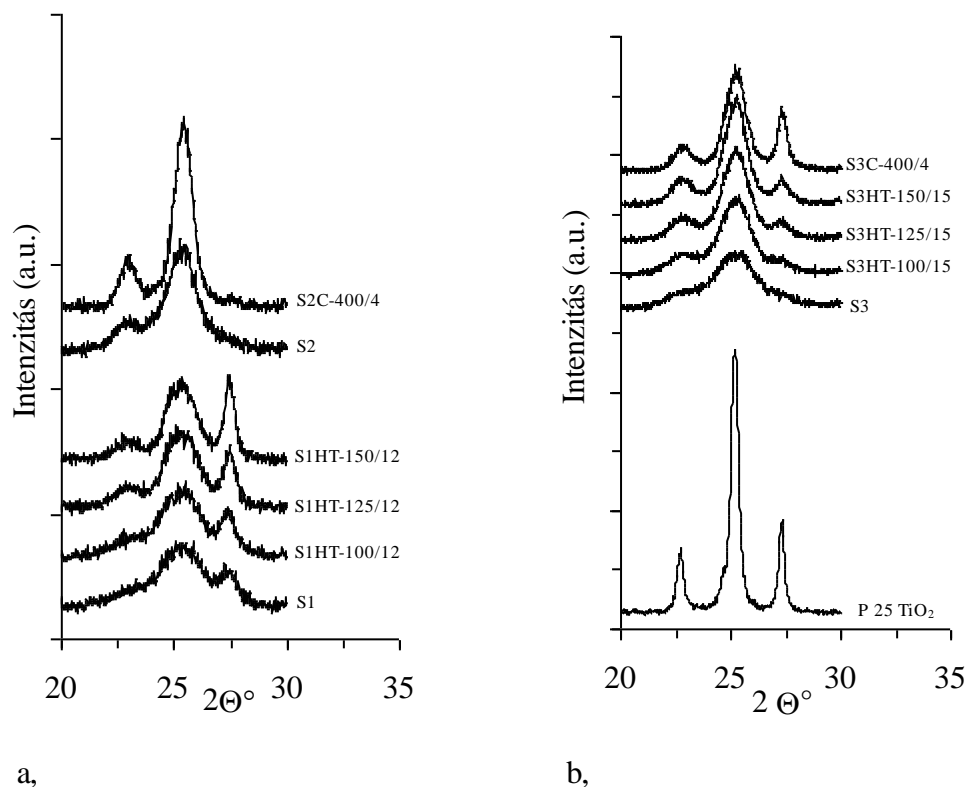
méretű primer részecskékből álló aggregátumokat tartalmaztak, melyek már jelentős részben kristályosodott formában tartalmazták a titán-dioxidot.

A beszárítással kapott termékek fajlagos felülete nagy volt, az S1-es terméké 216, az S2-esé 237 és az S3-asé 260 m<sup>2</sup>/g volt. A legkisebb részecskemérettel és a legnagyobb fajlagos felületű tiszta anatáz fázissal az S3-as jelű termék rendelkezett.

### 5.1.3. A hőkezelés (hidrotermális eljárás és kalcinálás) hatása

Fotokatalitikus szempontból nemcsak a nagy fajlagos felület elérése a cél, hanem igen fontos az is, hogy a katalizátorunk megfelelő kristályformában legyen. Az előző pontban bemutatottak szerint, az anyagok jelentős mértékben tartalmaztak amorf fázist is. A teljes kristályosítás céljából a viszonylag alacsony hőmérsékletű (100-150 °C) hidrotermális eljárást és a kalcinálást próbáltam ki az S1-S3 mintákon. A szolokat ehhez nemcsak centrifugálós mosási eljárással tisztítottam, hanem dialízissel is. A cellulóz membránba helyezett szolt desztillált vízzel szemben dializáltam 4-es pH eléréséig. A hidrotermális kristályosításnál a dializált szolokat használtam fel, hígítás nélkül helyeztem el a teflonbéléses réz autoklávba, ahol a mintákat 100-125-150 °C hőmérsékleten tartottam 12-15 óráig (rövidített jelölések például: S1HT-100/12, S3HT-100/15). A kezelt S1-es szol abszorpciós spektrumának változásaiból ( $\lambda_g$  növekedése, „red-shift”) és a beszárított minták röntgendiffrakciós felvételeiből is egyértelműen látszik, hogy a kristályosság mértéke növekszik a hőkezelés során. A diffrakciós csúcs intenzívebbé, ugyanakkor keskenyebbé válik a magasabb hőmérsékletű kezelés hatására.

Az anyagok egy részét 400 °C-on 4 óráig kalcináltam (TiO<sub>2</sub>/0/S2C-400/4, vagy rövidítve S2C-400/4). A röntgendiffrakciós felvételeket a 6.ábrán, míg a legfontosabb számított adatokat a 3.táblázatban összegeztem. A bemutatott adatok is egyértelműen mutatják, hogy a hőmérséklet emelésével az anatáz-tartalom a 125 °C-os hőkezelésig növekedett, ugyanígy a rutil-tartalom is az S1-es minták esetében. Az anatáz- és rutil-tartalom növekedését a primer részecskék méretének növekedése is kísérte, amit már az abszorpciós spektrumból meghatározott részecskemérő adatok is mutattak, jóllehet ezek az adatok a korábbiakban ismertetett okok miatt rendre kisebbek. A 150 °C-os hőkezelés azt eredményezte, hogy az anatáz-tartalom részaránya csökkent, ugyanakkor a rutil-tartalom tovább növekedett, amiből arra lehet következtetni, hogy ilyen körülmények között megindult az anatáz fázis rutillá alakulása. A 125-150 °C-os hőmérsékleten kezelt minták esetében az amorf-tartalom 3-5 m% körüli, ami azt mutatja, hogy a minták már gyakorlatilag kristályosak.



6. ábra A hidrotermális hőkezelés és kalcinálás hatása a kristályszerkezetre az S1-, S2-jelű (a,) és az S3-jelű (b,) szorból előállított titán-dioxid minták esetében

3. táblázat A hőkezelés hatása a titán-dioxid termékek tulajdonságaira

minta	anatáz-tartalom <sup>a</sup> (m%)	anatáz- átmérő <sup>b</sup> (nm)	rutil- tartalom <sup>c</sup> (m%)	rutil- átmérő <sup>d</sup> (nm)	abszorpciós spektrum átmérő <sup>e</sup> (nm)	amorf- tartalom <sup>f</sup> (m%)
TiO <sub>2</sub> /0/S1	64,0	2,6	20,4	8,8	1,4	15,6
S1HT-100/12	67,8	4,3	24,0	12,2	1,5	8,2
S1HT-125/12	69,1	5,3	27,8	15,4	2,5	3,1
S1HT-150/12	59,8	6,4	35,4	17,0	4,0	4,8
TiO <sub>2</sub> /0/S2	72,4	4,7	0,0	-	1,3	27,6
S2C-400/4	100,0	10,6	0,0	-	-	0,0

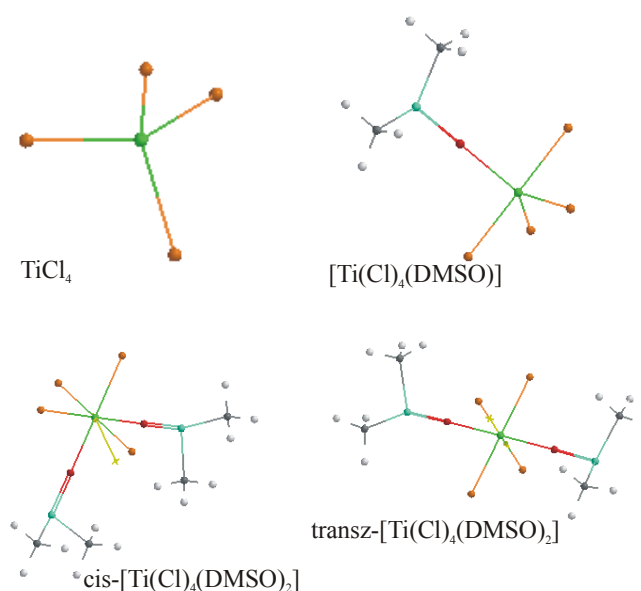
<sup>a</sup>Az 101-es anatáz reflexió területéből meghatározott adatok. <sup>b</sup>Az 101-es anatáz-reflexió vonalkiszélesedéséből meghatározott átmérők. <sup>c</sup>Az 110-ás rutil reflexió területéből meghatározott adatok. <sup>d</sup>Az 110-ás rutil-reflexió vonalkiszélesedéséből meghatározott átmérők. <sup>e</sup>A szorb abszorpciós spektrumaiból meghatározott adatok. <sup>f</sup>Az anatáz- és rutil-tartalom összegének az egészből (100 m%) kivonásával meghatározott adatok.

Azt tapasztaltam, hogy a hidrotermális eljárásnál drasztikusabb változásokat idézett elő a 400 °C-on végrehajtott kalcinálás, amely során a részecskeátmérő 4,7 nm-ről 10,6 nm-re nőtt. Eredményeim arra utalnak, hogy a hidrotermális eljárás lehetőséget nyújt a kevésbé erélyes hőkezelésre, és így valószínű, hogy a paraméterek gondos megválasztásával a fotokatalitikus szempontból legmegfelelőbb részecskeméretű titán-dioxid állítható elő.

## 5.2. Titán-dioxid nanorészecskék előállítása dimetil-szulfoxidban

### 5.2.1. Titán-tetrahalogenidek hidrolízise dimetil-szulfoxidban

Az igen nagyszámú közleményben, amelyekben titán-dioxid előállításáról számolnak be, tipikusan titán(IV)-alkoxidokat és titán(IV)-kloridot alkalmaznak prekursoroként, az alkalmazott előállítási közeg pedig alkohol-víz elegye. Más, például titán(IV)-bromidból kiinduló, és dimetil-szulfoxid folyadékfázist alkalmazó eljárásra vonatkozó adatokat eddig nem találtam a szakirodalomban. A poláris dimetil-szulfoxidot fizikai és kémiai tulajdonságai ideálissá teszik félvezető nanorészecskék előállítására. Első vizsgálataimban titán(IV)-kloridot próbáltam meg elhidrolizáltatni 25 ml  $2 \times 10^{-4}$  M-os koncentrációjú oldatában, 200  $\mu$ l 0,1 M-os, majd 40  $\mu$ l 0,5 M-os vizes NaOH oldattal. A NaOH sztöchiometrikus mennyiségű volt, míg a vizet 100- és 20-szoros feleslegben alkalmaztam. A folyamatot spektrofotometriásan követtem, rendkívül gyorsan lejátszódott, az első esetben 120 s után, a második esetben 600 s után volt teljes az átalakulás ( $\lambda_{g1} = 316$  nm,  $\lambda_{g2} = 324$  nm). Tapasztalataim szerint az átalakulás nátrium-hidroxid nélkül (csak a víz hatására) is teljesen lejátszódik. A titán(IV)-klorid dimetil-szulfoxidos oldása során egy intenzív sárga színű komplex képződik, amely modellszámítások [124] szerint  $[\text{Ti}(\text{Cl})_4(\text{DMSO})]$  szerkezetű lehet, majd a további hígítás hatására enyhén sárgás  $[\text{Ti}(\text{Cl})_4(\text{DMSO})_2]$  cisz- és transz-izomerek képződnek (7.ábra).



7.ábra  $\text{TiCl}_4$  és  $\text{TiCl}_4$ -DMSO komplex vegyületek szerkezete ab-initio számítások szerint (David Díaz, UNAM; [124])

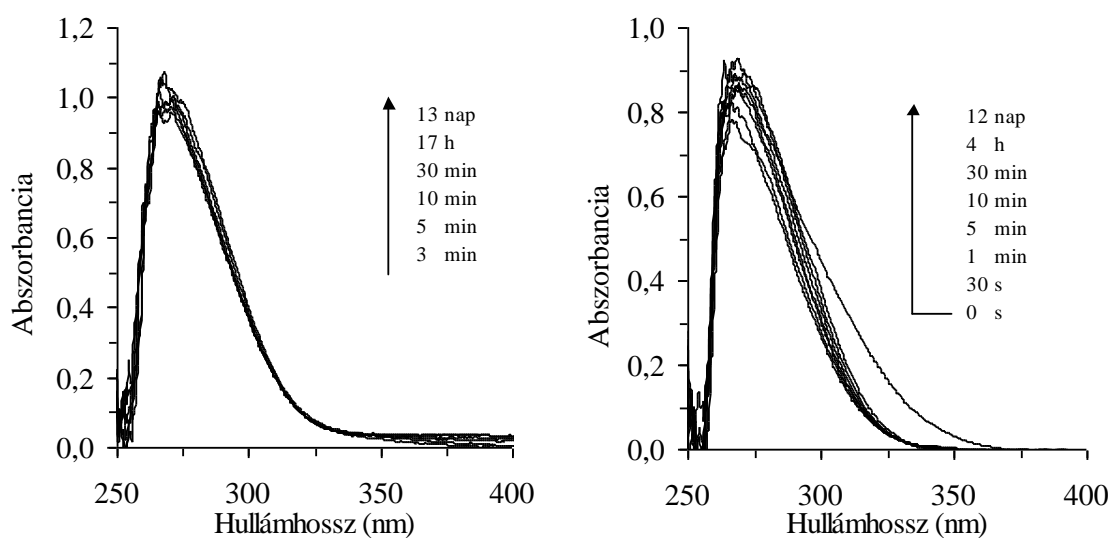
Tömény (0,09 M) dimetil-szulfoxidos oldatából néhány nap alatt kristályok is elválaszthatóak. A tiszta titán(IV)-kloriddal igen körülményes dolgozni, mert már a nyomokban jelenlévő vízzel is hevesen reagál, ugyanakkor a prekursor ebben a kisebb reaktivitású, szilárd vegyületében egyszerűbben alkalmazható.

Vizsgálataimat a sokkal kevésbé ionos karakterű titán(IV)-bromiddal folytattam, ez a kovalensebb karakterű prekursor szilárd vegyület, kezelése sokkal egyszerűbb, mert kisebb reaktivitású anyag. Első kísérletemben 25 ml dimetil-szulfoxid-víz elegyben (3 v/v% víztartalom) oldottam fel 0,00200 g titán(IV)-bromidot (vízmentes dimetil-szulfoxidban a prekursor nagyon rosszul oldódott). Spektrofotometriás méréseim szerint az átalakulás gyakorlatilag nem játszódott le. A reakció lejátszódásához mindenképpen szükséges volt nátrium-hidroxid alkalmazása.

### *5.2.2. A titán-dioxid nanoszol optikai tulajdonságai*

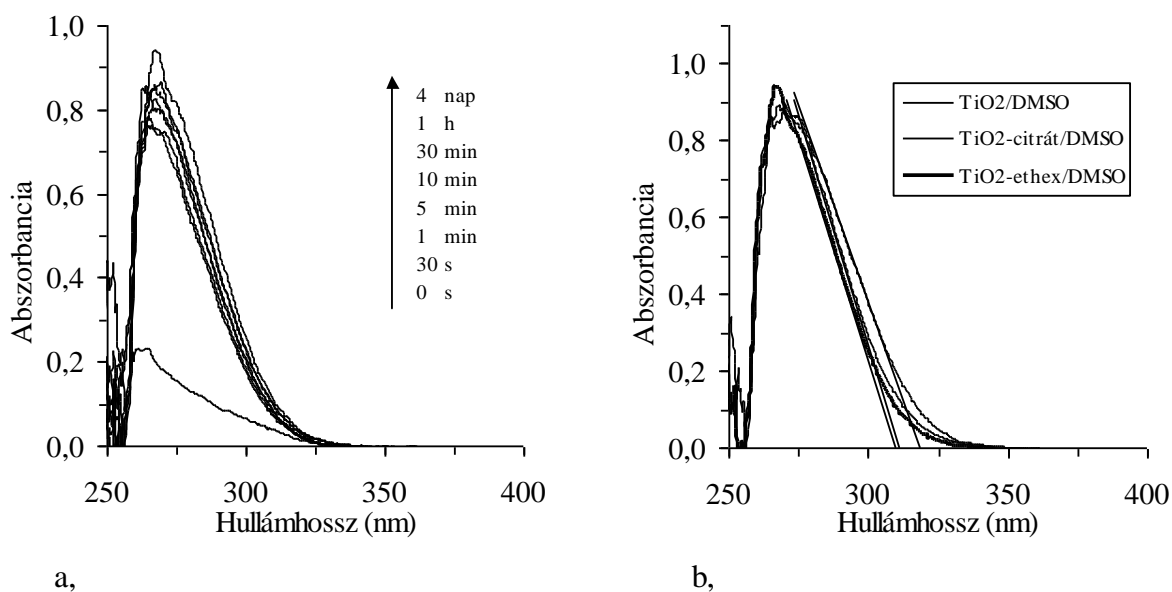
Az előzőekben vázolt kísérletet megismételtem úgy, hogy a DMSO-víz elegyhez (3 v/v% víztartalom) a titán(IV)-bromiddal sztöchiometrikus mennyiségű ( $8 \times 10^{-4}$  M) nátrium-hidroxidot is hozzáadtam, majd ebben oldottam fel a titán(IV)-bromidot (0,00192 g-ot,  $2 \times 10^{-4}$  M). Mivel a  $\text{TiBr}_4$  csak a NaOH jelenlétében reagált el, ezért megismételtem a kísérletet úgy is, hogy DMSO- $\text{H}_2\text{O}$  elegyben (2 v/v%) oldottam fel a prekuzort, majd ehhez adagoltam az utolsó lépésben a szükséges koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldatot, így a koncentrációk és a víztartalom mindkét sorozatban azonos volt. A 8.a, ábra mutatja be az abszorpciós spektrum változását a megadott vizsgálati időpontokban (a spektrumok a nagyobb abszorbanciák felé emelkednek az idővel, a nyíl iránya jelzi a változást). A spektrum még egy nap során is változott, noha a reakció 90 %-ban lejátszódott az első óra után. A fényelnyelés növekedése a részecskék számának növekedésére, míg a spektrum abszorpciós küszöbének nagyobb hullámhosszak felé való eltolódása pedig a primer részecskék méretének minimális növekedésére utal (306-312 nm, 1,02-1,07 nm anatóz esetében).

A szerves stabilizáló ágensek a keletkező titán-dioxid nanorészecskék felületét védik, akadályozva a részecskék növekedését is. Két szerves stabilizáló ágens szerepét próbáltam meg a további kísérletekben kideríteni, nátrium-citrátot és nátrium-2-etilhexanoátot alkalmaztam a DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  elegyben, a titán-halogeniddel megegyező koncentrációban ( $2 \times 10^{-4}$  M). A nátrium-citrát esetében a NaOH adagolása előtt már volt mérhető fényelnyelés, ami aztán a lúg adagolásával a megszokott meredek lefutású spektrumot és időbeli változásait eredményezte (8.b, ábra).



a, b,  
8.ábra  $\text{TiO}_2$ -szol keletkezése dimetil-szulfoxidban szerves stabilizáló ágens jelenléte nélkül (a) és nátrium-citrát jelenlétében (b)

A nátrium-2-etilhexanoát esetében a citrátos kísérlethez hasonló kiindulási spektrumot nem tapasztaltam, a fényelnyelés csak a nátrium-hidroxid adagolásával vált jelentőssé (9.a, ábra). A négy nap utáni spektrumokat hasonlítottam össze a 9.b, ábrán. A szerves védőagens nélküli és a nátrium-2-etilhexanoátos minta spektruma nagyon hasonló ( $\lambda_g = 310\text{-}312\text{ nm}$ ), míg a citrátos mintáé valamivel nagyobb  $\lambda_g$  értékkel jellemezhető (318 nm).

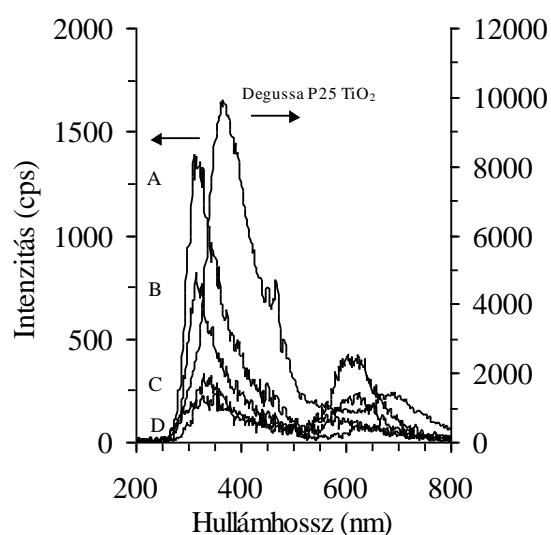
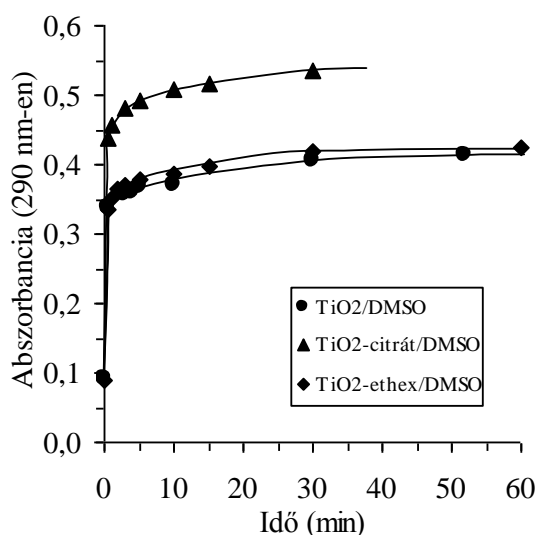


a, b,  
9.ábra  $\text{TiO}_2$ -szol keletkezése dimetil-szulfoxidban nátrium-2-etilhexanoát jelenlétében (a,) és a három különböző szol abszorpciós spektruma 4 nap után (b,)



Meg kell azonban jegyezni, hogy az irodalomban közölt, ide vonatkozó abszorpciós spektrumok között ezek igen kicsi értékeknek számítanak, ami azt is jelenti, hogy az így előállított igen stabilis titán-dioxid nanoszolok rendkívül kicsi részecskéket tartalmaznak ( $D = 1,0-1,2$  nm).

A keletkezett szolok változásait összegzem a 10.a, ábrán, ahol a szolok elkészítése után, 290 nm-en mérhető abszorbancia adatokat ábrázoltam az idő függvényében. Azért nem az abszorbancia maximumokat hasonlítottam össze, mert a dimetil-szulfoxid 275 nm alatt igen jelentős fényelnyeléssel rendelkezik. Ez az ábrázolás is azt tanúsítja, hogy a folyamatok 90 %-a mindhárom esetben az első harminc percen lezajszódik.



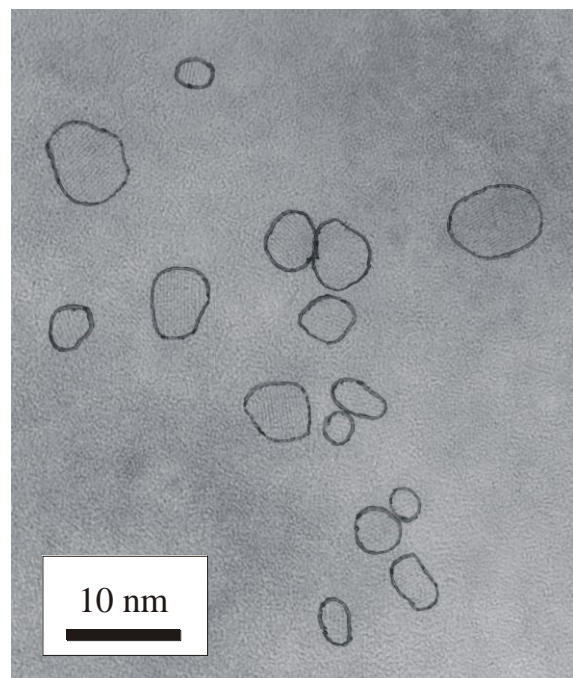
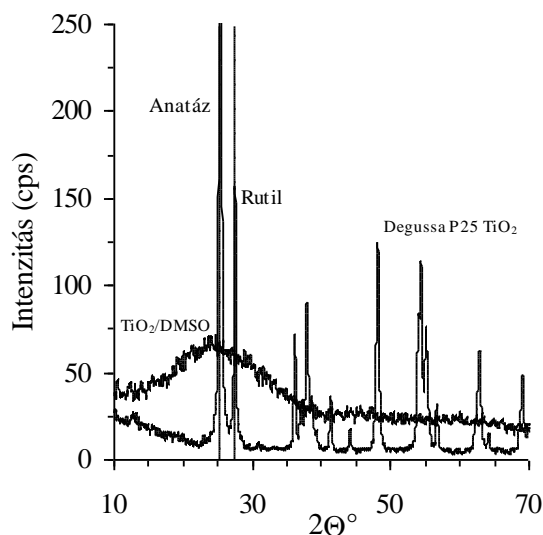
a, b,  
10.ábra Titán-dioxid nanorészecskék keletkezésének időbeli lefutása (a) és a TiO<sub>2</sub>/DMSO (A), TiO<sub>2</sub>-citrát/DMSO (B), TiO<sub>2</sub>-ethex/DMSO (C), DMSO (D) és Degussa P25 TiO<sub>2</sub>/DMSO minták emissziós spektrumai 250 nm-es gerjesztés mellett (b)

A három rendszer és a Degussa P25 TiO<sub>2</sub> szuszpenzió emissziós tulajdonságait is vizsgáltam különböző gerjesztési hullámhosszakat ( $<\lambda_g$ ) választva, melyek közül csak a 250 nm-es gerjesztésű spektrumokat érdemes összehasonlítani, mivel nagyobb hullámhosszúságú gerjesztésnél a DMSO saját emissziója igen intenzív. Megállapíthattam, hogy az általam előállított titán-dioxid nanoszolok kisebb (322-338 nm) emissziós maximum hullámhosszal jellemezhetőek, mint a Degussa P25 titán-dioxid (368 nm), összhangban azzal, hogy a nanoszol részecskék tiltott sáv szélessége jelentősen nagyobb, mint a 20-30 nm-es primer részecskemérettel jellemezhető titán-dioxidé (10.b, ábra). A kisebb emissziós intenzitások valószínűleg a kisebb kristályossági fokkal vannak összefüggésben. A citrát-

tartalmú szol emissziós spektruma alig tért el a tiszta oldószer spektrumától, míg a legnagyobb intenzitással a stabilizátor nélküli titán-dioxid részecskék fluoreszkáltak.

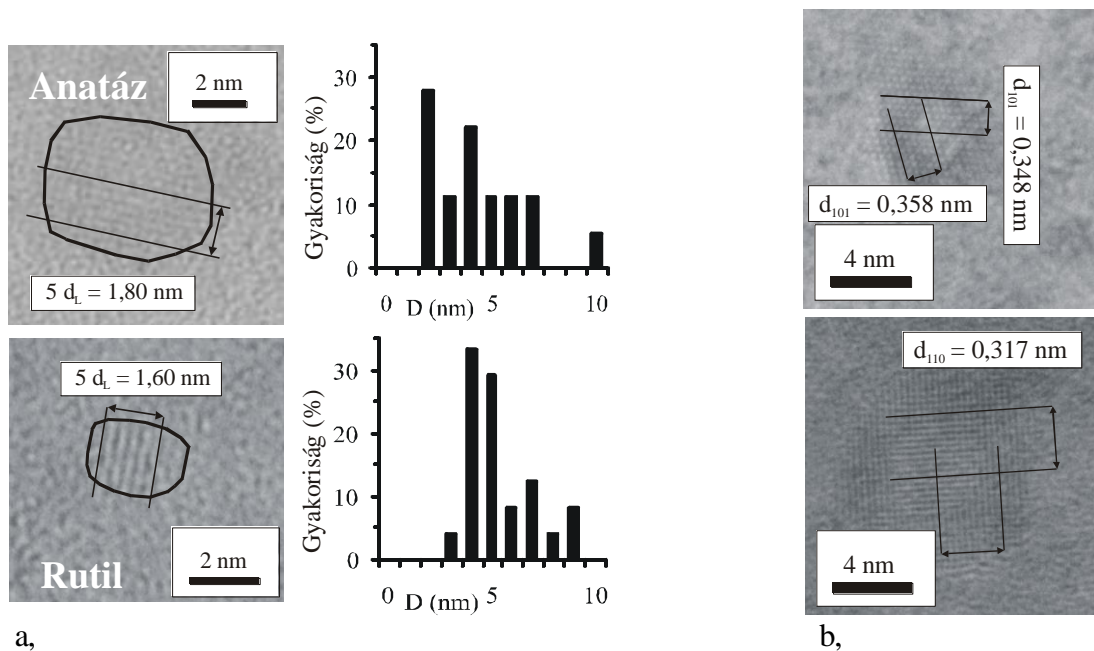
### 5.2.3. A részecskék kristályszerkezete és mérete

Igen fontos volt megállapítanom, hogy a keletkező részecskék milyen kristályfázisban keletkeztek. Azonos víztartalmat, de ötvenszer nagyobb koncentrációjú nátrium-hidroxidot és titán(IV)-bromidot alkalmazva sikerült a röntgendiffrakciós méréshez elegendő mennyiségű terméket összegyűjtenem. Még ilyen nagy koncentrációknál is elég stabilis volt a szol, de centrifugálással sikerült elválasztani a közegtől. A felesleges NaOH-ot etanol-víz 1 : 1 arányú elegyével mosva távolítottam el. A szobahőmérsékleten szárított porról készült röntgendiffrakciós felvételt mutatja be a 11.a, ábra. Az ábrán látható diffraktogram igen hasonló ahhoz, amit *Monticone* és mtsai [22] mutattak be  $D = 1,5$  nm átlagos részecskeátmérővel jellemezve. (A felvételükön hasonlóan nagy vonalszélességű reflexió figyelhető meg  $25^\circ$  ( $2\Theta$ ) szög körüli maximális intenzitással.) A  $\text{TiO}_2/\text{DMSO}$  rendszerről készült HR-TEM felvétel egy kinagyított részletét figyelhetjük meg a 11.b, ábrán.



a, b,  
11.ábra A  $\text{TiO}_2/\text{DMSO}$  minta röntgendiffrakciós (a,) és HR-TEM felvétele (b,)

A képen látható részecskék, melyeket manuálisan körvonalaztam a háttértől való jobb elkülöníthetőség kedvéért, sávos doménekként jelentek meg (az eredeti fényképeken ezek jobban kivehetőek). Kontrasztosabb képet valószínűleg az irodalmi részben ismertett okokból nem sikerült készítenünk. Ezek a sávok tulajdonképpen a titán-dioxid rács megfelelő atomsíkjainak árnyékképei. Ez lehetőséget ad arra, hogy az egyedi részecskék fázisát meghatározzuk és hogy a részecskeméreteloszlási függvényeket megadjuk.



12.ábra Az anatáz és rutil nanorészecskék fázisának meghatározása és a két fázis részecskéinek méreteloszlása a  $\text{TiO}_2/\text{DMSO}$  mintában (a.), valamint egy anatáz ( $d_{101} = 0,353 \text{ nm}$ ) és egy rutil ( $d_{110} = 0,317 \text{ nm}$ ) nanorészecske képe a  $\text{TiO}_2\text{-ethex}/\text{DMSO}$  mintában

A 12.a, ábrán egy-egy anatáz és rutil részecskének a kinagyított képét láthatjuk, valamint a periodicitás (d) meghatározásának módját. Érdekes módon az anatáz részecskékre meghatározott d-értékek szisztematikusan nagyobbak voltak az elméleti értéknél ( $0,366 \pm 0,011 \text{ nm}$ ,  $d_{101} = 0,352 \text{ nm}$  helyett; 104,0 %), míg a rutil részecskék esetében kisebbek voltak ( $0,315 \pm 0,04 \text{ nm}$ ,  $d_{110} = 0,325 \text{ nm}$  helyett, 96,9 %). Az átlagos részecskeátmérő  $4,36 \pm 1,70 \text{ nm}$  az anatáz és  $5,41 \pm 1,29 \text{ nm}$  a rutil fázisra. A rendelkezésre álló analizálható részecskék száma kicsi volt (összesen 44 részecske, ebből 18 anatáz, 24 rutil és 2 brukit fázisú), így ez csak egy durva közelítésnek tekinthető. Az mindenesetre érdekes, hogy *Monticone* és *mtsai* közleményével [22] összhangban azt tapasztaltuk, hogy az anatáz nanorészecskék rácsállandója a részecskeméret csökkenésével növekszik  $D = 3,0 \text{ nm}$  alatt. Ez az 101-es anatáz reflexió kisebb szögek felé való eltolódásában is megfigyelhető, jóllehet valószínűleg

itt is anatáz-rutil fáziskeveréket vizsgáltam. Szisztematikus rácsállandó-változást a részecskemérettel a rutil-részecskék esetében nem tudtam kimutatni. A nátrium-2-etilhexanoátot tartalmazó minta esetében sikerült néhány részecskéről nemcsak sávos, hanem árnyékpontokkal bíró elektronmikroszkópos képeket is készíteni (12.b, ábra; itt az árnyékpontok az atomi felbontásnak felelnek meg, ahol a sötétebb foltok a nagyobb elektronsűrűségű helyeknek és nem az individuális atomoknak felelnek meg). Ezekből a részecskékből annyit sikerült megállapítanom, hogy a részecskék itt is vegyes fázisúak és hogy a részecskeméret közel azonos lehet a nátrium-2-etilhexanoát nélküli mintáéval. A citrátot tartalmazó minta esetében a képeken csak igen kicsi 1-2 nm-es árnyékfoltokat tudtam megfigyelni. Az abszorpciós spektrumokból meghatározott részecskeméretetek számottevően kisebbek voltak ( $D = 1,0-1,5$  nm), mint amit az elektronmikroszkópos képekből meghatározhattam a citrátos minta esetét kivéve. Valószínűsíthető, hogy a citrát adagolásával a nanorészecskék valóban védettek a szerves ágenssel való borítottság révén a növekedéssel szemben, ami a közegből való beszáradás során a másik két esetben megtörtént (az elektronmikroszkóp vakuumterében).

Mindez tehát azt jelenti, hogy a dimetil-szulfoxidos közeg szobahőmérsékleten biztosítja a kristályos titán-dioxid részecskék keletkezését, valószínűleg azért, hogy a hidrolízisben keletkező  $Ti(OH)_4$  termék polikondenzációját és így kristályosodását a nagy vízelvonó képességű dimetil-szulfoxid elősegíti.

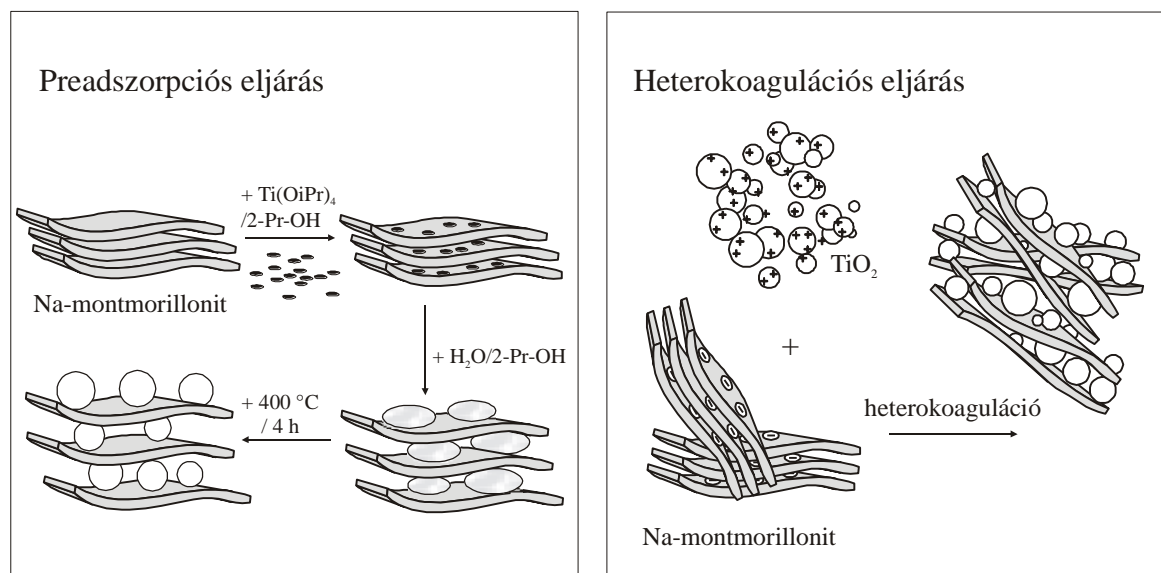
### 5.3. Titán-dioxid – hidrofil rétegszilikát nanokompozitok előállítása

#### 5.3.1. Preadszorpciós és heterokoagulációs előállítási módszerek

A szakirodalomban fellelhető  $TiO_2$ -montmorillonit kompozitképzési eljárások szinte mindegyike a titán-dioxid szol és a Na-montmorillonit szuszpenzió összekeverésén alapul. Dékány és mtsai [61] közleményében találkozhattam először olyan eljárással, ahol az agyagásvány lamellák felületén adszorpcióval kötik meg a titán(IV)-alkoxidot 2-propanolos közegből. Kísérleteimben ezt az eljárást vettem alaposabb vizsgálat alá.

Az általam *Preadszorpciós eljárásnak* nevezett szintézisben (ld. 13.a, ábra) tipikusan 1,00 g Na-montmorillonitot (M1) diszpergáltam 50,0 ml vízmentes 2-propanolban, amelyhez 24,0 ml titán(IV)-izopropoxid – 2-propanol elegyet (17 v/v%) adagoltam keverés mellett (13,3 mmol/g), biztosítva az alkoxid adszorpcióját a lamellákon. Ezt követően 33,5 ml 2-propanol – víz elegyet (60 : 40 v/v) csepegtettem a szuszpenzióhoz intenzív keverés mellett,

szobahőmérsékleten. A rendszert 2 órán át állni hagytam, majd centrifugáltam, 2-propanol-víz eleggyel mostam és 60-70 °C-on szárítottam, majd 400 °C-on 4 óráig kalcináltam. Ugyanezt a receptet alkalmazva, csak agyagásvány nélkül állítottam elő a TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 anatóz kalibrációs standardet is (a jelölésben a kalcinálás (C) hőmérséklete és időtartama szerepel órában).



a,

b,

13.ábra A preadszorpciós eljárás (a) és a heterokoagulációs eljárás (b) vázlatja TiO<sub>2</sub>-montmorillonit nanokompozitok előállítására

A fenti receptet követve, 0,9, 6,6, 13,3 mmol titán(IV)-etoxid (Ti(OEt)<sub>4</sub>)/g montmorillonit arányt választva állítottam elő a TiO<sub>2</sub>/M1/P1, TiO<sub>2</sub>/M1/P2, TiO<sub>2</sub>/M1/P3 mintákat, melyeket azután kalcináltam (TiO<sub>2</sub>/M1/P1C, TiO<sub>2</sub>/M1/P2C, TiO<sub>2</sub>/M1/P3C). A 13,3 mmol Ti(OiPr)<sub>4</sub>/g montmorillonit összetételből készített minta a TiO<sub>2</sub>/M1/P4 jelű volt. Minden esetben az alkoxid : víz mólarányt állandó értéken tartottam.

Egy másik kísérletsorozatban az irodalomban elterjedten használt TiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O szol és a Na-montmorillonit szuszpenzió összekeverésének módszerét alkalmaztam. Ennek a módszernek tipikusan nem adtak a szerzők külön nevet, mi a folyamat jellegét jól leíró, *Heterokoagulációs eljárás* kolloidkémiai nevet használjuk (ld. 13.b, ábra). Egy tipikus eljárásban 2,0 l TiO<sub>2</sub>/0/S2 szol (pH = 1,5) pH-ját állítottam be 1,0 M-os NaOH-oldattal 4,0-es értékre. Az üledéket centrifugálásos mosási eljárással tisztítottam vízzel (2 l, 3×), majd rediszpergáltam vízben (0,1 m/v%) és a pH-ját 4,0-es értékre állítottam 0,1 M-os HCl-oldattal. Majd ebből 1,0 l-t kevertem össze 100,0 ml 1,0 m/v%-os Volclay (M2)

szuszpenzióval. A pozitív töltésű titán-dioxid részecskék a negatív töltéseket hordozó lamellafelületeken stabilizálódnak, és ezáltal laza szerkezetű nanokompozitokat lehet előállítani (ld. 13.b, ábra). A heterokoagulált csapadékot ezután 10-15 órán át hagytam állni, majd centrifugálással elválasztottam, szárítottam 60-70 °C-on és végül 400 °C-on 4 óráig kalcináltam. Ennek a mintának a jelölése  $\text{TiO}_2/\text{M2}/\text{H50}$  a kalcinálás előtt és  $\text{TiO}_2/\text{M2}/\text{H50C-400}/4$  a kalcinálás után (a névben a heterokoagulációs módszer jele (H) és a titán-dioxid tartalom (50 m%) szerepel). Különböző mennyiségű titán-dioxid szol adagolásával 33, 50, 66, 75 m% titán-dioxid-tartalmú mintákat állítottam elő.

Annak érdekében, hogy nagyobb mennyiségben tudjam előállítani a  $\text{TiO}_2$ -montmorillonit nanokompozitokat, nagyobb töménységű titán-dioxid szolt állítottam elő ( $\text{TiO}_2/0/\text{S3}$ ), melyet két különböző módon használtam fel a nanokompozitok előállítására. Az első eljárásban az S3 szolt az eredeti savas állapotában használtam fel oly módon, hogy meghatároztam a szárazanyagtartalmát (50 °C-on beszáritva, 5,20 m/v%), majd ezt figyelembe véve készítettem belőle egy 1,0 m/v%-os higitást (pH = 1,0-es). A megfelelő térfogatú savas szolt kevertem az 1,0 m/v%-os EXM-838 Na-montmorillonit szuszpenzióhoz (M3) úgy, hogy a keletkező kompozitban szárítás után a titán-dioxid tartalom 20, 33, 50, 66, 75 m% legyen (a szuszpenziók össztérfogata 500-500 ml volt minden esetben, pH = 1,9-1,1). A szol beadagolását 30 perc alatt végeztem el intenzív kevertetés mellett. Egy órás kevertetés után kb. 20 órán át hagytam állni a szuszpenziókat (pH = 2,1-1,2). A szuszpenziók mindegyike éles határfelülettel ülepedett, a felülúszót eltávolítottam. Az üledékeket 600-600 ml Milli-Q vízben rediszpergáltam és újból centrifugáltam. Az első mosási lépés után a 66 és 75 m% titán-dioxid-tartalmú kompozitokat nem lehetett teljesen elválasztani, így ezeket dializáló hárttyában tisztítottam tovább (pH > 3,5-ig). A többi mintát még kétszer mostam. A mosási és dializálási eljárással tisztított nanokompozitokat 50 °C-on szárítottam. Ezeknek a mintáknak a  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{HA20}$ , 33, 50, 66, 75 neveket adtam (HA-jelölés pH = 1,0 esetében).

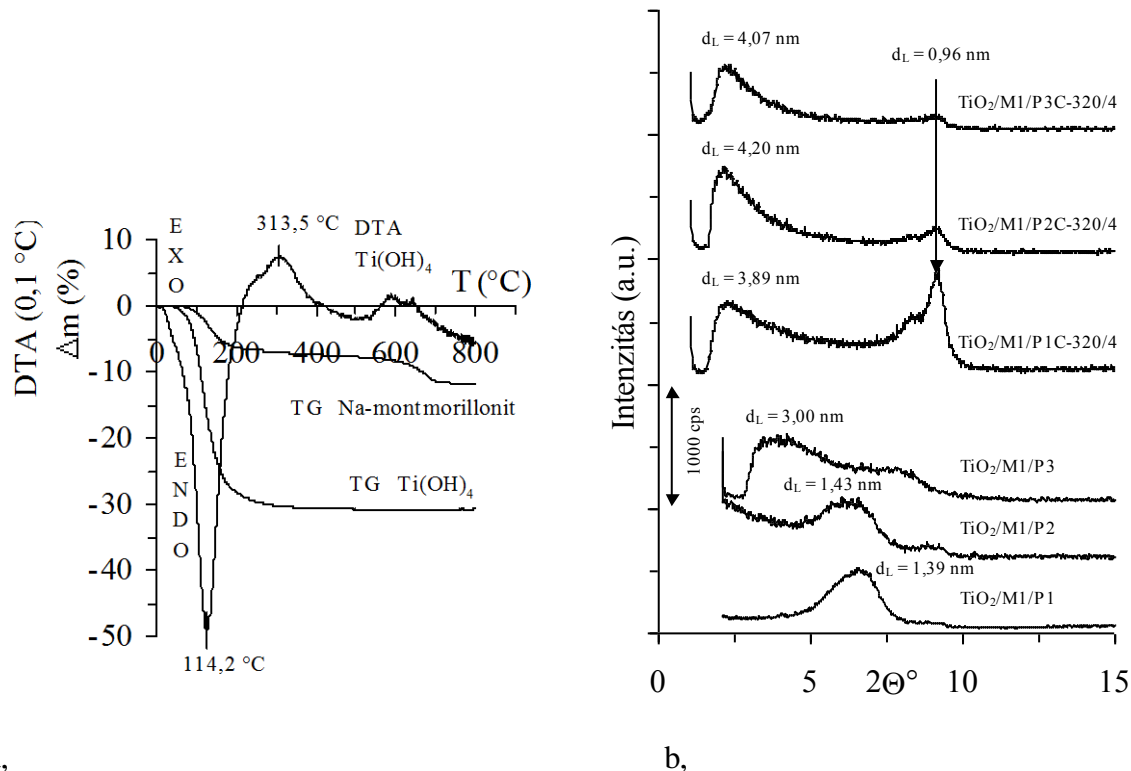
Az egész kompozitképzési eljárást elvégeztem pH = 4,0-es S3 szollal is (1,0 m/v%). A korábban ismertetett pH-beállítási és mosási eljárást követtem itt is. Mivel itt már mosott szolt használtam fel, ezért a kompozit-szuszpenziókat csak centrifugáltam és szárítottam. A 20 és 33 m% titán-dioxid-tartalmú minták esetében nem volt tökéletes az elválasztás, ezért ezeket a mintákat teljes térfogatukból szárítottam be. Az így készített nanokompozitoknak a  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{H20}$ , 33, 50, 66, 75 neveket adtam (H-jelölés pH = 4,0 esetében).

### 5.3.2. Az interkalációs szerkezetek jellemzése

A titán(IV)-izopropoxid 2-propanolos közegben történő elhidrolizálásával nyert  $\text{TiO}_2/0/A$  minta röntgenamorf tulajdonságú volt, ezért termoanalitikai vizsgálatnak vettem alá annak érdekében, hogy megállapítsam milyen hőmérsékleten jelenik meg az anatáz fázis. A 14.a, ábrán bemutatott TG-görbe alapján megállapíthatom, hogy a  $\text{TiO}_2/0/A$  minta kémiailag  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (vagy  $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) képlettel jellemezhető, mert a  $400^\circ\text{C}$ -ig bekövetkező tömegváltozás ennek az összetételnek felel meg (31 %). Ebben a folyamatban az amorf  $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  xerogél polikondenzációs lépések sorozatában alakul titán-dioxiddá. A vízvesztéssel járó folyamat  $25\text{-}200^\circ\text{C}$  hőmérséklettartományban endoterm (ld. a DTA-görbén jelentkező csúcsot  $114,2^\circ\text{C}$ -nál), melyet  $200$  és  $400^\circ\text{C}$  között egy exoterm folyamat követ ( $313,5^\circ\text{C}$ ). Röntgendiffrakciós vizsgálataim szerint ebben a lépésben keletkezik az amorf titán-dioxidból az anatáz fázisú titán-dioxid. Látható még az is a mért DTA-görbén, hogy  $500$  és  $750^\circ\text{C}$  között egy további exoterm folyamat következik be, ami az anatáz-rutil fázisváltásnak felel meg. Mindez tehát azt jelenti, hogy az anatáz fázis megjelenését és tiszta fázisformáját a  $320\text{-}500^\circ\text{C}$  hőmérséklettartományban várhatom a hasonló eljárással készített mintáimon. A 14.a, ábrán szerepel még a Na-montmorillonit termogravimetriás görbéje is, amely két jelentősebb tömegcsökkenési szakasszal jellemezhető. Az első lépésben az adszorbeált víz távozik a lamellákról (dehidratáció,  $25\text{-}200^\circ\text{C}$ ), míg a második lépésben a szerkezeti víz hagyja el a szilikát-vázat (dehidroxiláció,  $550\text{-}700^\circ\text{C}$ ). Mindez azt jelenti, hogy ha a  $\text{TiO}_2$ -montmorillonit mintáimat kalcinálom, akkor az anatáz fázis elérése és a szerkezet nagyobb sérülésének elkerülése érdekében  $320\text{-}400^\circ\text{C}$  kalcinálási hőmérséklet a kívánatos.

A preadszorpciós eljárással készített  $\text{TiO}_2/M1/P1\text{-}P3$  minták röntgendiffrakciós vizsgálata során a növekvő  $\text{TiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  tartalommal a Na-montmorillonitra jellemző reflexió kisebb szögek felé való eltolódását (14.b, ábra) tapasztaltam. Mindez azt mutatja, hogy a lamellák közötti hidrolizátum pillérek egyre nagyobb mennyiségben és nagyobb átlagos méretben vannak jelen, hiszen a kisebb szögeknél jelentkező reflexió nagyobb periodicitásnak ( $d_L$ , bázislaptávolságnak) felel meg. Az eredeti  $1,20 \text{ nm}$  értékről (M1) ez egészen  $3,00 \text{ nm}$ -ig növekszik. (Fontos megjegyezni, hogy az agyagásvány nélküli  $\text{TiO}_2/0/A$  minta ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) is réteges szerkezetű  $d_L = 1,58 \text{ nm}$ -rel, mely reflexió a kalcinálás után eltűnik.)

A 14.b, ábrán megfigyelhetjük a kalcinált minták szerkezetére jellemző reflexiókat is. A  $9^\circ$  ( $2\Theta$ ) körüli reflexió az eredeti nem pillérezett Na-montmorillonit egyedi lamellák bázislaptávolságára jellemző ( $d_L = 0,96 \text{ nm}$ , ez egy TOT-réteg vastagságával azonos), amely periodicitások a dehidratálódó és kollapszust szenvedt lemezekre jellemzőek.



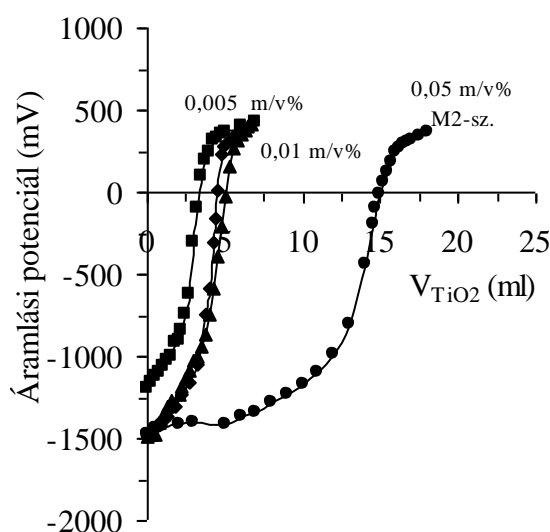
14. ábra  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  és Na-montmorillonit termoanalitikai görbéi (a) valamint a preadszorpciós eljárással készült nanokompozitok röntgendiffrakciós felvételei kalcinálás előtt és után (b)

Ennek a csúcsnak az intenzitás nagysága a pillérek számának növekedésével természetesen csökkent a P1-P3 irányban. A kis ( $2,0-2,5^\circ$ ) szögeknél jelentkező reflexió pedig a kitámasztott, egymástól eltávolodott lamellákra jellemző. Az ezekre a reflexiókra meghatározott bázislaptávolság-értékek hasonló nagyságúak ( $d_L = 3,89-4,20$  nm). A meghatározott bázislaptávolság-érték és a TOT-réteg vastagság különbsége megfelel a pillérek átlagos nagyságának (pl.:  $d_L - d_{\text{TOT}} = 4,20 - 0,96$  nm = 3,24 nm). Mindez 3,0-3,2 nm-es titán-dioxid nanorészecskék beépülését valószínűsíti.

A heterokoagulációs eljárásban bekövetkező folyamatok jellemzésére az áramlási potenciál mérésén alapuló, titrálási meghatározást alkalmaztam. A kísérletekben 10-10 ml 0,005 m/v%-os, 0,01 m/v%-os és 0,05 m/v%-os Na-montmorillonit (M2) szuszpenziókat titráltam 0,1 m/v%-os S2 (pH = 4,0) szollal. A montmorillonit szuszpenzióban a lamellák negatív töltésűek, amely töltést az adagolt titán-dioxid részecskék pozitív töltése fokozatosan leárnyékol és áttölt. A töltéssemleges állapotban ( $\xi = 0$  mV) kialakult szerkezet a legkevésbé hidrofíll, ekkor a szuszpenzió igen gyorsan ülepszik. A titrálási görbe (15. ábra) tengelymetszetéből meghatározható, hogy milyen M :  $\text{TiO}_2$  tömegarányból következik be a



töltéssemleges állapot, ez a 0,05 m/v%-os montmorillonit-szuszpenzió esetében 1 : 3 tömegarány volt (75 m% TiO<sub>2</sub>-tartalom). A hígabb szuszpenziók esetében nagyobb relatív TiO<sub>2</sub> mennyiség adagolásához volt szükség elérendő a töltéssemleges állapotot (1:5 és 1:6 tömegarány). Mindez valószínűleg azért van így, mert a kisebb töménységű montmorillonit szuszpenzióban nagyobb távolságra helyezkednek el a lamellák egymástól (ún. peptizált, exfoliált állapot) és ezáltal az elektromos diffúziós réteg kiterjedtebb és így csak nagyobb mennyiségű titán-dioxid tudja semlegesíteni a negatív töltéseket. A Na-montmorillonit lamellák igen nagy mennyiségű titán-dioxidot képesek rögzíteni a felületükön elektrosztatikus kölcsönhatások révén.

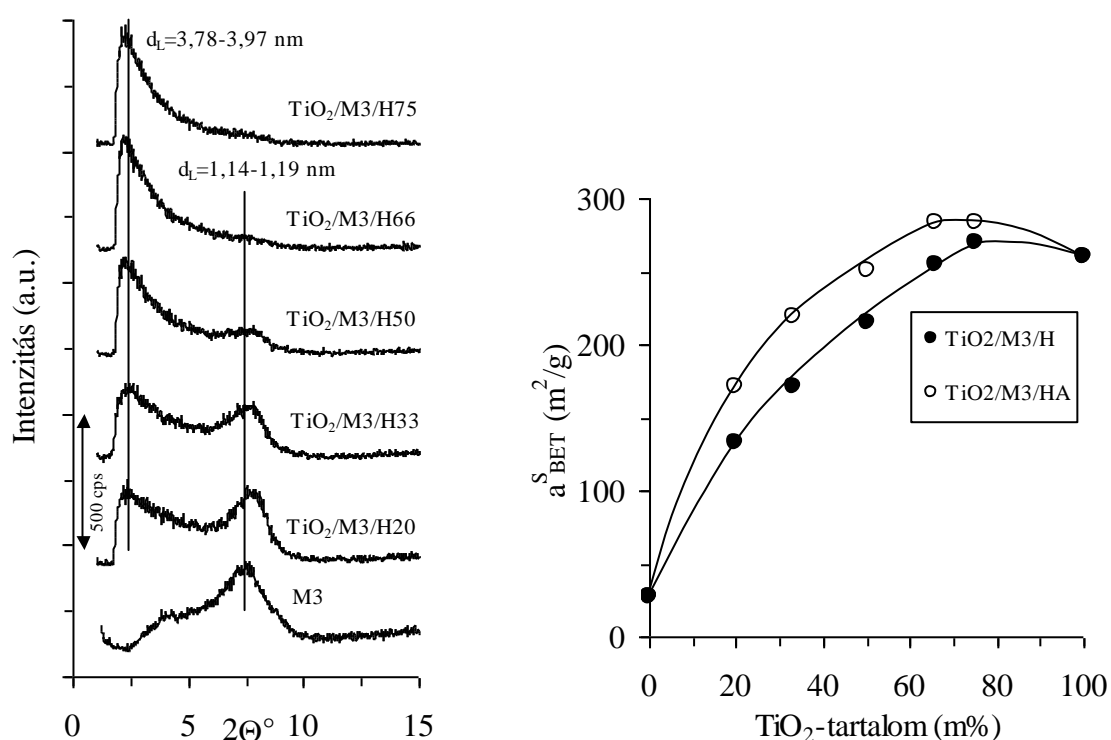


15.ábra Áramlási potenciál mérésén alapuló titrálási görbék. A 10,0 ml 0,005 m/v%-os (■), a 0,01 m/v%-os (▲) és 0,05 m/v%-os (●) M2-szuszpenzió titrálása a 0,1 m/v%-os S2-szuszpenzióval

A heterokoagulációs eljárással kapott minták esetében hasonló röntgendiffraktogramokat mértem, mint a preadszorpciós eljárással készített mintáknál. Fontos különbség azonban, hogy a kialakult pillérezett szerkezet ezeknél a mintáknál már kalcinálás előtt olyan volt, mint a másik előállítási módszer kalcinált mintái esetében. A 16.a. ábrán például a TiO<sub>2</sub>/M3/H-sorozat röntgendiffraktogramjait mutatom be. Látható, hogy az eredeti Na-montmorillonit reflexió intenzitása hogyan csökkent az adagolt titán-dioxid-mennyiségének növelésével ( $d_L = 1,14-1,19$  nm). A 66 m% titán-dioxid-tartalom mellett tűnt el ez a csúcs. A tipikus pillérezett szerkezetre jellemző bázislaptávolság adatok csak kis mértékben térnek el egymástól ( $d_L = 3,78-3,94$  nm). Az ezekből az adatokból meghatározható átlagos pillérméret 2,8-3,0 nm. A HA-sorozat esetében már az 50 m%-os minta sem mutatott

pillérezetlen lamellákra jellemző reflexiót és itt a pillérekre jellemző bázislap-távolság-értékek valamivel kisebbek voltak ( $d_L = 3,64-3,78$  nm).

A  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{H}$ - és  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{HA}$ -sorozatú minták fajlagos felület adatait is meghatároztam. Mint az a 16.b, ábrán jól látszik, a fajlagos felület a beépült titán-dioxid-tartalommal növekedett, egészen a 66-75 m%-ig. Szembetűnő, hogy a savas körülmények között koaguláltatott nanokompozitok fajlagos felülete minden titán-dioxid-tartalomnál nagyobb volt, mint a pH = 4,0-es körülmények között előállított mintáké. A H-sorozatban a legnagyobb fajlagos felület  $269 \text{ m}^2/\text{g}$  volt (75 m%  $\text{TiO}_2$ ),  $0,269 \text{ cm}^3/\text{g}$  összpórustérfogattal, míg ez a HA-sorozatra  $284 \text{ m}^2/\text{g}$  (66 m%),  $0,251 \text{ cm}^3/\text{g}$  összpórustérfogattal.



16.ábra a, A  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{H}$ -sorozat röntgendiffrakciós felvételei és b, a  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{H}$  és  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{HA}$  minták fajlagos felületének változása a  $\text{TiO}_2$ -tartalommal

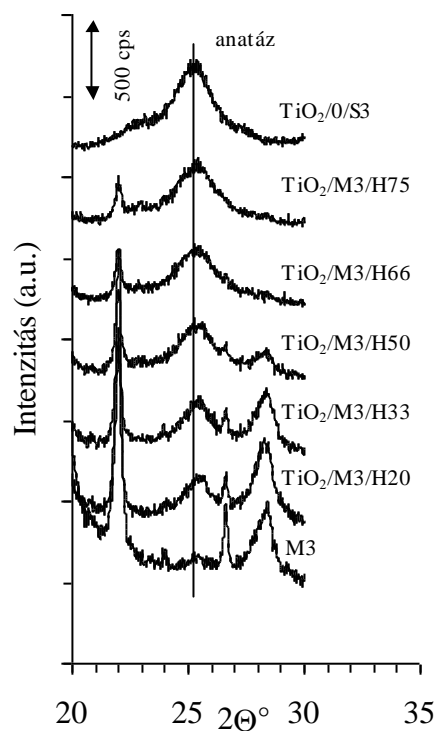
A savas körülmények között ( $\text{pH} < 3$ ) lejátszódó szilikát mállási folyamatok (alumínium oldódik ki a rácsból) és a kisebb  $\text{TiO}_2$ -pillérméret eredményezhettek nagyobb fajlagos felületet a HA-jelű mintáknál.

### 5.3.3. A részecskeméret meghatározása a nanokompozitokban

A preadszorpciós eljárással készített mintákban csak a kalcinálás hatására jelent meg a titán-dioxid anatáz fázisa. Ezekben a kalcinált mintákban a Scherrer-egyenlettel számítható

átlagos részecskeméret 5,6, 6,1, 7,6 nm volt a P1-P3 mintákra, ami lényegesen nagyobb, mint amit a pillérek mérete alapján várhatnánk. Az agyagásvány nélkül szintetizált minta ( $\text{TiO}_2/0/\text{AC-400/4}$ ) azonos módon meghatározott átlagos részecskeátmérője viszont lényegesen nagyobb,  $D = 12,0$  nm volt. Mindez nyilvánvalóan azzal magyarázható, hogy a titán-dioxid részecskék egy része az interlamelláris térben található, míg egy jelentős hányad a külső felületeken. A pilléreként elhelyezkedő részecskék 2-3 nm-esek, míg a külső térben lévők a tömbfázisban növekedett részecskékhez hasonlóan 10-12 nm-esek lehetnek. A 101-es anatóz-reflexió vonalkiszélesedéséből nyilvánvalóan az összes részecske átlagátmérője határozható meg. Erre utal az is, hogy a nagyobb titán-dioxid-tartalmú minták bizonyultak nagyobb átlagos átmérőjűnek, hiszen ezeknél a mintáknál található nagyobb hányad a külső felületeken.

A heterokoagulációs eljárásban beépített részecskék már a pillérezési lépés előtt anatóz fázisban voltak. A tiszta titán-dioxid szolok beszárításával kapcsolatban azt valószínűsítettem, hogy a primer részecskeméret valószínűleg a szárítás során növekszik meg 1,0-1,5 nm-ről 2,6-4,7 nm-ig. Érdekes módon azt tapasztaltam, hogy a részecskék az interlamelláris térben stabilizálva kisebb mértékben növekedtek a teljes heterokoagulációs eljárás alatt. A  $\text{TiO}_2/\text{M2}/\text{H33}$ , 50, 75 mintákra az átlagátmérő 4,1, 4,2, 4,6 nm volt, míg a  $\text{TiO}_2/0/\text{S2}$  mintára ez 4,7 nm volt.

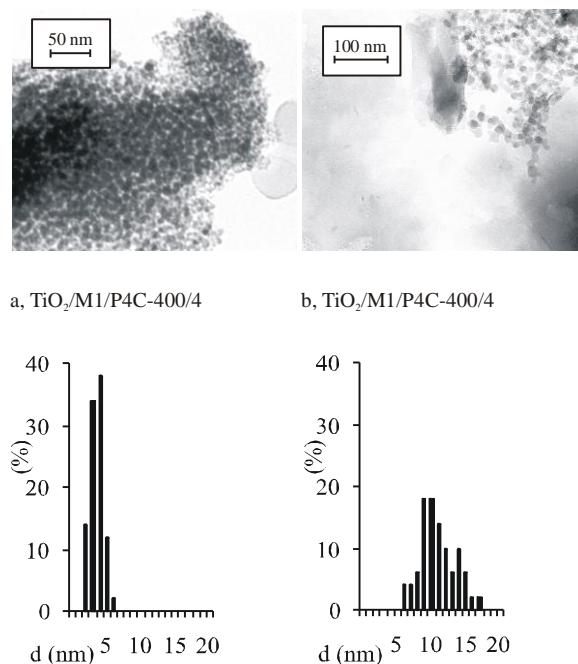


17. ábra A  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{H}$ -sorozat mintáinak röntgendiffraktogramjai

A  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{H}$ -sorozat röntgendiffrakciós felvételeit mutatja be a 17.ábra. Az  $101$ -es anatóz reflexión kívüli csúcsok a Na-montmorillonitra jellemzőek, melyek intenzitása a titán-dioxid-tartalom növekedésével csökken.

#### 5.3.4. A hőkezelés hatása a nanokompozitok szerkezetére

A  $\text{TiO}_2/\text{M1}/\text{P4}$ -es minta kalcinálásával nyert  $\text{TiO}_2/\text{M1}/\text{P4C-400}/4$  minta egy-egy tipikus részletéről készült elektronmikroszkópos képet mutat be a 18.ábra. Az előzőekben elmondottak szerint az adszorpcióval megkötött titán(IV)-izopropoxid mennyisége az interlamelláris térben képes elhidrolizálni, ugyanakkor a közegben és a külső felületeken lévő alkoxid molekulák hidrolízise nem behatárolt az interlamelláris térfogat által, azaz az abból keletkezett részecskék számottevően nagyobbak lesznek. Ennek a kétféle csoportnak a jelenléte volt egyértelműen megfigyelhető a mintáinkon, melyekre a számolt átlagos részecskeátmérő  $4,7 \pm 1,2$  nm és  $10,8 \pm 2,6$  nm.



18.ábra A  $\text{TiO}_2/\text{M1}/\text{P4C-400}/4$  minta két tipikus részletének elektronmikroszkópos képe; a, nanorészecskék az interlamelláris térben ( $D = 4,7 \pm 1,2$  nm); b, részecskék a lamellákon kívüli térben ( $D = 10,8 \pm 2,6$  nm)

A legfontosabb szerkezeti paramétereket a preadszorpció eljárásával készült mintákra a 4.táblázatban összegeztem.

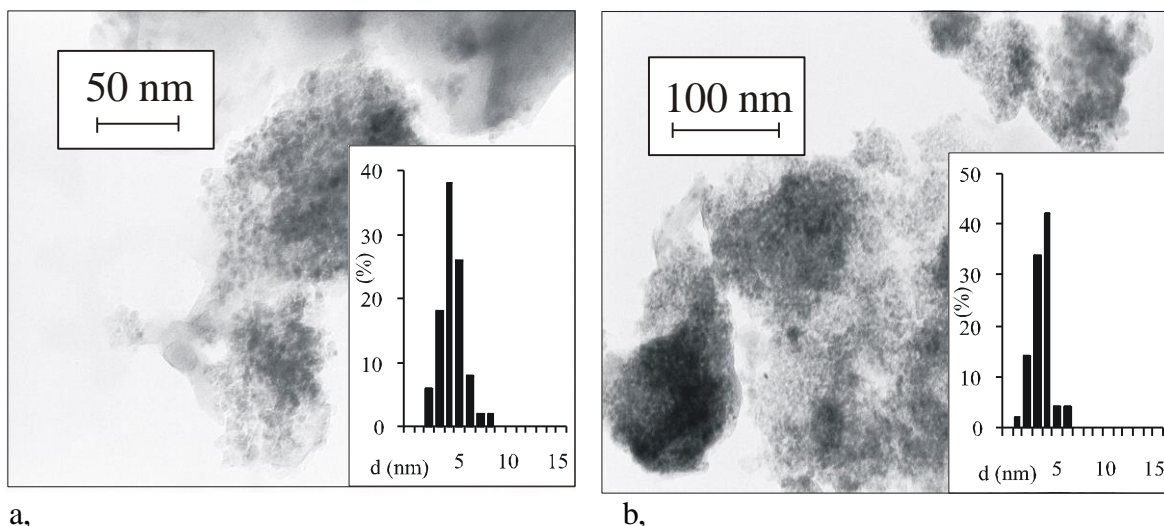
4. táblázat A preadszorpció eljárással készült minták<sup>a</sup> jellemző paraméterei

Minta	Bázislaptávolság $d_L$ (nm)	TiO <sub>2</sub> -tartalom (m%) <sup>b</sup>	Részecskeátmérő <sup>c</sup> $D_{TiO_2}$ (nm)	Fajlagos felület $a_{BET}^S$ (m <sup>2</sup> /g)
M1/C-320/4	(1,21)	-	-	(6,9) 4,9
TiO <sub>2</sub> /M1/P1C-320/4	(1,39) 3,89; 0,96	-	-	(51) 55
TiO <sub>2</sub> /M1/P2C-320/4	(1,43) 4,20; 0,96	27,6	5,6	(101) 98
TiO <sub>2</sub> /M1/P3C-320/4	(3,00) 4,07	28,3	6,1	(198) 143
TiO <sub>2</sub> /M1/P4C-400/4	(2,92) 4,36	47,0	7,6	130
TiO <sub>2</sub> /0/AC-400/4	(1,58)	100	12,0	(577) 106
P25 Degussa TiO <sub>2</sub>	-	100	29,3; <sup>d</sup> 44,4 <sup>e</sup>	43

<sup>a</sup>A zárójelben szereplő adatok a kalcinálás előtti állapotra, míg a zárójel nélküliek a kalcinálás utáni állapotra vonatkoznak. <sup>b</sup>A meghatározás alapjául a TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 anatáz standardet használtam. <sup>c</sup>A Scherrer-egyenlettel meghatározott adatok. <sup>d</sup>Anatáz részecskékre meghatározott. <sup>e</sup>Rutil részecskékre meghatározott.

A kalcinálás előtti és a kalcinálás utáni bázislaptávolságok, TiO<sub>2</sub>-tartalom, részecskeátmérő és fajlagos felület adatok szerepelnek. Látható a P3 és P4 mintákra meghatározott anatáz-tartalom adatokból, hogy az elméleti 51,6 m% titán-dioxid-tartalomnak csak a kb. 55 %-a alakult ki 320 °C-os kalcinálás során, míg 400 °C-on kalcinálva ez az érték már 91 % volt. A nagyobb titán-dioxid-tartalom nagyobb fajlagos felületet eredményezett ezeknél a mintáknál. A TiO<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (TiO<sub>2</sub>/0/A) xerogél esetében a kalcinálás igen nagy fajlagos felület csökkenéssel járt, 577 m<sup>2</sup>/g-ról 106 m<sup>2</sup>/g-ra. A kompozitok esetében csak nagyobb titán-dioxid-tartalomnál és magasabb kalcinálási hőmérsékleten volt ez jellemző.

A heterokoagulációs eljárással készített TiO<sub>2</sub>/M2/H33C-400/4 és TiO<sub>2</sub>/M2/H50C-400/4 minták egy-egy elektronmikroszkópos képét láthatjuk a 19. ábrán. Jól láthatók a lamellák és azokon a kis sötétebb foltok, melyek a titán-dioxid nanorészecskék. A meghatározott átlagos részecskeátmérő  $4,3 \pm 1,2$  nm, illetve  $3,4 \pm 0,8$  nm volt. Ezek a részecskék megközelítőleg akkorák, mint amekkorát a pillérnagyság alapján elvárhatunk ( $d_L = 4,13-4,02$  nm, azaz  $3,17-3,06$  nm). Az 5. táblázatban gyűjtöttem össze a TiO<sub>2</sub>/M2/H-sorozat mintáira jellemző paramétereket, valamint négy, a szakirodalomból vett minta adatait. Érdekes módon az ezekre a mintákra jellemző reflexiók pozíciói csak igen kis mértékben változtak a kalcinálással, valamelyest növekedtek (pl. a H33-as minta esetében 3,92 nm-ről 4,13 nm-re).



a, b,  
19. ábra a, TiO<sub>2</sub>/M2/H33C-400/4 és b, TiO<sub>2</sub>/M2/H50C-400/4 minták elektronmikroszkópos felvételei

5. táblázat A heterokoagulációs eljárással készült minták<sup>a</sup> jellemző paraméterei

Minta	Bázislaptávolság d <sub>L</sub> (nm)	TiO <sub>2</sub> -tartalom (m%) <sup>b</sup>	Részecskeátmérő <sup>c</sup> D <sub>TiO<sub>2</sub></sub> (nm)	Fajlagos felület a <sup>S</sup> <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub> /0/S2C-400/4	-	100	(4,7) 10,6	(237)
TiO <sub>2</sub> /M2/H33C-400/4	(3,92;1,38) 4,13; 0,97	33 <sup>d</sup>	(4,1) 6,3	(167) 139
TiO <sub>2</sub> /M2/H50C-400/4	(4,08) 4,02	50 <sup>d</sup>	(4,2) 7,0	(205) 142
TiO <sub>2</sub> /M2/H66C-400/4	(4,13) 4,13	66 <sup>d</sup>	(4,1) 6,9	(249) 161
TiO <sub>2</sub> /M2/H75C-400/4	(4,13) 4,19	75 <sup>d</sup>	(4,6) 8,6	(211) 123
TiO <sub>2</sub> -PILC1-500/12 <sup>e</sup>	Nincs detektálva	56	8,5	202
TiO <sub>2</sub> -PILC2-500/12 <sup>e</sup>	Nincs detektálva	56	6,6	254
TiO <sub>2</sub> -UT-1-500 <sup>f</sup>	Nincs detektálva	47,7	Nincs detektálva	256
TiO <sub>2</sub> -HT-200/6 <sup>f</sup>	Nincs detektálva	43,1	5,0	210

<sup>a</sup>A zárójelben szereplő adatok a kalcinálás előtti állapotra, míg a zárójel nélküliek a kalcinálás utáni állapotra vonatkoznak. <sup>b</sup>A meghatározás alapjául a TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 anatóz standardet használtam. <sup>c</sup>A Scherrer-egyenlettel meghatározott adatok. <sup>d</sup>Az adagolásból számított titán-dioxid-tartalom. <sup>e</sup>Savas körülmények között előállított minták, etanollal vagy szuperkritikus CO<sub>2</sub>-dal extrahált minták, melyeket 500 °C-on 12 óráig kalcináltak (TiO<sub>2</sub>-PILC1-500/12 és TiO<sub>2</sub>-PILC2-500/12; Ding és mtsai közleményéből [51]). <sup>f</sup>Savas körülmények között előállított minták, kezeletlen minta (UT) vagy hidrotermálisan kezelt minta (HT), mely mintákat az utolsó lépésben 500 °C-on kalcináltak (Ooka és mtsai közleményéből [53]).

Mindez azt valószínűsíti, hogy a kalcinálás a pilléreként funkcionáló részecskékre kevésbé hat. Ezt támasztja alá az is, hogy az átlagos részecskeátmérő a nagyobb titán-dioxid-tartalmú

mintáknál nagyobb mértékben növekedett, hiszen ott egyre nagyobb hányad található a külső felületeken. Például a H33-as minta esetében 4,1 nm-ről 6,3 nm-re, míg a H75-ös minta esetében 4,6 nm-ről 8,6 nm-re növekedtek a részecskék. Ugyanilyen értelemben a fajlagos felület is növekvő mértékben, 17,1, 30,6, 35,2, 41,8 %-ban csökkent a kalcinálás hatására a TiO<sub>2</sub>/M2/H33, 50, 66 és 75-es mintáknál. Érdeemes megjegyezni, hogy az azonos titán-dioxid-tartalmú TiO<sub>2</sub>/M2/H50-TiO<sub>2</sub>/M3/H50 és a TiO<sub>2</sub>/M2/H66-TiO<sub>2</sub>/M3/H66 mintákat összehasonlítva a kapott fajlagos felület adatok nagyon hasonlóak, a felsorolás sorrendjében 216-205 és 254-249 m<sup>2</sup>/g, amiből arra lehet következtetni, hogy a kétféle Na-montmorillonit hasonló kompozitképzési tulajdonságokkal rendelkezik, hiszen az alkalmazott S2 és S3 szolok tulajdonságai nagyon hasonlóak voltak.

A heterokoagulációs eljárást a publikált kísérletekben mindenkor erősen savas (pH = 0,7-1,5) titán-dioxid szollal végezték el. *Castillo* és *mtsai* [50] azt tapasztalták, hogy 1,8-as pH-érték felett soha nem képződtek pillérek az eljárásban, mert a hidrolizátum csapadék megakadályozza ezt. Az általunk pH = 4-es szollal előállított minták rámutatnak arra, hogy megfelelően előkezelt magasabb pH-jú szolokkal is sikeres lehet a pillérezés.

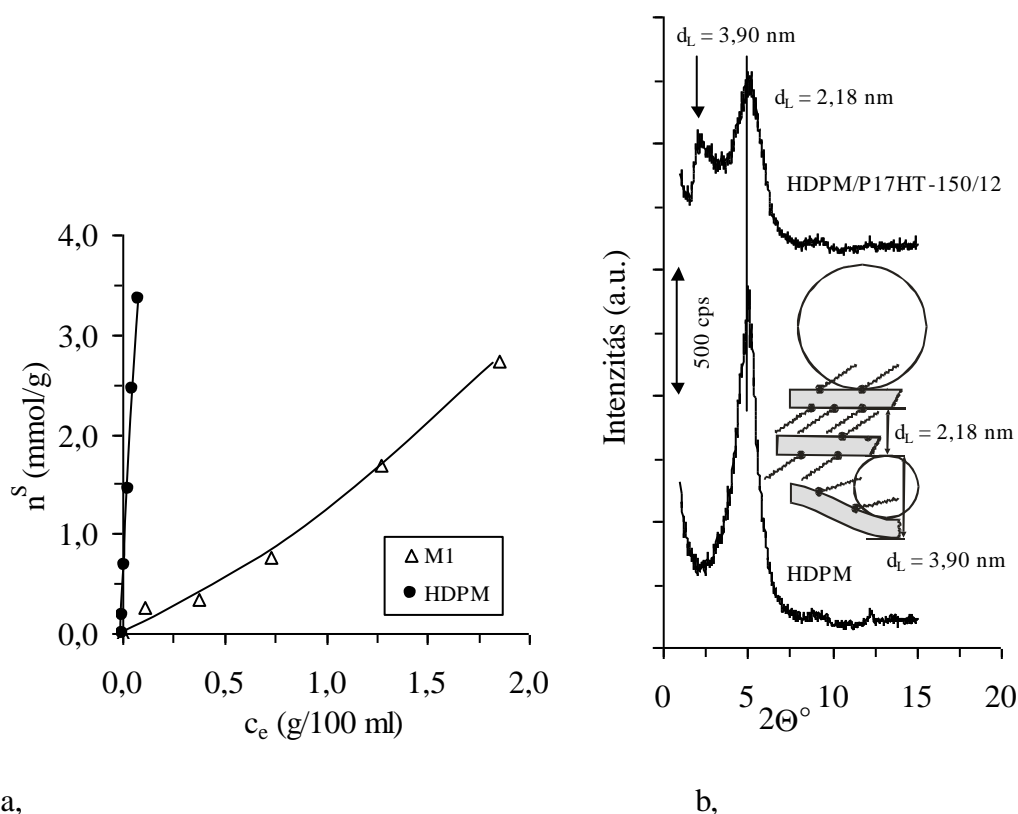
Az irodalomban nem találtam olyan mintákat, amelyek anatóz tartalmaztak volna utólagos hidrotermális kristályosítás, vagy kalcinálás nélkül. Olyan közleményt sem találtam, melyben  $d_L = 4$  nm körüli bázislaptávolságokkal jellemezhető pillérezett struktúrákat mutattak volna be. Az általam egyszerűen előállított minták közel azonos titán-dioxid-tartalom mellett, hasonló fajlagos felülettel, ugyanakkor kisebb részecskemérettel tartalmazzák a titán-dioxidot fotokatalitikusan aktív kristályos anatóz fázisban.

#### 5.4. Titán-dioxid – hidrofób rétegszilikát nanokompozitok előállítása

A preadszorpciós eljárást használva, csak hexadecil-piridinium-ionokkal organofilizált montmorilloniton (HDPM) történő titán(IV)-izopropoxid adszorpciójával kiindulva állítottam elő TiO<sub>2</sub>-HDPM kompozitot. *Dékány* és *mtsai* [61] közleményében bemutatott titán(IV)-izopropoxid adszorpciós izotermák alakja rámutat arra, hogy a hidrofobizált felület 2-propanolos közegben sokkal alkalmasabb az alkoxid adszorbeáltatására, mint a hidrofil Na-montmorillonit (20.a, ábra).

A HDPM 7,0 g-ját diszpergáltam 350 ml 2-propanolban, 3 percig ultrahangoztam, majd 20 percen keresztül kevertetem a szuszpenziót. Ezután titán(IV)-izopropoxid (5,2 ml) és 2-propanol (20,0 ml) elegyét adagoltam a HDPM szuszpenzióhoz. Az adszorpciós egyensúly

beállításához egy éjszakán át állni hagytam a rendszert szobahőmérsékleten. Ezt követően 2-propanol (26,4 ml) és víz (17,6 ml) elegyét adagoltam be cseppenként a szuszpenzióba erőteljes kevertetés mellett, 20 perc alatt. A rendszert további 3 órán át kevertetem, majd centrifugáltam és többszöri vizes mosással tisztítottam a terméket. A minta vizes közegű, hidrotermális eljárásban történő kristályosítását választottam, mivel az organofilizált montmorillonit hexadecil-piridinium kationokkal borított. A kalcinálás még inert atmoszférában is a szerkezet sérüléséhez vezetett volna. Az üledéket rediszpergáltam vízben, majd autoklavában 150 °C-on 12 órán keresztül hőkezelttem. Végezetül a 17 m% titán-dioxid-tartalmú mintát (HDPM/P17HT-150/12, rövid jelöléssel HDPM-T) 50 °C-on szárítottam. A minta titán-dioxid-tartalmát a későbbiekben ismertetett okból választottam 17 m%-nak (ez 5 : 1, HDPM : TiO<sub>2</sub> tömegarányának felel meg). A 20.b, ábra szerint igazolható az interkalációs szerkezet,  $d_L = 3,90$  nm-es bázislaptávolsággal (2,5° körül), ugyanakkor az eredeti pozícióban található a HDPM-re jellemző csúcs is ( $d_L = 2,18$  nm), ami a nem pillérezett lamellák jelenlétét mutatja. A feltételezett szerkezet sematikus rajzát a 20.b, ábra szemlélteti.



20.ábra a, Ti(IV)-izopropoxid adszorpciós izotermái hidrofil (M1) és hidrofób (HDPM) montmorilloniton, 2-propanolos közegben meghatározva [61]; b, a HDPM, HDPM/P17HT-150/12-es minták röntgendiffrakciós felvételei (beillesztve a kialakult pillérezett szerkezet sematikus rajza)



## 5.5. A TiO<sub>2</sub>-adszorbens rendszerek fotokatalitikus minősítése

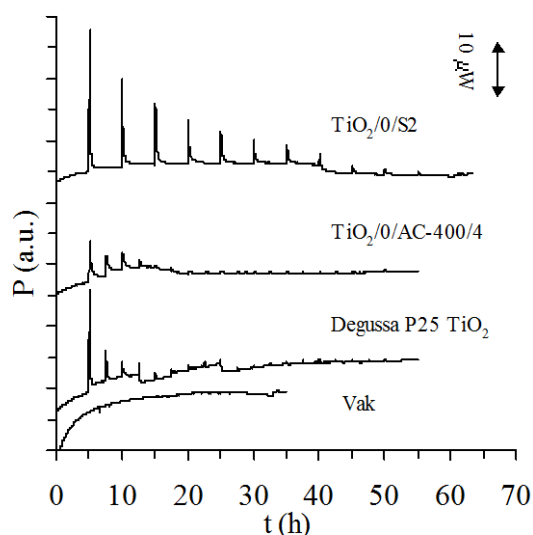
### 5.5.1. A hidrofil TiO<sub>2</sub>-adszorbens rendszerek

#### 5.5.1.1. Az adszorpció szerepe és mikrokolorimetriás jellemzése (szalicilsav és fenol)

A heterogén fotokatalitikus folyamatok rendkívül összetett mechanizmussal jellemezhetőek, ezért a folyamatok interpretálását illetően számos kérdés nyitott az irodalomban. Olyan vegyületek esetében, amelyek képesek a titán-dioxid felületén számottevő mértékben adszorbeálódni, a molekulák felületi direkt oxidációja is dominánssá válhat (ld. 2.3.1. alfejezet). Az adszorbeált molekula elektront ad át a megvilágítás hatására keletkezett töltéshiányos lyuknak, majd az így keletkezett instabil szerves gyökion további oxidációja következik be. A szalicilsav esetében arról olvashatunk, hogy a titán-dioxid felületéhez kemisorpcióval, belsőszférás komplexként kötődik [102-106]. A közlemények rámutatnak arra, hogy általában a nagyobb adszorbeált mennyiség növelte a fotokatalitikus bomlási sebességet [105, 106].

Az adszorpció és a felületi kölcsönhatások mérésére az igen érzékeny mikrokolorimetriás mérés technikát választottam. A mikrokoloriméter cellájába töltött 2,0 ml (2,0000 ± 0,0050 g) 1,0 m/v%-os katalizátor szuszpenzióhoz adagoltam 11 × 50 µl közel telített 15,0 mM-os szalicilsav oldatot, 2,5 óra egyenletes időközű adagolási idő mellett. Az adagolások hatására bekövetkező összes változás hőeffektusait méri a műszer. Annak érdekében, hogy a szalicilsav-oldat hígulásából származó hőeffektus hatását is figyelembe vehessem, ugyanilyen körülmények között 2,0 ml Milli-Q vízhez is adagoltam a szalicilsav-oldatot (ez utóbbi esetben csak 1,5 óra adagolási időt választottam). A 21. ábrán három katalizátoron meghatározott entalpogramot, valamint a „vak” titrálás entalpogramját mutatom be. Az adagolásokkor bekövetkező exoterm hőeffektusokért elsősorban az adszorpció a felelős, jóllehet a rendszerben bekövetkező egyéb változások, úgymint a szuszpenzió pH-változása, a részecskék felületi hidrofilitás és töltésállapot változása, aggregációja és az ezt követő viszkozitásváltozások mind okozhatnak kísérő hőeffektusokat.

A Degussa P25, a TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 és a TiO<sub>2</sub>/0/S2 minták nitrogén adszorpció mérésével meghatározott fajlagos felületei rendre 43, 106, 237 m<sup>2</sup>/g. Ezekon a mintákon az első adagoláskor bekövetkező legnagyobb hőeffektus a tiszta felülettel érintkező szalicilsav molekulák preferált adszorpciójának jele.

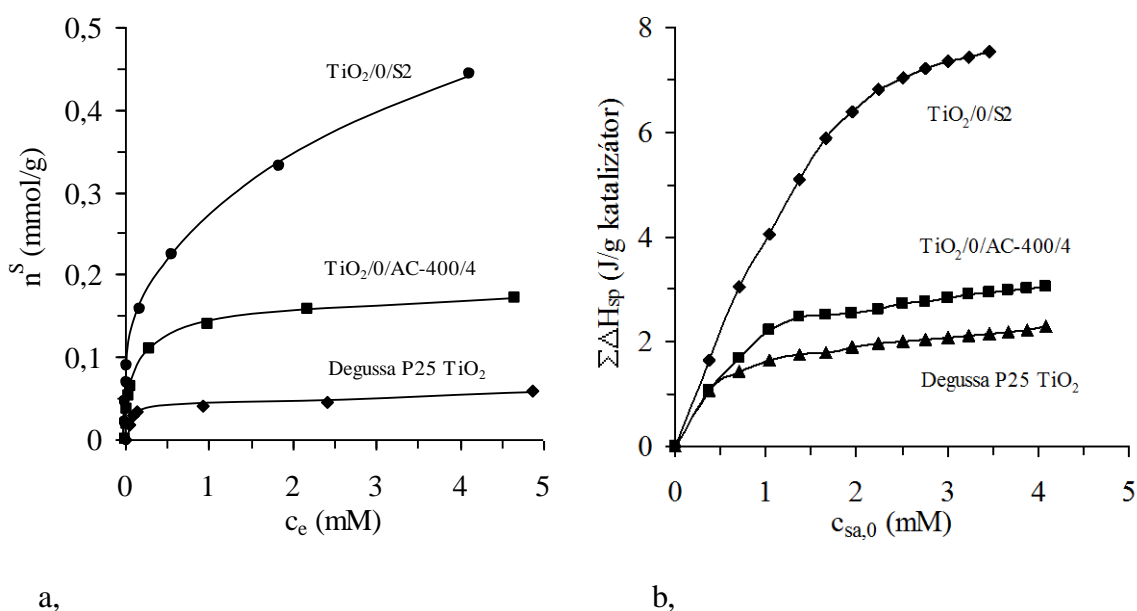


21.ábra Szalicilsav adszorpciós entalpogramjai különböző minőségű titán-dioxid katalizátorokon ( $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ )

A titrálás előrehaladtával természetesen az adszorpcióra képes felületnagyság fokozatosan csökken, a felület telítődik, a későbbi titrálási lépések már jóval kisebb hőeffektusokat mutatnak. A regisztrált első csúcsok területnagysága tipikusan  $+20\text{-}32 \text{ mJ}$  volt, míg a vak titrálás során kismértékben negatív hőeffektust tapasztaltam ( $-500 \text{ } \mu\text{W}$ ).

Egy másik kísérletsorozatban meghatároztam a szalicilsav adszorpciós izotermáját a Degussa P25 titán-dioxidon, valamint a  $\text{TiO}_2/0/\text{AC-400/4}$  és a  $\text{TiO}_2/0/\text{S2}$  katalizátorokon is. Ismert koncentrációjú ( $0,05\text{-}5,0 \text{ mM}$ )  $25,0 \text{ -}25,0 \text{ ml}$  szalicilsav oldatban diszpergáltam  $0,05\text{-}0,05 \text{ g}$  katalizátort, majd egy nap várakozás után meghatároztam a centrifugálással és szűréssel elválasztott tiszta oldatokból az egyensúlyi koncentrációkat. A koncentrációváltozásból számíthattam ki az adszorbeált mennyiségeket. A mikrokalorimetriás mérés során a közel telített  $15,0 \text{ mM}$ -os szalicilsav-oldat adagolásával elérhető maximális szalicilsav koncentráció a cellában  $4,0 \text{ mM}$  körüli. Az izotermákat  $c_0 = 5,0 \text{ mM}$  koncentrációig határoztam meg, ahol az izotermák telítésbe hajlanak. A 22.a, ábrán bemutatott adszorpciós izotermákon jól látható, hogy a szalicilsav preferáltan adszorbeálódik, az adszorbeált mennyiség igen kis egyensúlyi koncentrációk mellett ( $0,5 \text{ mM}$ ) meredeken emelkedik. Az izotermák telítési szakaszából meghatározható maximális adszorbeált mennyiség  $0,059$ ,  $0,172$  és  $0,443 \text{ mmol/g}$ . Összehasonlításként a 22.b, ábrán mutatom be a csúcsok területeinek összegzésével kapott integrális adszorpciós entalpogramokat. Az  $1 \text{ g}$  katalizátor tömegére számított összegzett entalpiaváltozást mutatja az ábra a kiindulási szalicilsav-koncentráció függvényében. Az integrális adszorpciós entalpogramok alakja

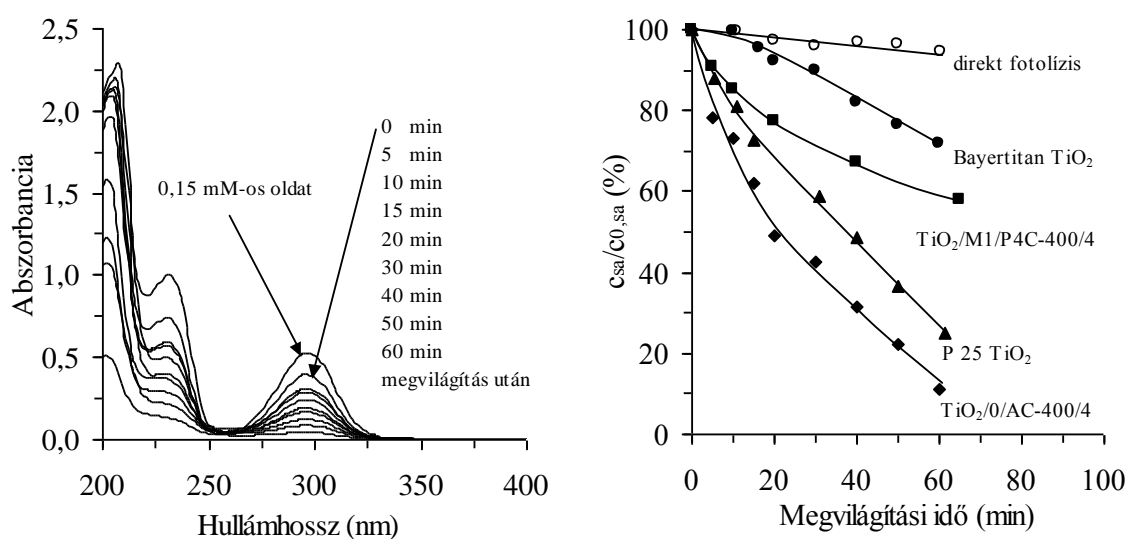
hasonló lefutású ugyan az izotermákkal, de megfigyelhető, hogy a Degussa P25 TiO<sub>2</sub> és a TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 katalizátorok esetében a görbék telítési értékei (2,3 és 3,1 J/g katalizátor) nem térnek el akkora mértékben egymástól, mint a maximális adszorbeált mennyiségek. Ennek egy lehetséges magyarázata, hogy a kemiszorpcióval történő megkötődésen kívül, kevésbé exoterm hőeffektussal kísért megkötődés is bekövetkezik (fiziszorpció). Feltételezhető, hogy a felületi direkt fotooxidáció szempontjából a kemiszorbeálódott molekulák a legaktívabbak. A fotokatalitikus vizsgálatok szempontjából jellemző 0,1-0,5 mM-os koncentráció-tartományban a két entalpometriás görbe együtt fut, mivel itt a molekulák igen nagy hányada képes megkötődni mindkét katalizátor felületén. A legnagyobb felületű TiO<sub>2</sub>/0/S2 katalizátoron mért teljes hőfelszabadulás 7,5 J/g volt.



22. ábra a, Szalicilsav adszorpciós izotermák TiO<sub>2</sub>/0/S2, TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 és Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizátorokon (T = 25,0 °C) és b, szalicilsav integrális adszorpciós entalpogramjai különböző minőségű titán-dioxid katalizátorokon (T = 25,0 °C)

Fotokatalitikus kísérleteimben a merülőlámpás fotoreaktroban (4.2.12. alfejezet 3. ábra) vizsgáltam a szalicilsav bomlását 0,1 m/v%-os katalizátor szuszpenziók alkalmazásával,  $c_{0,sa} = 0,15$  mM kiindulási koncentráció mellett. A reaktorba öntött szuszpenziókból meghatározott időközönként (0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 perc) vettem 10-10 ml mintát. Az oldatot centrifugálással és 0,22  $\mu$ m-es Millipore szűrővel választottam el a katalizátor részecskéktől. (A szalicilsavas oldatban hidrofobizálódó felületű titán-dioxid könnyebben elválasztható a vizes közegből, mivel a részecskék jelentős mértékben aggregálódnak.) A szuszpenziók tiszta szűrleteit 200-400 nm hullámhossz-tartományban

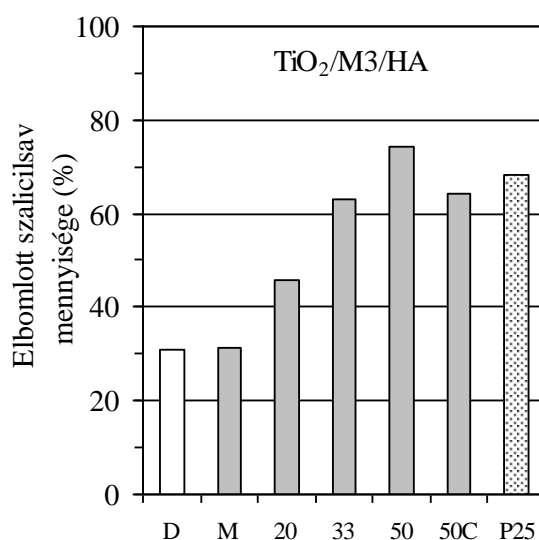
mértem spektrofotometriásan (23.a, ábra), és a 297 nm-en meghatározott abszorbancia értékekből a szalicilsav egyensúlyi koncentrációit meghatároztam. Az abszorpciós spektrum alakja nem változik (a 297 nm-es csúcs pozíciója változatlan), ez arra enged következtetni, hogy a fotooxidáció során nem keletkeznek számottevő mennyiségben más, olyan aromás köztermékek, melyek némileg más hullámhossznál mutatnának abszorpciós maximumot. Négy különböző katalizátoron határoztam meg a szalicilsav bomlástörvényeit, valamint a katalizátor nélküli rendszerben a szalicilsav direkt fotolízisét (23.b, ábra). Minden esetben a nulla megvilágítási időponthoz tartozó egyensúlyi szalicilsav-koncentrációt tekintettem 100 %-nak és ehhez viszonyítottam a jelenlévő egyensúlyi szalicilsav mennyiségét ( $c_{sa}/c_{sa,0}$ ; %). A kis fajlagos felületű, mikrokristályos Bayertitan anatázon nem volt mérhető a szalicilsav adszorpciója. A direkt fotolízis itt csak 5 % volt, ugyanakkor a mikrokalorimetriás és adszorpciós eredményekkel összhangban a bomlási folyamatok kezdeti reakciósebesség értékei a  $k_{\text{Bayertitan}} < k_{\text{P25}} < k_{\text{TiO}_2/\text{0}/\text{AC-400}/4}$  irányban növekedtek. Figyelemre méltó, hogy a Bayertitan anatázon a kezdeti reakciósebesség igen kicsi, ugyanakkor a 47 m% titán-dioxid-tartalmú  $\text{TiO}_2/\text{M1}/\text{P4C-400}/4$  nanokompozit katalizátorral mért bomlás jelentősebb volt.



23. ábra a, Szalicilsav spektrumának változása a fotokatalitikus bomlás alatt ( $\text{TiO}_2/\text{0}/\text{AC-400}/4$  katalizátorral, 0,1 m/v%) és b, szalicilsav bomlástörvényei különböző fotokatalizátorok alkalmazásával (0,1 m/v%)

További fotooxidációs kísérleteinkben a nagynyomású higanygőzlámpát mélyebbre helyeztük a belső kvarccsőben, hogy a mintavételezések hatására csökkenő folyadékszint biztosan ne okozzon fénymennyiség csökkenést a szuszpenzió belsejében. Ez a geometriai

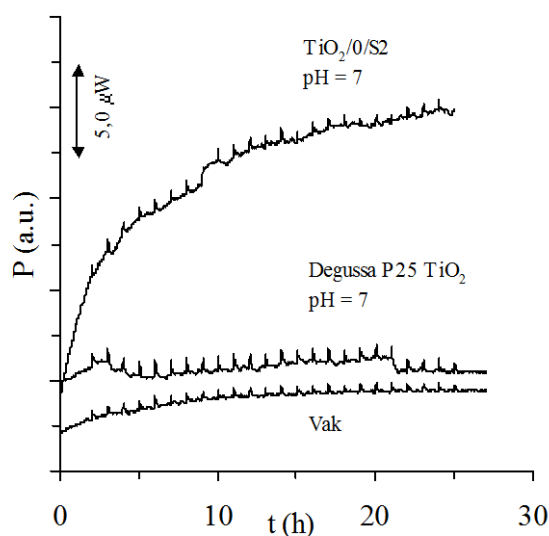
változás azonban azzal is együttjárt, hogy a direkt fotolízis mértéke növekedett, mert a belépő fény spektrális eloszlása némileg megváltozott, valószínűleg UVC fotonokban dúsult. A 24.ábrán láthatjuk a heterokoagulációs eljárással készített HA20, 33, 50-es mintákon meghatározott, 60 perc alatt elbomlott szalicilsav mennyiségeket. A tiszta montmorillonit (M3) jelenlétében elbomlott szalicilsav mennyisége megegyezett a direkt fotolízisben elbomló szalicilsav mennyiségével. Láthatjuk az ábrán, hogy a HA20-50 irányban a fajlagos felület növekedésével hasonlóan növekedett az elbomlott szalicilsav mennyisége. A TiO<sub>2</sub>/M3/HA50-es mintán nagyobb bomlásebességet tapasztaltam, mint a Degussa P25 titán-dioxidon. Figyelembe véve a direkt fotolízist és a titán-dioxid-tartalomra vonatkoztatva a bomlás egy óra alatt bekövetkezett mértékét 103,5, 108,1, 84,0 és 40,5 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> fajlagos bomlásebességeket állapítottam meg.



24.ábra A megvilágítás hatására, egy óra alatt elbomlott szalicilsav mennyisége (D : direkt fotolízis, M : Na-montmorillonit (M3), TiO<sub>2</sub>/M3/HA20, 33, 50, 50C-400/4, P25 : Degussa P25 TiO<sub>2</sub>)

A fajlagos bomlásebesség 33 m% titán-dioxid-tartalom mellett érte el a maximumot, ami valószínűleg azzal magyarázható, hogy ennél nagyobb titán-dioxid-tartalom mellett már csökkenni kezd a kemiszorpció számára hozzáférhető felület. Az adszorbeált szalicilsav mennyiség 60,8, 60,7 és 22,9 μmol g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> a TiO<sub>2</sub>/M3/HA33, TiO<sub>2</sub>/M3/HA50 és Degussa P25 titán-dioxidon. Megállapítottam azt is, hogy a TiO<sub>2</sub>/M3/HA50-es minta kalcinálásával a katalizátor fotokatalitikus aktivitása nem növekedett, hanem csökkent.

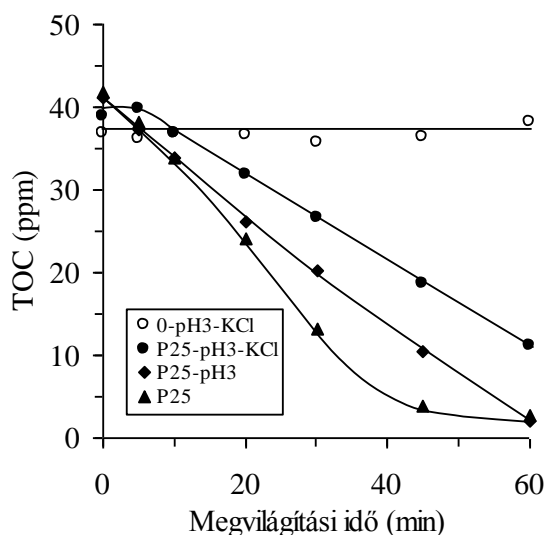
Fenol-oldatok esetében - a molekulák igen csekély adszorpciója miatt - mérhető adszorbeált mennyiséget megbízhatóan nem lehet meghatározni. Mikrokalorimetriás méréseimet három különböző pH-n végeztem el (pH = 4, 7, 9). A beállított pH-jú, 0,1 m/v%-os katalizátor szuszpenziókhöz  $25 \times 10 \mu\text{l}$  135 mM-os fenol oldatot adagoltam. A  $\text{TiO}_2/0/\text{S}2$  és Degussa P25 titán-dioxidon végzett mérések igen kicsi hőeffektusokat szolgáltattak, szignifikáns eltérést a párhuzamosan végzett vak titrálás eredményeitől csak pH = 7-es méréseknél tapasztaltam (25.ábra). A tapasztalt hőeffektusok +150-600  $\mu\text{J}$ /adagolás nagyságrendűek voltak, ugyanakkor a vak titrálásnál is ugyanilyen nagyságrendű hőeffektusokat mértem (+100-250  $\mu\text{J}$ /adagolás). A meghatározás hibáját is figyelembe véve ( $\pm 50 \mu\text{J}$ /csúcs) annyit állapíthattam meg, hogy a fenol legalább egy nagyságrenddel kisebb adszorpciós hőeffektust mutat, mint a szalicilsav (az első beadagolást követő hőeffektust figyelembe véve kb  $1,41 \text{ J } \mu\text{mol}^{-1} \text{ g}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  szalicilsavra, míg  $0,149 \text{ J } \mu\text{mol}^{-1} \text{ g}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  fenolra a mért hőeffektus, ha a beadagolt szubsztrát anyagmennyiségével számolunk).



25.ábra Fenol adszorpciós entalpogramja  $\text{TiO}_2/0/\text{S}2$  és Degussa P25  $\text{TiO}_2$  katalizátoron ( $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7$ )

A fenol esetében az adszorbeált mennyiség is sokkal kisebb és a felülethez való kötődés erőssége is, ez magyarázza a fenti tapasztalatokat. A pH = 4 és 9 esetekben nem tapasztaltunk a vak titrálástól kiértékelhetően eltérő hőeffektusokat. Az alacsonyabb pH-kon a titán-dioxid felület pozitívan töltött, míg a lúgos tartományban a felület negatív töltésekkel jellemezhető a felületi OH-csoportok pH-függő változó töltésállapota miatt. A negatív töltésű felületen (pH = 9) a fenolát-anionok adszorpciója nem kedvezményezett.

Fenol teljes mineralizációját követtük teljes szerves széntartalom (TOC) vizsgálatokkal. Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizátoron mértük a  $c_0 = 0,5$  mM fenol szuszpenzió széntartalmának változását a megvilágítási idő függvényében, 0,1 m/v% szuszpenziótöménységet alkalmazva. Az átalakítás során vett 5-5 ml-es mintákat krómkénsavval tisztított kémcsövekbe gyűjtöttem, melyeket analízis előtt kémcsőrázóval és ultrahangos kezeléssel homogenizáltam, így a szuszpenziók összes szerves széntartalma (TOC) közvetlenül meghatározható volt. Vizsgáltam a pH és az ionerősség hatását a fotokatalitikus bomlás sebességére. Az alkalmazott körülmények között a fenol direkt fotolízise nem vezet észlelhető teljes mineralizációhoz (26.ábra). Ugyanakkor természetes pH-n, elektrolit nélkül tapasztaltam a legnagyobb mineralizációs sebességet. A fenol mennyiségének 90 %-a oxidálódott szén-dioxidig és vízig 45 perc alatt.



26. ábra Fenol mineralizációja Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizátoron pH = 3, 10 mM KCl; pH = 3, 0 mM KCl; pH = 7 körülmények között ( $c_f = 0,5$  mM, 0,1 m/v%) és a katalizátor nélküli esetben pH = 3, 10 mM KCl háttérelktrolit mellett ( $c_f = 0,5$  mM)

A 3-as pH-t 1,0 M-os sósav-oldattal állítottam be. A reakciósebesség csökkent az előző esethez képest, amit részben a savval bevitt klorid-ionok gyökfogó hatása is előidézhett [87], másrészt oka lehetett - a mikrokalorimetriás eredmények ismeretében - a fenol adszorpciójának visszaszorulása. A 10 mM kálium-klorid koncentrációnál és pH = 3-nál tapasztaltam a legkisebb bomlássebességet. Ez részben annak tudható be, hogy az alkalmazott elektrolit a titán-dioxid részecskék aggregálódását idézi elő, amely az UV-fény számára gerjeszthető felület csökkenésével is jár.

A fenol esetében, a csekély adszorpció miatt, nem a felület nagysága lesz a leginkább hatással a fotokatalitikus bomlásebességre, inkább feltételezhető például az, hogy a gerjesztés során a titán-dioxidon keletkező gyökök mennyisége növekszik. A nem jól adszorbeálódó molekulák elsődlegesen a katalizátor részecskék felületének közelében lévő gyökökön keresztül oxidálódnak.

#### 5.5.1.2. A hidrotermális hőkezelés hatása a katalizátorok aktivitására

A következő kísérletsorozatban, úgynevezett „solarbox” fénykamrában ( $\lambda = 360$  nm) vizsgáltam a fenol bomlását különböző módon előkezelt, saját készítésű ( $\text{TiO}_2/0/\text{S3}$ ) katalizátoron. Az 5-5 ml 0,01 m/v%-os szuszpenziókat zárható, hengeres Pyrex-edényekbe helyeztem, melyeket a megvilágítás alatt mágneses keveréssel homogenizáltam. A meghatározott időpontokban a fénykamrából kivett mintákat szűrtem és folyadékkromatográfiásan analizáltam. Az alkalmazott kiindulási fenol-koncentráció itt is 0,5 mM volt, és itt nátrium-fluorid elektrolitot használtam háttérelktrolitnak ( $c_{\text{NaF}} = 0$  és 10 mM). A *Pelizzetti* és *mtsai* [80] által tapasztalt, fluorid-ionok felületmódosító hatásának köszönhető fotokatalitikus aktivitás növekedést reméltem elérni a szol-gél eljárással készített katalizátoraimon. A minták pH-ját a megvilágítás előtt közvetlenül  $3,60 \pm 0,01$  értékre állítottam 0,25 M-os hidrogén-fluorid-oldattal.

A 27.a, ábrán a 10 mM koncentrációjú fluorid-ionokat tartalmazó oldatban mért fenol-bomlásgörbéket mutatom be az eredeti S3, a 150 °C-on 15 óráig hidrotermálisan hőkezelt és 400 °C-on 4 óráig kalcinált mintáimon, valamint Degussa P25  $\text{TiO}_2$  katalizátoron fluorid-ionok jelenlétében és anélkül (telt és üres háromszög szimbólumok). A mért pontokra a 2.3.1. alfejezetben leírt módon, a 28-as egyenlet szerinti exponenciális illesztést alkalmaztam, mely illesztett függvényekből a  $k$  sebességi együttható meghatározható és abból

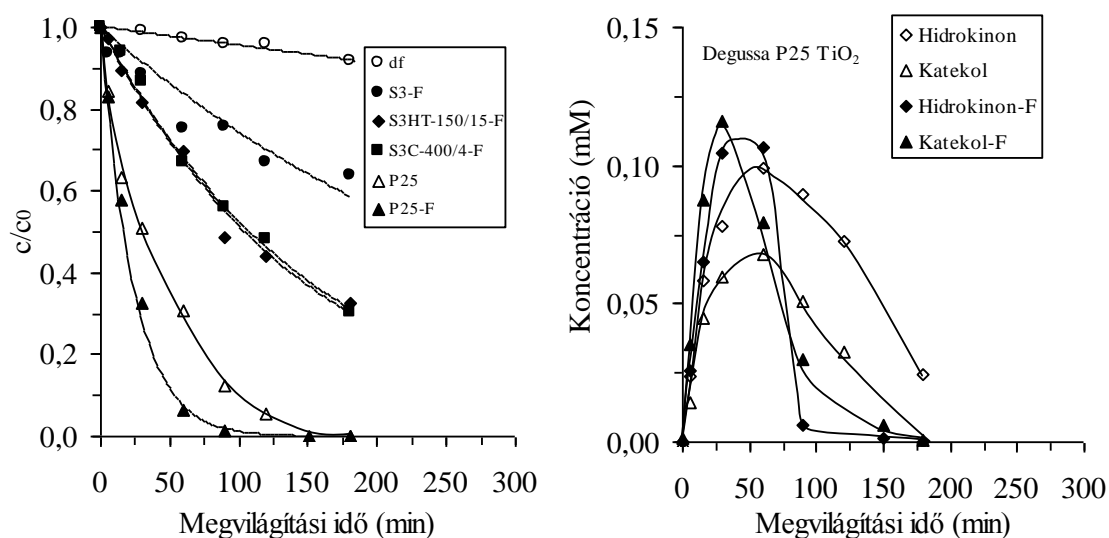
$$r_0 = k c_0 \quad (30)$$

a kezdeti reakciósebességeket ( $r_0$ ) számítottam.

A 27.a, ábrán bemutatott eredmények alapján is megállapíthatjuk, hogy ilyen körülmények között a katalitikus aktivitás a hőkezeléssel nőtt, a két bemutatott hőkezelt mintán közel azonos bomlásebességeket határoztam meg, jóllehet ezek még mindig számottevően kisebbek voltak, mint a Degussa P25 katalizátoron mért bomlásebesség. Méréseim szerint a fenolból dihidroxi származékok, úgymint hidrokinon és katekol



köztitermékek keletkeztek (valamint igen kis koncentrációban rezorcinol), mely komponensek tovább alakultak, amint azt a 27.b. ábra mutatja. A 10 mM NaF-ot tartalmazó rendszer esetében a mért köztitermék koncentrációk már 30-50 perc után csökkenni kezdtek. Mind a fenol, mind a köztitermékek oxidációja lassabb volt a fluoridmentes szuszpenzióban.



a,

b,

27. ábra a, Fenol bomlása solarbox-kísérletekben S3, S3HT-150/12, S3C-400/4 és Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizátorokon ( $c_f = 0,5$  mM, pH = 3,6; telt szimbólumok esetében 10 mM NaF-ot alkalmaztunk elektrolitként) és b, köztitermékek koncentráció-profilja Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizátoron (üres szimbólumok 0 mM NaF, telt szimbólumok 10 mM NaF)

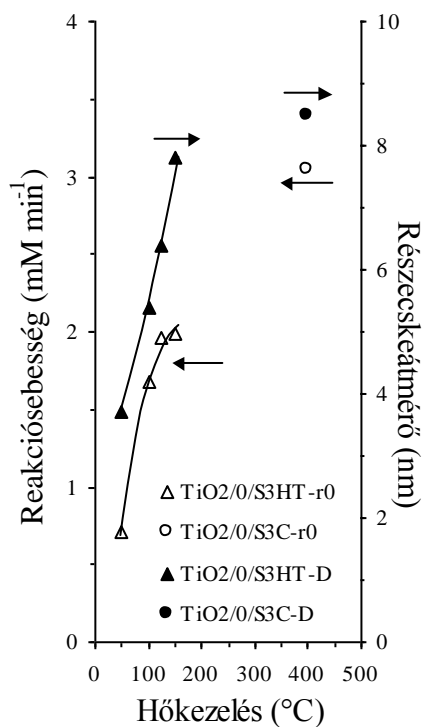
A legfontosabb jellemző paramétereket a 6. táblázatban gyűjtöttem össze. A meghatározott bomlásebesség adatok mellett a megjelenő három fő aromás köztitermék legfontosabb paraméterei is szerepelnek a hidrotermálisan hőkezelt és kalcinált S3 mintákra, fluorid-ionok jelenlétében. A 28.a. ábrán a meghatározott reakciósebesség és részecskeátmérő adatokat mutatom be a hőkezelés hőmérsékletének függvényében (0 mM NaF). Mint az az ábrán is látható, a magasabb kezelési hőmérséklet nagyobb titán-dioxid részecskéket eredményez, melyek jelenlétében a fenol bomlása kedvezményezett. A meghatározott kezdeti reakciósebesség adatok a részecskeátmérővel párhuzamosan növekedtek. A 28.b. ábrán pedig a részecskeátmérő függvényében ábrázoltam a fenol bomlásának kezdeti reakciósebességét fluorid nélkül és annak jelenlétében.

A  $D = 3,5-8,0$  nm részecskeátmérő tartományban minden esetben a fluoriddal módosított felületű titán-dioxidon mértem nagyobb bomlásebességet. A kalcinált TiO<sub>2</sub>/0/S3C-400/4 minta esetében nem tapasztaltam számottevő eltérést.

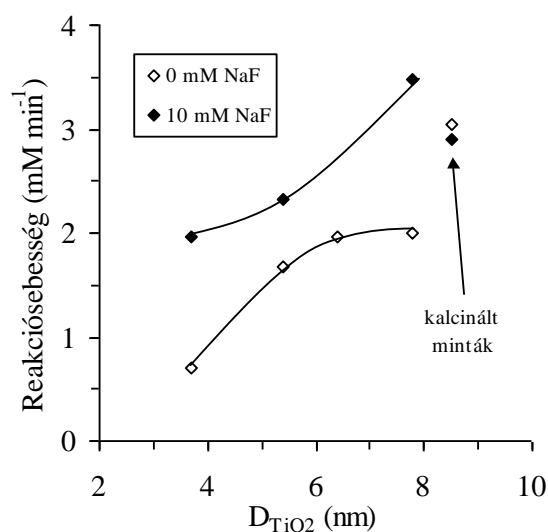
6.táblázat Különböző módon hőkezelt TiO<sub>2</sub>/0/S3 katalizátorokon meghatározott bomlásebesség értékek és a keletkező köztitermékek fontosabb jellemzői

Paraméterek	S3		S3HT-100		S3HT-150		S3C	
	0,01 m/v%, 0,01 M NaF		0,01 m/v%, 0,01 M NaF		0,01 m/v%, 0,01 M NaF		0,01 m/v%, 0,01 M NaF	
Fenol bomlásebessége (10 <sup>-5</sup> M min <sup>-1</sup> )	0,196		0,232		0,322		0,295	
Köztitermékek	C <sub>max</sub> (mM)	t <sub>irr</sub> (min)	C <sub>max</sub> (mM)	t <sub>irr</sub> (min)	C <sub>max</sub> (mM)	t <sub>irr</sub> (min)	C <sub>max</sub> (mM)	t <sub>irr</sub> (min)
Hidrokinon (H)	0,0308	180	0,0733	180	0,0586	180	0,0536	180
Rezorcinol (R)	0,0011	180	0,0006	180	0,0023	180	0,0015	180
Katekol (K)	0,0520	180	0,1027	180	0,1023	180	0,0835	180
H : R : K	1 : 0,04 : 1,69		1 : 0,01 : 1,40		1 : 0,04 : 1,75		1 : 0,03 : 1,56	

Degussa P25 TiO<sub>2</sub>-on a meghatározott kezdeti bomlásebesség  $r_{0,1} = 1,02 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$  (0 mM NaF), illetve  $r_{0,2} = 1,77 \times 10^{-5} \text{ M min}^{-1}$  (10 mM NaF).



a,



b,

28.ábra a, A fenolbomlás sebessége és a részecskeátmérő függése a TiO<sub>2</sub>/0/S3 katalizátor hőkezelési hőmérsékletétől; b, a reakciósebesség függése a katalizátor részecskeátmérőjétől (0 és 10 mM NaF alkalmazása esetén)

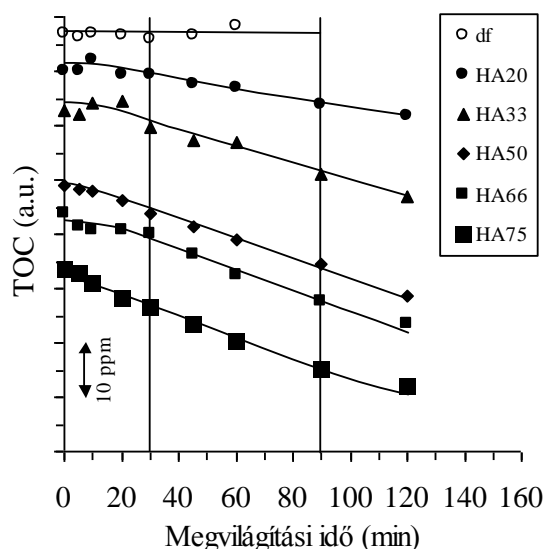
Megállapítottam tehát, hogy a nem jól adszorbeálódó fenol esetében a katalizátor kristályosság mértékének növelésével, mely egyben a részecskeméret növekedését és a fajlagos felület csökkenését jelenti, a fotokatalitikus aktivitás növelhető. A részecskeméret

növekedésével a félvezető részecskék tiltott sáv szélessége csökken, ezáltal egyre nagyobb hányad válik gerjeszthetővé a 360 nm-es megvilágítás alkalmazásakor.

Az így készített legjobb katalizátor (TiO<sub>2</sub>/0/S3HT-150/15) esetében meghatározott reakciósebesség is azonban csak körülbelül 20 %-a a Degussa P25 fotokatalizátoron meghatározott értéknek. Ennek egyik valószínű magyarázata az, hogy a híg szuszpenzióban igen jól eloszlott Degussa P25 TiO<sub>2</sub> részecskéi jobban képesek az UV-fényt abszorbeálni, mint az aggregációra hajlamos szol-gél eljárással készített 4-8 nm-es primer részecskeátmérőjű titán-dioxid (ez a szuszpenzió sokkal áttetszőbb volt).

### 5.5.1.3. A nanokompozitok titán-dioxid tartalmának hatása a katalitikus aktivitásra

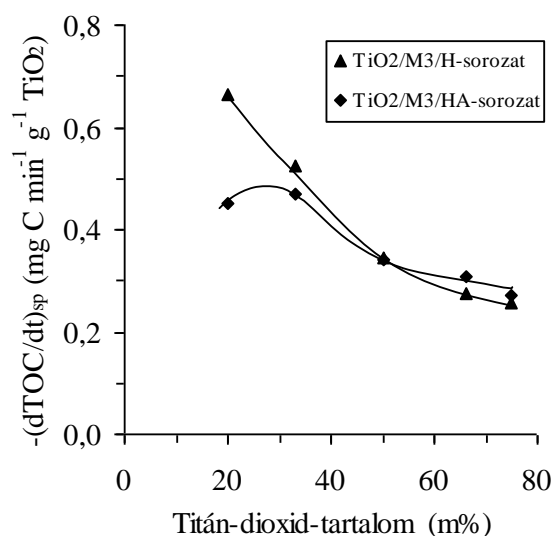
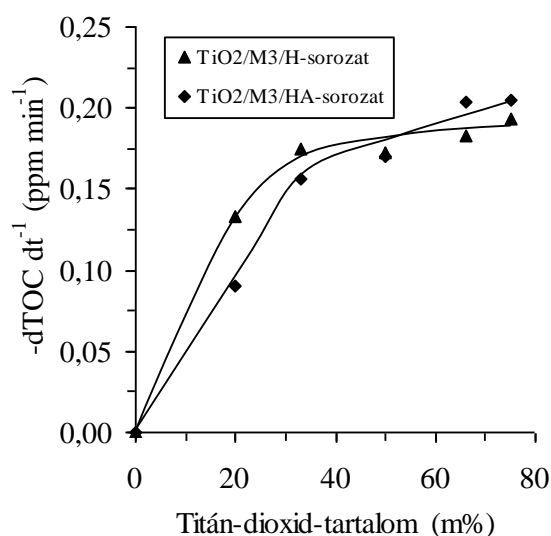
A fenol lebontását vizsgáltam azonos körülmények ( $c_0 = 0,5$  mM, pH =  $3,00 \pm 0,01$ , 10 mM KCl,  $25,0 \pm 0,1$  °C) között a 20, 33, 50, 66, 75 m% titán-dioxid-tartalmú TiO<sub>2</sub>/M3/H és TiO<sub>2</sub>/M3/HA nanokompozit katalizátorokon. A szuszpenzió töménysége 0,1 m/v% volt, az állandó oldott oxigén mennyiségét oxigén átbuborékolatásával biztosítottam a megvilágítás során. A meghatározott időpontoknál vett szuszpenzió mintákat a korábban ismertetett módon homogenizáltam, majd szerves széntartalmukat közvetlenül meghatároztam. A 29.ábrán bemutatott bomlásgörbék a TiO<sub>2</sub>/M3/HA-sorozat katalizátoraival készültek. A mért görbéket egymáshoz képest eltoltam a TOC-tengely irányában a jobb összehasonlíthatóság kedvéért.



29.ábra Fenol mért mineralizációja különböző titán-dioxid-tartalmú nanokompozit katalizátorokon (df: direkt fotolízis)

Katalizátormentes rendszerben a széntartalom a mérés bizonytalanságán belül nem csökkent. A legtöbb katalizátor esetében a kezdeti 0-20 perces megvilágítási szakaszban a bomlásgörbék mintha egy indukciós szakasszal rendelkeznének, ami azzal magyarázható, hogy a fenolból kezdetben nem rögtön szén-dioxid, hanem széntartalmú köztitermékek keletkeznek. Nyilvánvalóan ezek bomlásával egy stacionárius állapot áll be, ami állandó széntartalom-csökkenéssel jellemezhető. A mineralizációs sebesség meghatározásakor azt feltételeztem, hogy a 30-90 perc megvilágítási időpontok közötti lineáris bomlásgörbe szakasz meredeksége ( $-d\text{TOC}/dt$ ) jellemző leginkább a katalizátorok aktivitására.

A 30.a, ábrán a katalizátorok titán-dioxid-tartalmának függvényében ábrázoltam a mineralizációs sebességeket. Látható, hogy a legnagyobb mineralizációs sebesség értékeket ( $0,18-0,21 \text{ ppm min}^{-1}$ ) a 66 és 75 m% titán-dioxid-tartalmú mintákon mértem. A görbék hasonló alakúak, mint a fajlagos-felület -  $\text{TiO}_2$ -tartalom görbék (5.3.1. alfejezet 16.b, ábra), a H- és a HA-sorozat között a fenol lebontása szempontjából szignifikáns eltérést nem tapasztaltam.

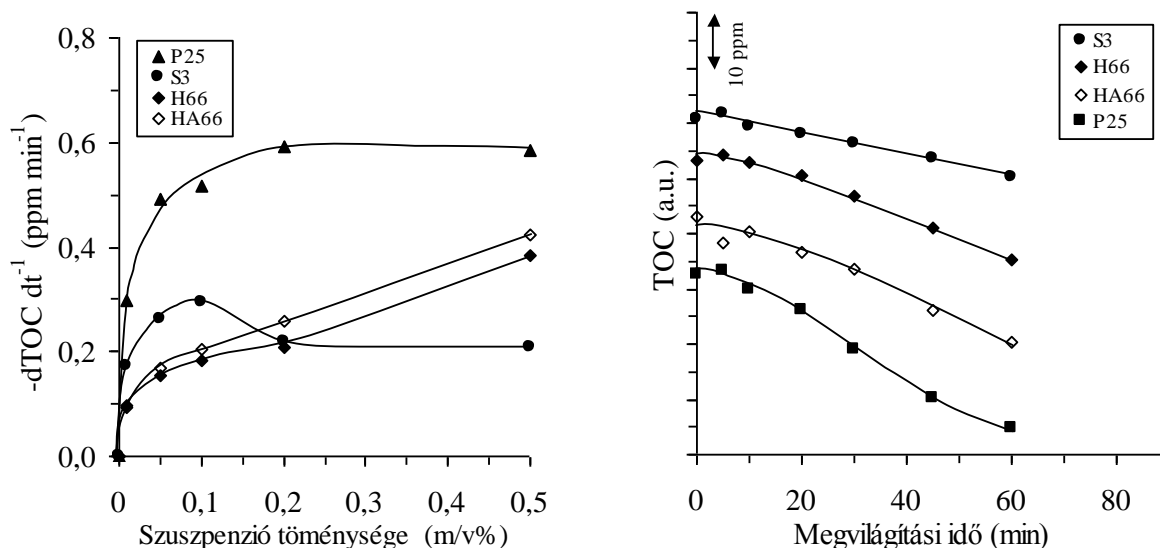


a, b,  
30.ábra a, Fenol mineralizációs sebessége különböző titán-dioxid-tartalmú nanokompozit katalizátorokon (H- és HA-sorozat); b, fajlagosított mineralizációs sebességek az alkalmazott nanokompozitok titán-dioxid-tartalmának függvényében

A katalizátorokkal bevitt titán-dioxid-tartalomra vonatkoztatott, ún. fajlagosított mineralizációs sebesség adatokat ( $\text{mg C min}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ TiO}_2$ ) mutatja a 30.b, ábra. A katalitikusan aktív titán-dioxid felület 20-33 m% titán-dioxid-tartalom mellett a leghozzáférhetőbb, mivel bizonyára ezeken az anyagokon képes a legnagyobb hatékonysággal abszorbeálódni az ultrabolya fény.

#### 5.5.1.4. A nanokompozit szuszpenziók töménységének hatása a katalitikus aktivitásra

Célom volt a reakciókörülmények optimalizálásával a fenol mineralizációjának sebességét növelni. A rendelkezésre álló H- és HA-sorozat katalizátorait 0, 0,05, 0,10, 0,20 és 0,50 m/v% szuszpenziótöménység mellett alkalmaztam. Természetesen kipróbáltam ugyanilyen körülmények között a Degussa P25 titán-dioxidot is. Mint az a 31.a, ábrán látható 0,20 m/v% Degussa P25 titán-dioxid-tartalom mellett volt maximális ( $0,594 \text{ ppm min}^{-1}$ ) a bomlásebesség, ami már inkább csak csökkent ( $0,584 \text{ ppm min}^{-1}$ ) a szuszpenzió további töményítésével. Ennek a bomlásebesség csökkenésnek valószínűleg az az oka, hogy a fényszórási és árnyékolási effektusok miatt az ultraibolya fény hasznosítása csökken.



a,

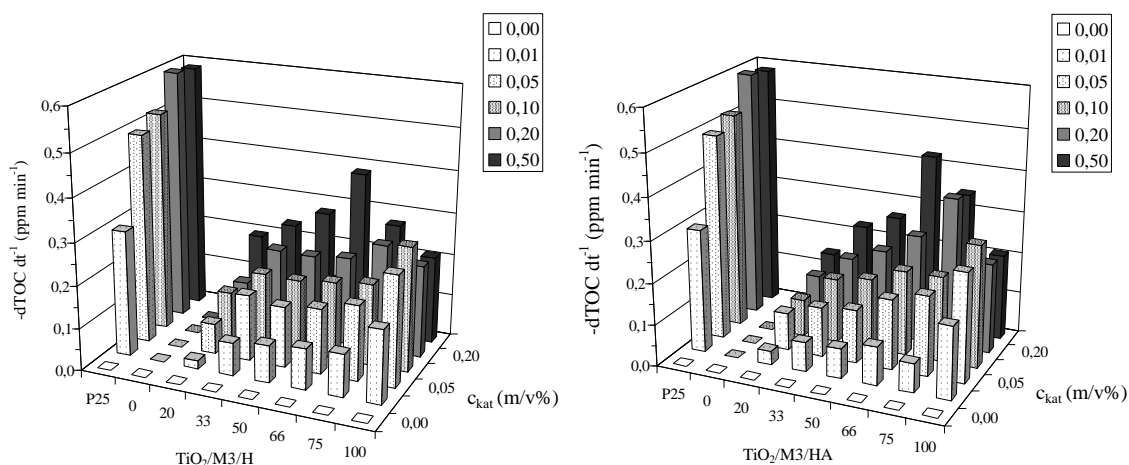
b,

31.ábra a, Fenol mineralizációs sebességének függése a katalizátor szuszpenzió töménységétől; b, fenol bomlástörvényei  $\text{TiO}_2/0/\text{S3}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{H66}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{M3}/\text{HA66}$  és Degussa P25  $\text{TiO}_2$  katalizátorokon ( $c_{\text{fenol}} = 0,5 \text{ mM}$ ,  $10 \text{ mM KCl}$ ,  $\text{pH} = 3,0$ ;  $0,50 \text{ m/v\%}$ )

A szol-gél eljárással készített  $\text{TiO}_2/0/\text{S3}$  katalizátoron ez a kedvezőtlen változás már  $0,10 \text{ m/v\%}$  felett jelentkezett. Az ábrán látható, hogy a  $66 \text{ m\%}$  titán-dioxid-tartalmú minták esetében a reakciósebesség monoton növekedett. A  $0,50 \text{ m/v\%}$  szuszpenziótöménység mellett meghatározott bomlástörvényeket mutatja be az ábra b, része.

A 32.ábrán oszlopdiagramokkal ábrázoltam a különböző katalizátorok hatékonyságát. Az ábra jól szemlélteti, hogy a legnagyobb mineralizációs sebességeket  $0,50 \text{ m/v\%}$  szuszpenziótöménység mellett a  $66 \text{ m\%}$  titán-dioxid-tartalmú mintákra kaptam, a

TiO<sub>2</sub>/M3/H66 esetében ez 0,383 ppm min<sup>-1</sup>, míg a TiO<sub>2</sub>/M3/HA66 mintánál 0,424 ppm min<sup>-1</sup> volt. Ezek a sebességi maximumok az azonos körülmények között Degussa P25 titán-dioxidon meghatározott mineralizációs sebességnek 66 és 73 %-át adják.

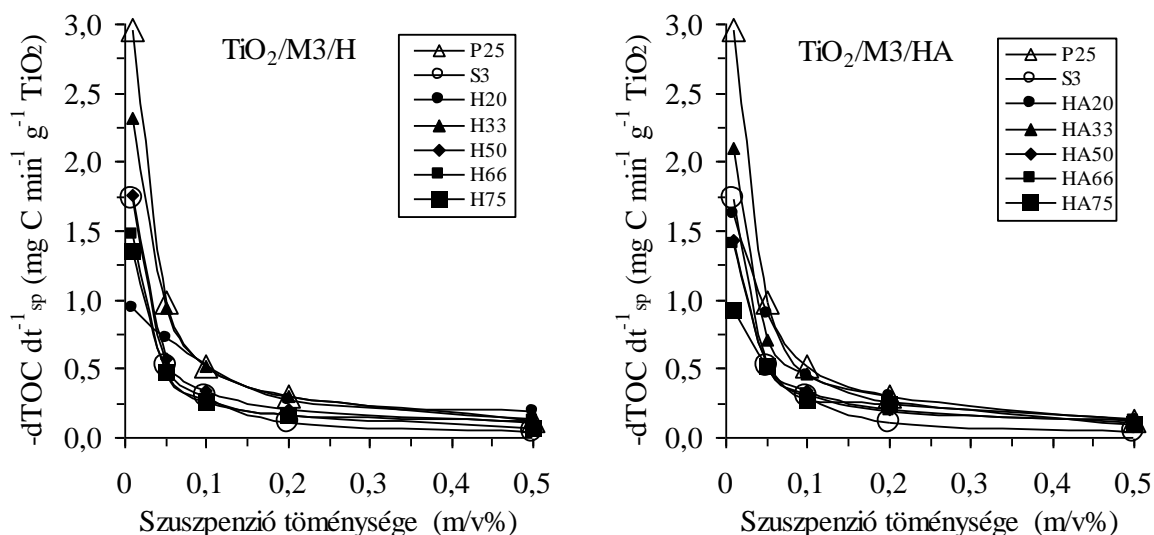


a,

b,

32.ábra a, Fenol mineralizációs sebességének függése az alkalmazott katalizátor szuszpenziójának minőségétől és mennyiségétől a, TiO<sub>2</sub>/M3/H-sorozat és b, TiO<sub>2</sub>/M3/HA-sorozat katalizátoraira ( $c_{fenol} = 0,5$  mM, 10 mM KCl, pH = 3,0)

Az előző alfejezetben ismertetett, titán-dioxid-tartalomra vonatkoztatott mineralizációs sebességet mutatom be a 33.ábrán.



a,

b,

33.ábra a, A széntartalom csökkenés fajlagosított sebessége a megvilágított TiO<sub>2</sub>/M3/H és b, TiO<sub>2</sub>/M3/HA nanokompozitok szuszpenzióiban ( $c_{fenol} = 0,5$  mM, 10 mM KCl, pH = 3,0)

Az így számított fajlagos aktivitások a legkisebb szuszpenziótöménység (0,01 m/v%) mellett voltak a legnagyobbak. Minden szuszpenziótöménység mellett a nanokompozitokon meghatározott fajlagos mineralizációs sebesség értékek a Degussa P25 titán-dioxidon és az S3 titán-dioxidon meghatározott sebesség értékek közé esnek.

Mindez azt mutatja, hogy a nanokompozitokban rögzített titán-dioxid részecskék a heterogén fotokatalízis számára jobban hozzáférhető formában vannak jelen, mint az aggregációra hajlamos szol-gél eljárással készített hordozómentes katalizátoron.

### 5.5.2. Hidrofób katalizátor-adszorbens rendszerek

#### 5.5.2.1. Az alkalmazott rendszerek összeállítása

Összhangban mások eredményeivel, mint ahogy azt az 5.5.1.1. alfejezetben bemutattam, a szalicilsav fotokatalitikus bomlása szempontjából a titán-dioxidon bekövetkező adszorpció alapvetően fontos. A titán-dioxidon gyengén kötődő vegyületek - félvezetőhöz közeli - inert felületen bekövetkező adszorpciójának más okokból lehet gyakorlati jelentősége egy kombinált eljárásban. A vizsgálataim következő szakaszában olyan összetett rendszerek vizsgálatát tűztem ki célul, amelyek egyidejűleg tartalmazzák az aktív titán-dioxid fotokatalizátort és a lebontandó vegyületek megkötésére képes adszorbenst is. A víztisztítási technológiák egy jelentős részében ugyanis a mérgező szerves komponenseket adszorbensek alkalmazásával távolítják el. Az adszorbensek regenerálása azonban sok esetben nem lehetséges, az összegyűjtött mérgező vegyületek megsemmisítésére égetést kell alkalmazni. Az ötlet eredetisége abban van, hogy az adszorbenst a rávitt fotokatalizátor segítségével regenerálhatjuk.

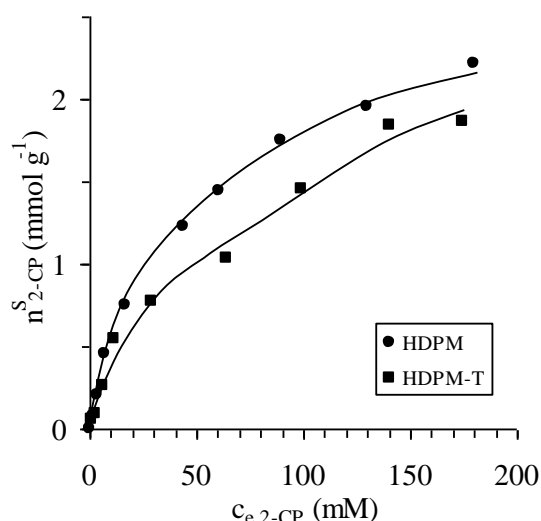
Az organofilizált agyagásványok a víztisztítási technológiákban adszorbensekként is alkalmazhatók [120-122]. Kísérleteinkben célul tűztük ki a hexadecil-piridinium-kationokkal ioncserélt montmorillonit (HDPM) alkalmazását a fotokatalitikusan aktív titán-dioxiddal.

Kísérleteinkben különböző rendszereken vizsgáltuk a 2-klór-fenol (továbbiakban 2-CP) bomlását:

- i., katalizátor mentes rendszerben a 2-CP direkt fotolízisét;
- ii., Degussa P25 titán-dioxidon a 2-CP tiszta heterogén fotokatalitikus bomlását ( $c_{\text{TiO}_2} = 0,1 \text{ m/v\%}$ );
- iii., Degussa P25  $\text{TiO}_2$  és HDP-montmorillonit fizikai keverékén (5 : 1 tömegarányú keverék,  $c_{\text{TiO}_2} = 0,1 \text{ m/v\%}$ ,  $c_{\text{HDPM}} = 0,5 \text{ m/v\%}$ ) az adszorbeálódott 2-CP bomlását;

iv., az 5.4. alfejezetben ismertetett módon előállított HDPM-T hidrofób nanokompoziton (17 m% titán-dioxid-tartalom, ami megfelel 5 : 1 adszorbens-fotokatalizátor tömegarányának,  $c_{\text{HDPM-T}} = 0,6 \text{ m/v\%}$ ) és v., heterokoagulációs eljárással (S3 dializált pH = 4 szorból) előállított titán-dioxiddal pillérezett montmorillonit (TPM, 17 m%  $\text{TiO}_2$ ) nanokompoziton a 2-CP heterogén fotokatalitikus bomlását vizsgáltuk.

A 34.ábrán mutatom be a 2-CP adszorpciós izotermáit HDPM-montmorilloniton és HDPM-T hidrofób nanokompoziton (25,0 °C). Figyelembe véve a HDPM-T minta 17 m% titán-dioxid-tartalmát, amely oxid nem képes nagyobb mennyiségben adszorbeálni a 2-CP molekulákat, az adszorpciós izotermák azonos lefutásúak (mindkét esetben  $n_{\text{max}}^{\text{S}} = 2,2 \text{ mmol/g HDPM}$ ).

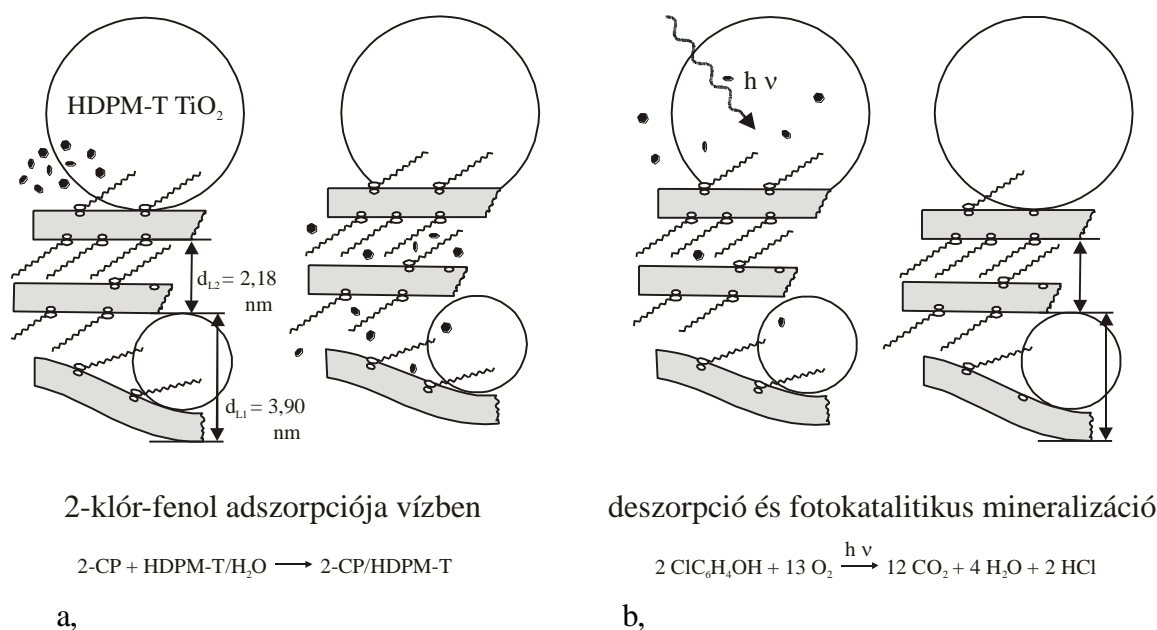


34.ábra 2-klór-fenol adszorpciós izotermái 25,0 °C-on, hexadecil-piridiniummal organofilizált montmorilloniton (HDPM) és az abból preadszorpciós eljárással készített és hidrotermálisan kristályosított organofil nanokompoziton (HDPM-T, 17 m%  $\text{TiO}_2$ -tartalommal)

Mindebből arra lehet következtetni, hogy a preadszorpciós eljárás nem változtatta meg az adszorbens adszorpciós tulajdonságait. Az általunk javasolt kombinált eljárás elvét szemlélteti a 35.ábra. Az adszorbens-fotokatalizátor rendszert a mérgező komponenst tartalmazó szennyvízben diszpergáljuk, amely szuszpenzióban az adszorbens felületén a 2-CP jelentősen feldúsítható (35.a, ábra). Az adszorbens-fotokatalizátor rendszer egyszerű fizikai módszerekkel eltávolítható a tisztított víztől, mint ahogy az a hagyományos víztisztítási technológiákban szokásos. Az eltávolítandó szennyezőket megkötő adszorbens a



fotoreaktorba átvihető, ahol vízbe rediszpergálás után (nagyobb szuszpenziótöménység mellett) ultraibolya megvilágítással a deszorbeálódó 2-CP molekulák fotokatalitikusan lebonthatóak (35.b, ábra). A reakcióegyenlet szerinti kémiai átalakulás végterméke széndioxid, víz és hidrogén-klorid. Ennek megfelelően az átalakulás tehát követhető a 2-CP molekulák egyensúlyi koncentrációjának folyadékromatográfiás követésével, a kloridionok-koncentrációjának mikrocoulobmetriás mérésével és a szuszpenzió széntartalmának TOC mérésével. A visszamaradt adszorbens-fotokatalizátor rendszer ideális esetben újrahasznosítható.



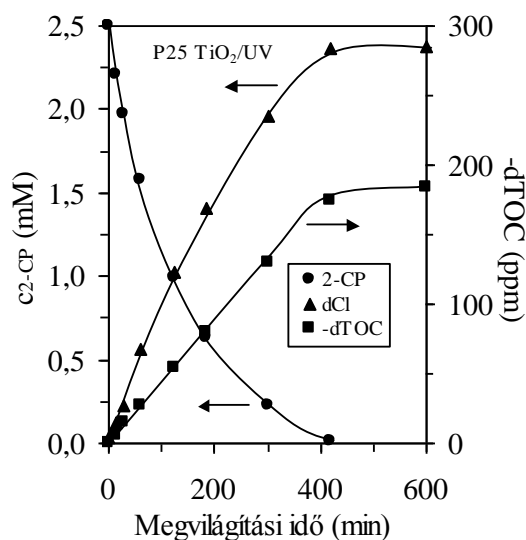
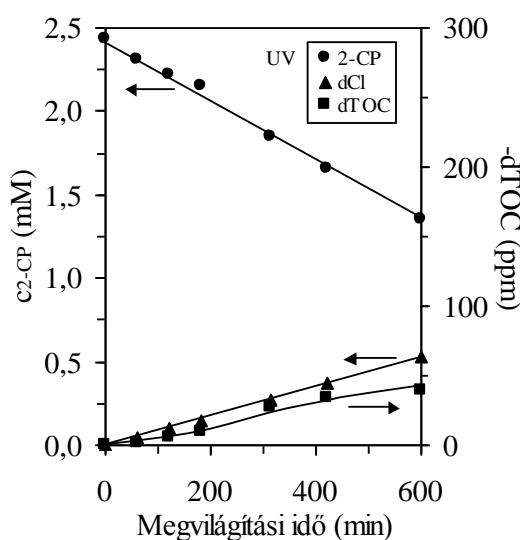
35.ábra A toxikus modellvegyület (2-klór-fenol) lebontásának egyszerűsített vázlata hidrofób HDPM-T nanokompozit jelenlétében. Az eltávolítandó vegyület adszorpcióval összegyűjthető (a,) és a fotoreaktorban ultraibolya megvilágítás mellett a fokozatosan deszorbeálódó komponens ártalmatlanítható (b,)

Vizsgálataink arra irányultak, hogy a 2-klór-fenol milyen körülmények között oxidálható a leghatékonyabban úgy, hogy a visszanyert adszorbens jelentősebben ne sérüljön, azaz egyéb regenerálás nélkül újrahasznosítható legyen. Vizsgált rendszereinkben a kiindulási 2-CP koncentráció 2,5 mM volt. Az állandó oldott oxigén koncentrációt levegőáram átbuborékolatásával biztosítottuk ( $c_{\text{O}_2} = 0,25 \text{ mM}$ ,  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 5.5.2.2. Fotodegradáció titán-dioxidon és HDP-montmorillonit/titán-dioxid keveréken

A kísérleteink első szakaszában a 2-CP oldat direkt fotolízisét vizsgáltuk a 4.2.12. alfejezetben bemutatott merülőlámpás fotoreaktorban. A 36.a, ábrán bemutatott

eredményeinkből látható, hogy a 2-CP molekulák koncentráció-csökkenése az időben lineáris. Ez részben a molekulák kémiai átalakulásával, részben a levegőáram okozta kisodródási jelenséggel magyarázható. Az illékony 2-CP molekulák levegővel történő kisodródását egy megvilágítás nélküli kísérletben ellenőriztük, mely koncentráció-csökkenés a 10 óra alatt a kiindulási érték 18 %-a volt. A direkt fotolízis mintegy 45 %-kal csökkentette a 2-CP koncentrációját az oldatban 10 óra alatt. Fontos megjegyezni, hogy a kémiailag elbomlott 2-CP mennyiségére jellemző a klorid-koncentráció 0,53 mM-os növekedése (21 %), míg a széntartalom-csökkenés csak 39 ppm volt, ami a kisodródott 2-CP mennyiségnek felel meg. A direkt fotolízis tehát nem vezet a 2-CP molekulák teljes mineralizációjához.



a,

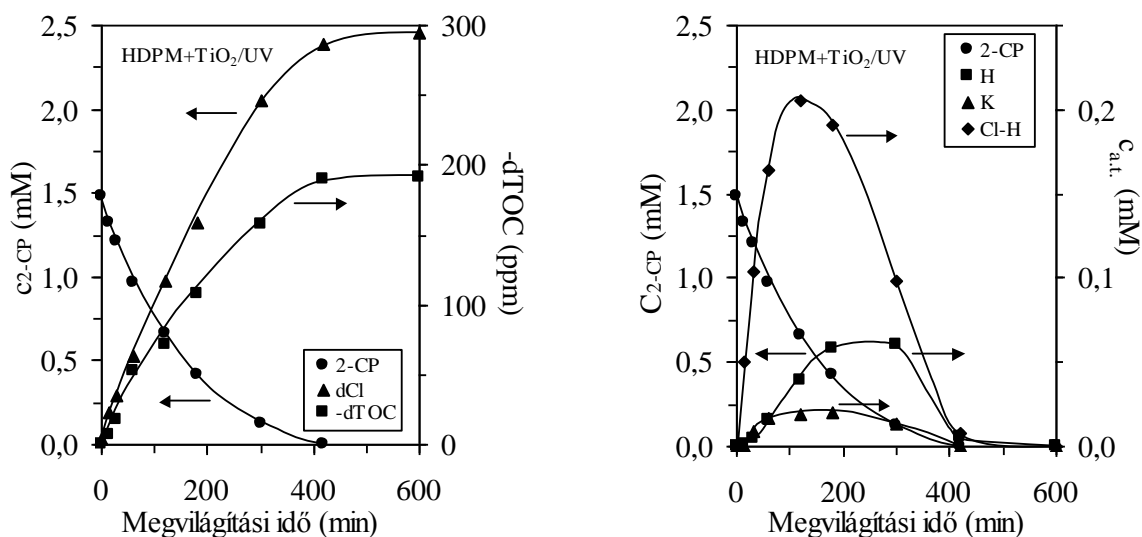
b,

36.ábra 2-klór-fenol bomlása, klorid-ionok fejlődése és a széntartalom (TOC) csökkenése a, UV-fénnyel megvilágított 2-klór-fenol oldatban és b, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> szuszpenzióban (c<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 1,0 g dm<sup>-3</sup>, c<sub>2-CP</sub> = 2,5 mM)

A Degussa P25 titán-dioxid fotokatalizátor alkalmazásával azonban már 420 perc után a 2-klór-fenol eltűnik a szuszpenzióból, ezzel egyidőben a kloridion-koncentráció növekedése 2,38 mM (a gyors átalakulás miatt a kisodródás mértéke sokkal kevésbé jelentős) és a széntartalom-csökkenés (-dTOC) pedig 184 ppm (36. b, ábra).

A következő kísérletsorozatban a HDP-montmorillonit felületén előzetesen adszorbeált 2-CP-t vittük a fotoreaktorba. Az adszorpciós körülmények megfelelő megválasztásával a körülbelül 0,5 mmol 2-CP/g HDPM tartalmú adszorbenshez kevertünk 5 : 1 tömegarányban Degussa P25 titán-dioxidot, amit azután 0,6 m/v%-os töménységben vízben

diszpergáltunk. A fotoreaktorba töltött összetett szuszpenzióban tehát 0,5 m/v%-ban volt jelen az adszorbens az adszorbeált 2-CP molekulákkal és 0,1 m/v%-ban pedig a titán-dioxid. A rediszpergálás után azonnal megindul az egyensúly beállása a vizes közegben, azaz a 2-klór-fenol deszorbeálódott. Az egyensúly beálltával a kiindulási, egyensúlyi oldott 2-CP koncentráció 1,48 mM volt, a 2-CP jelentős mennyisége még az adszorbensen maradt. A 10 órás megvilágítás alatt bekövetkező változásokat szemlélteti a 37.a, ábra. Igen figyelemreméltó, hogy az előzőekkel azonos mennyiségű 2-CP eltűnése az oldatból ebben az esetben is közel 7 órát vett igénybe, hasonlóan a HDPM-et nem tartalmazó fotokatalitikus bomláshoz. Fontos megjegyeznünk azt is, hogy a mineralizációs végtermékekre jellemző paraméterek is teljesen analóg módon változtak a csak Degussa P25 titán-dioxidot tartalmazó rendszerrel ( $dCl = 2,46 \text{ mM}$ ,  $-dTOC = 190 \text{ ppm}$ ).



a,

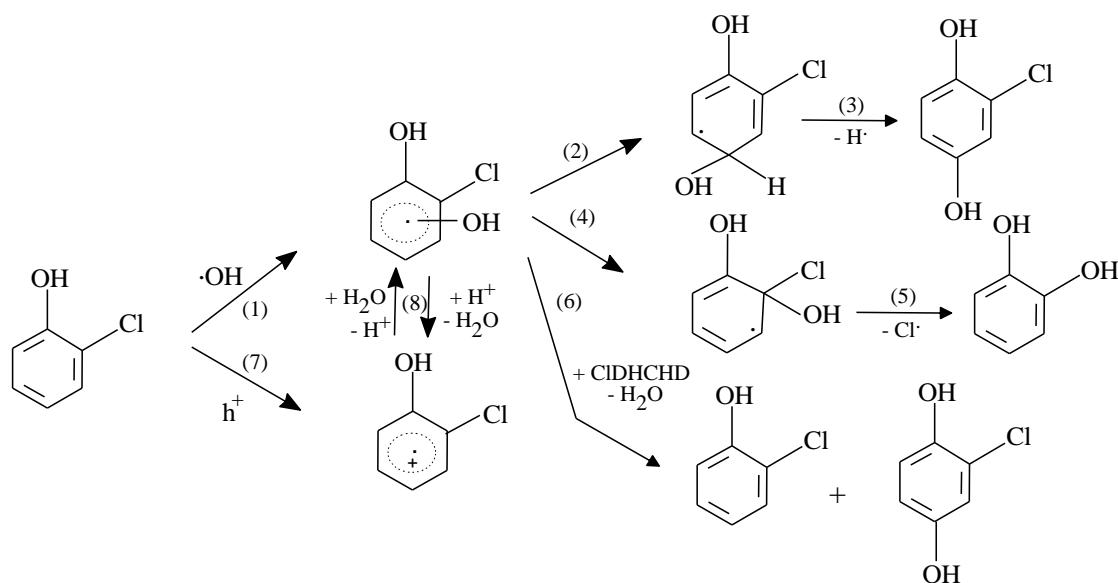
b,

37.ábra a, 2-klór-fenol bomlása, klorid-ionok keletkezése és a széntartalom csökkenése UV-fénnyel megvilágított 2-CP/HDPM+TiO<sub>2</sub> összetett szuszpenzióban ( $c_{2-CP} = 2,5 \text{ mM}$ ); b, a mineralizáció során keletkező aromás közttermékek koncentráció-változása a megvilágítási idő alatt (H : hidrokinon, K : katekol, Cl-H : klór-hidrokinon)

Lényeges továbbá leszögezni azt is, hogy a HDP-montmorillonitot tartalmazó szuszpenzió széntartalma is csak 190 ppm-mel csökkent, ami megfelel a 2-CP teljes mineralizációjának. Ez arra enged következtetni, hogy az organofilizáló kationok a fotooxidációs folyamatban nem szenvedtek számottevő bomlást. Ezt az adszorbens szerkezetének további vizsgálatával is igazoltam.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a fotokatalitikus bomlást a deszorpciós lépés nem lassította és hogy a 0,5 m/v%-ban jelenlevő adszorbens számottevően (pl. árnyékoló hatással) nem akadályozta a mineralizációt.

A megvilágítási idő alatt analizált legfőbb köztitermékek (hidrokinon, katekol, klór-hidrokinon) koncentráció-változását mutatja be a 37.b, ábra. A mérések alapján megállapítható, hogy 420 perc után a keletkezett köztitermékek is teljesen eltűntek a diszperzióból. A 2-CP egy lehetséges, egyszerűsített bomlásmechanizmusát mutatja be a 38.ábra.

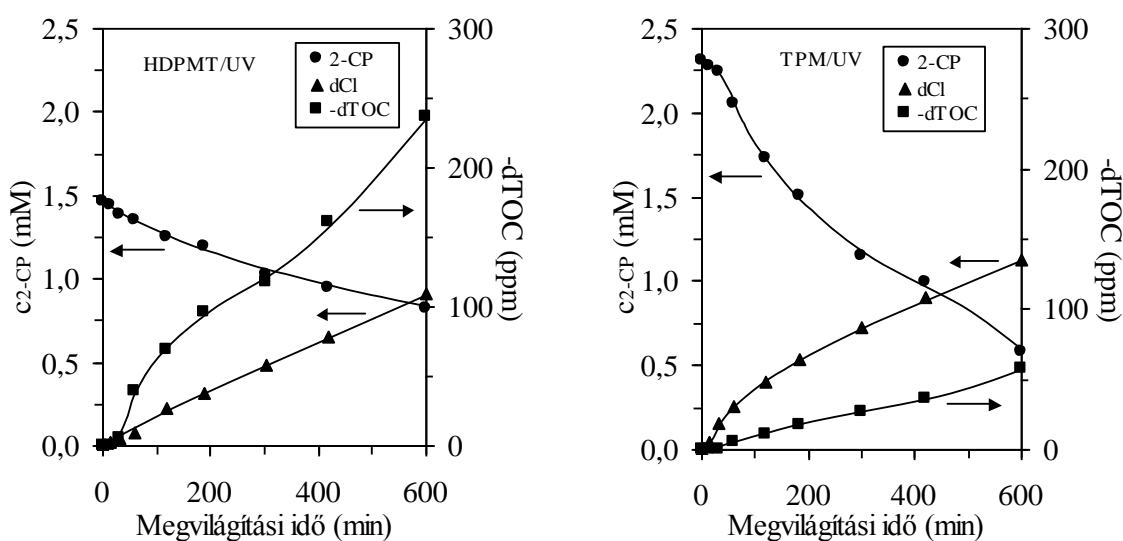


38.ábra A 2-klór-fenol bomlásának egy lehetséges, egyszerűsített mechanizmusa

### 5.5.2.3. Hidrofil és hidrofób katalizátor-adszorbens rendszerek összehasonlítása

További vizsgálatainkban arra kerestünk választ, hogy a kedvező eredményekkel kecsegtető HDPM és Degussa P25 titán-dioxid fizikai keverék rendszer tulajdonságai javíthatóak-e oly módon, ha az adszorbens és fotokatalizátor „intimebb” közelségét biztosítjuk egy nanokompozit formájában (HDPM-T), illetve, hogy a hidrofób kompoziton tapasztalt bomlási jellemzők javíthatóak-e hidrofil (TPM) nanokompozit alkalmazásával. Mindkét nanokompozit esetében azt a technikai egyszerűsítést alkalmaztuk, hogy a nanokompozitokat 2,5 mM 2-CP oldatban diszpergáltuk a szükséges töménységben (0,6 m/v%). Az adszorpciós egyensúly beállása után kezdtük meg a szuszpenziók megvilágítását. Mint az a 39.a, ábrán is látszik, a kiindulási, oldott 2-CP koncentráció itt is körülbelül 1,5 mM volt, mint a HDPM+TiO<sub>2</sub> fizikai keverék esetében. Látható azonban, hogy itt az egyensúlyi 2-

CP koncentráció csak 0,83 mM-ig csökkent ( $\Delta c_{2-CP} = 0,63$  mM). A 10 óra alatt mintegy 0,92 mM klorid-ion koncentráció emelkedést tapasztaltunk, ami azt jelenti, hogy a 2-CP molekuláknak csak mintegy 37 %-a alakulhatott át kloriddá (elvileg nemcsak a teljes mineralizációban keletkezhet klorid, ld. a reakciósémát a 38.ábrán). Figyelemre méltó azonban, hogy a teljes szerves széntartalom a szuszpenzióban körülbelül 236 ppm-mel csökkent. Ez a nagymértékű széntartalom csökkenés, a visszamaradt 2-CP-vel együtt azt jelenti, hogy a fotokatalízis során a HDPM-T adszorbens-fotokatalizátor rendszer organofilizáló hexadexil-piridinium kationjai is részben szén-dioxidig oxidálódtak.



a, b,  
39.ábra 2-klór-fenol bomlása, klorid-ionok fejlődése és a széntartalom csökkenése a, UV-fénnyel megvilágított HDPM-T szuszpenzióban és b, TPM szuszpenzióban ( $c_{HDPM-T} = c_{TPM} = 0,6$  m/v%,  $c_{2-CP} = 2,5$  mM)

A TPM (titán-dioxiddal pillérezett montmorillonit) hidrofil kompoziton a 2-CP sokkal kisebb mértékben képes adszorbeálódni ( $c_{0,2-CP} = 2,31$  mM), mint a hidrofób montmorilloniton. Az egyensúlyi koncentrációban bekövetkező változás tehát gyakorlatilag közvetlenül mutatja az elbomlott mennyiséget, ami ebben az esetben 1,73 mM (70 %) volt (39.b, ábra). A megvilágítás alatt a szuszpenzió fokozatosan bebarnult, ami különböző folyadékromatográfián nem azonosított, színes köztitermék jelenlétére utal. Abból, hogy a klorid-koncentráció növekedése csak 1,13 mM volt, arra lehet következtetni, hogy ezen köztitermék molekulák jelentős része klórtartalmú vegyület. A teljes mineralizáció a széntartalom vizsgálatok alapján is csak részlegesnek mutatkozott, mert az 57 ppm változás csak alig nagyobb annál, amit a direkt fotolízis során mértünk.

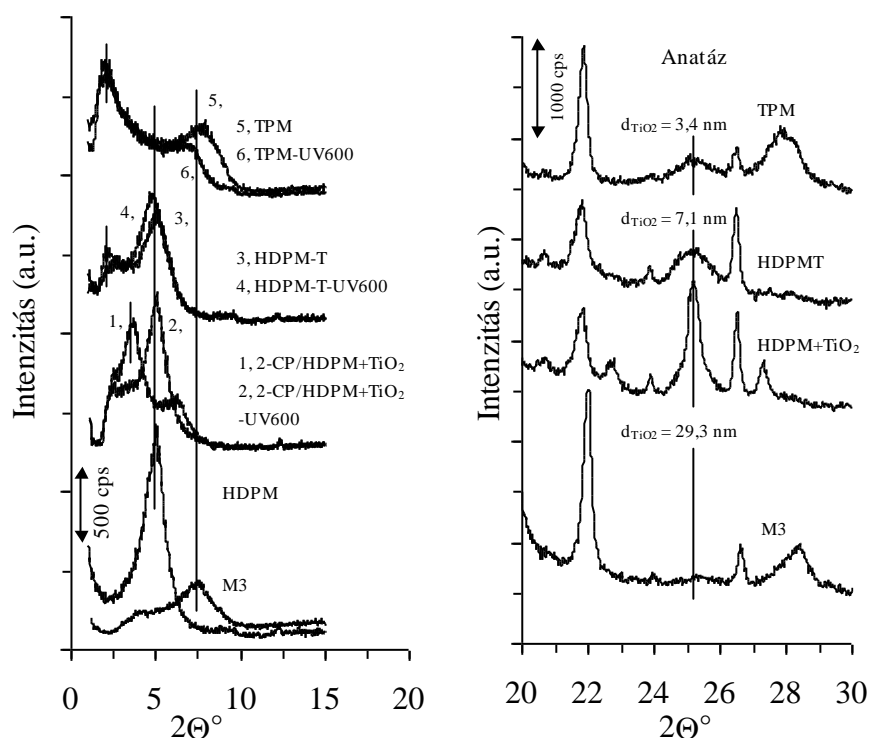
A felhasználás előtti és utáni légszáraz kompozitok röntgendiffrakciós vizsgálatait is elvégeztem. A 40.a, ábrán látható, hogy a HDPM montmorillonit réteges szerkezetére jellemző reflexió ( $d_L = 1,75$  nm) pozíciója megváltozik, a 2-CP adszorpciójával a lemezek eltávolodása, duzzadása következik be ( $d_L = 2,46$  nm) a 2-CP-HDPM+TiO<sub>2</sub> rendszerben (1.). Láthatjuk azt is, hogy a 600 perc megvilágítás után visszanyert adszorbens-fotokatalizátor keverék röntgendiffraktogramja megfelel az eredeti HDP-montmorillonit diffraktogramjának (2.). A felhasználás előtti (3.) és utáni (4.) HDPM-T minta röntgendiffraktogramjai nagyon hasonlóak, talán csak abban különböznek, hogy a visszamaradt (nem elbomlott) 2-CP molekuláknak köszönhetően a szerkezet kismértékben duzzadt. A  $2,1-2,4^\circ$  ( $2\Theta$ ) szögnél mért reflexió az interkalálódott titán-dioxid nanorészecskék jelenlétét mutatja, a reflexió pozíciójából ( $d_L = 3,9$  nm) a számított titán-dioxid pillérméret körülbelül 3 nm.

A TPM hidrofil nanokompozit esetében az észlelt intenzív reflexió jóval kisebb szögnél található, mint az eredeti M3 montmorillonit reflexiója ( $7,54^\circ$  ( $2\Theta$ ),  $d_L = 1,19$  nm), ami egyértelműen a titán-dioxid nanorészecskék interkalációjára utal. A beépült részecskék nagysága az észlelt bázislaptávolság alapján ( $1,94-1,96^\circ$ ,  $2\Theta$ )  $D_{TiO_2} = d_L - d_{TOT} = 3,6$  nm.

A 40.b, ábrán bemutatott röntgendiffraktogramok tanúsága szerint a vizsgált, azonos titán-dioxid-tartalmú rendszerek meglehetősen különböző kristályossági fokkal és részecskemérettel tartalmazták az anatózt. A Degussa P25 titán-dioxid tartalmú rendszer 29,3 nm-es, a HDPM-T rendszer 7,1 nm-es és a TPM-rendszer 3,4 nm-es átlagátmérőjű anatóz részecskéket tartalmazott. A HDPM-T minta esetében a  $D_{TiO_2} = 7,1$  nm az interkalálódott közel 3 nm-es részecskék és a külső felületeken keletkezett nagyobb részecskék átlagának felel meg.

A klorid-koncentráció változás és a TOC vizsgálat eredményei alapján arra következtettem, hogy a HDPM-T rendszeren körülbelül 25 %-ban oxidálódott a HDP-kationok mennyisége, ugyanakkor a megmaradó HDP-kationok a réteges szerkezetet fenntartották (35. és 40.a, ábra). *Minero* és *mtsai* [117] megállapították, hogy a fotooxidáció csak a titán-dioxid felületének néhány nanométeres távolságában játszódik le. Az eredmények alapján megállapítható, hogy a HDP-kationok ennél kisebb távolságon belül helyezkednek el az interkalálódott és felülethez közvetlenül rögzített titán-dioxid nanorészecskékhez képest. Az ultraibolya gerjesztés hatására keletkező reaktív gyökök képesek mind a 2-CP molekulák, mind a HDP-kationok oxidációjára. Szerencsés esetben ez az oxidáló hatás csak a 2-CP molekulákra koncentrálódik. A HDPM+TiO<sub>2</sub> fizikai keverékben a reaktív oxidáló gyökök a titán-dioxid részecskék felületétől nem képesek az interlamelláris térig jutni, hiszen a 2-CP

molekulákkal és az egymással való reakciókban reaktivitásukat elveszítik. Ezért ebben az esetben a HDP-kationok nemkívánt oxidációja elkerülhető.

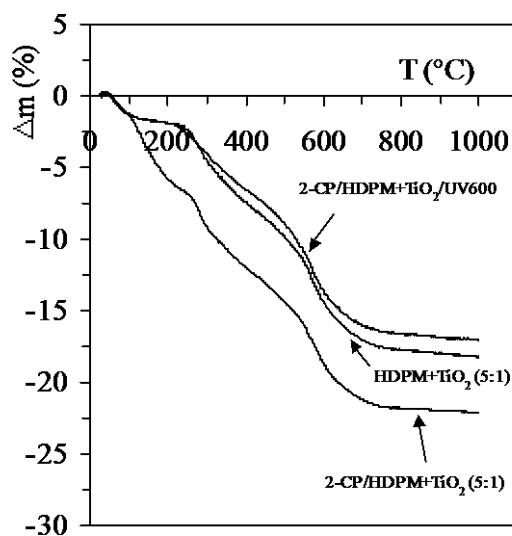


a, b, 40. ábra a, Különböző adszorbens-katalizátor rendszerek réteges szerkezetére jellemző röntgendiffraktogramok megvilágítás előtt és után (UV600); b, a minták anatóz-tartalmára jellemző részecskeátmérők meghatározása az  $101$ -es reflexió vonalkiszélesedése alapján

A TPM rendszerben is végbemegy a 2-CP oxidációja, de az igen kicsi átlagos részecskeátmérő és a kis kristályosság miatt a vegyület teljes mineralizációja nem következett be.

A felhasználásból visszanyert HDPM+TiO<sub>2</sub> adszorbens-fotokatalizátor keveréket termoanalitikai vizsgálatnak vettem alá. A 41. ábrán láthatjuk a 2-CP-t tartalmazó HDPM+TiO<sub>2</sub> (5 : 1) arányú keverék termogravimetriás görbét a fotokatalitikus átalakítás előtt és után (UV600), valamint a HDPM+TiO<sub>2</sub> (5 : 1) arányú porkeverék termogravimetriás görbét. Jól látható a HDPM+TiO<sub>2</sub> porkeverék minta TG-görbén, hogy az organofil agyag 200 °C-ig alig veszít a tömegéből (csak az adszorbeált víz kicsiny mennyiségét, 1,2 %), majd 200 és 750 °C között van egy igen jelentős tömegváltozás (15,7 %). Ezen a szakaszon ég le a HDP-kationok teljes mennyisége. Ebbe a tartományba esik a montmorillonit dehidroxilációs tömegcsökkenése is (endoterm folyamat 550-650 °C között), ami csak néhány százalék

tömegveszteséggel jár (Na-montmorillonit ez tipikusan 3-4 %). A tömegváltozás zömét tehát 200-750 °C között az organofilizáló kationok leégése okozza (ez kb. 0,65 mmol HDP-kation/1 g Na-montmorillonit kationcserének felel meg). Az adszorbeált 2-CP-t tartalmazó rendszer TG-görbéje azt mutatja, hogy a 100-225 °C hőmérséklet-tartományban van egy jelentősebb tömegcsökkenés ( $\approx 5\%$ ), ami a melegítés hatására bekövetkező 2-CP deszorpcióval magyarázható (0,5 mmol 2-CP/1 g organokomplex kb. 6-7 % 2-CP-tartalomnak felel meg). Megfigyelhető, hogy a 600 perc UV-megvilágítás után visszanyert minta TG-görbéje csak kismértékben tér el az eredeti HDPM+TiO<sub>2</sub> keverék TG-görbájátől (a tömegcsökkenés 6,9 %-kal volt kevesebb). Mindez azt mutatja, hogy a visszanyert adszorbens-fotokatalizátor keverék közel azonos minőségű a kiindulási keverékkel.



41. ábra HDP-montmorillonitot tartalmazó minták termogravimetriás görbéi: 2-klór-fenolt adszorbeált állapotban tartalmazó HDPM+TiO<sub>2</sub> (5:1) keverék a megvilágítás előtt és után (UV600), valamint a HDPM+TiO<sub>2</sub> (5:1) porkeverék

A minták összes klórtartalmát hamvasztásos mikrocoulobmetriás módszerrel is meghatároztam (7. táblázat). A keverék komponenseinek klórtartalma (inorganikus) klorid-tartalomtól származik (0,0235-0,0298 mmol g<sup>-1</sup>), a megvilágításból visszanyert keverék klórtartalma 0,0317 mmol g<sup>-1</sup> volt. Ezek a mérések is azt mutatják, hogy az eredetileg bevitt szerves klórtartalomnak (0,5560 mmol g<sup>-1</sup>) legfeljebb az 1-2 %-a maradhatott vissza eredeti formában az adszorbens-fotokatalizátor keveréken. A visszanyert mintán elvégzett adszorpciós vizsgálat rámutatott arra is, hogy a keverék a kísérleti hibán belül ( $\pm 10\%$ ) megőrizte a 2-CP molekulákra meghatározott eredeti adszorpciós kapacitását.



7.táblázat Az összes klórtartalom a különböző mintákban

<b>Minta</b>	<b>Összes klór (mmol g<sup>-1</sup>)</b>
Degussa P25 TiO <sub>2</sub>	0,0298
HDPM	0,0235
HDPM+TiO <sub>2</sub>	0,0251
2-CP/HDPM	0,5560
2-CP/HDPM+TiO <sub>2</sub> /UV600	0,0317

Minden szempontot figyelembe véve a legkedvezőbb alkalmazású a HDPM+TiO<sub>2</sub> fizikai keverék. A röntgendiffrakciós, termoanalitikai és adszorpciós vizsgálatok mindegyike arra mutatott rá, hogy az igen jó eredményességgel alkalmazott HDPM+TiO<sub>2</sub> adszorbens-fotokatalizátor rendszer regenerálás nélkül újrahasznosítható további kombinált adszorpciós-fotokatalitikus eljárásokban.

## 6.Összefoglalás

Kutatási munkám első részében a titán-dioxid homogén nukleációjával kapcsolatos összefüggéseket kerestem. A titán(IV)-izopropoxid hidrolízisével és savas peptizálásával általam előállított szolok primer részecskeátmérője 1-2 nm, míg a szekunder részecskeméret 10-20 nm volt. Az 50 °C-on végzett hőkezelés során a szol részecskék jelentős (70 %) arányban kristályos anatóz fázisban keletkeztek, a fennmaradó rész pedig amorf állapotú volt. A szol-gél eljárás során a titán-dioxid diszperzió töménységétől és az adagolt sav mennyiségétől (pH-tól) függően keletkezhet csak anatóz, vagy anatóz és rutilt tartalmazó szol. Hidrotermális szol-gél eljárással (100-150 °C-on) szabályozott módon növelhető a kristályosság mértéke, amelynek növekedése a részecskeméret növekedésével és a fajlagos felület csökkenésével jár.

Titán(IV)-izopropoxid 2-propanolos hidrolízisekor igen nagy fajlagos felületű (577 m<sup>2</sup>/g) Ti(OH)<sub>4</sub> xerogél képződik, ami 320-400 °C között 12 nm-es átmérőjű, 106 m<sup>2</sup>/g fajlagos felületű anatózzá alakul át teljesen. A 4 órás 400 °C-os kalcinálás az optimális, ez szolgáltatja a legmagasabb kristályossági fokú és legkisebb részecskeméretű titán-dioxidot.

Titán(IV)-klorid és titán(IV)-bromid bázikus hidrolízisével stabilis titán-dioxid szolt állítottam elő dimetil-szulfoxid közegben. Titán(IV)-klorid esetében ez csak víz adagolásával is előidézhető, igen gyors reakcióban. A titán(IV)-klorid a dimetil-szulfoxid molekulákkal [Ti(Cl)<sub>4</sub>(DMSO)] és [Ti(Cl)<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] összetételű komplexeket képez, amelyek a hidrolízis prekurzorai. Ezek képződése lassítja a reakciót és a keletkező titán-dioxid részecskék növekedését, kedvezve az igen kicsi méretű nanorészecskék kialakulásának. A kevésbé ionos karakterű (kovalensebb) titán(IV)-bromid hidrolízise csak az oldott nátrium-hidroxid jelenlétében megy végbe, szabályozható sebességgel. A keletkezett szol részecskéi az abszorpciós spektrum és az XRD mérések eredményei szerint átlagosan 1-2 nm átmérőjűek, ugyanakkor a HR-TEM-mel megállapított méret ennél nagyobb (4-5 nm). Nátrium-citrát szerves stabilizáló ágenst alkalmazva tapasztaltam a legkisebb részecskeméretet. A HR-TEM felvételek részben mutatják a részecskék atomi struktúráját is, sávok és foltok jelzik az atomok jelenlétét. A szobahőmérsékleten keletkezett részecskék kristályosak, részben rutil, részben anatóz fázisban keletkeznek.

Munkám második részében a titán-dioxid heterogén nukleációját vizsgáltam. TiO<sub>2</sub>-montmorillonit nanokompozitokat állítottam elő 2-propanolban a titán(IV)-izopropoxid előzetes adszorpcióját követő hidrolízisével és a 2-propanolból elválasztott termék levegőn

végzett kalcinálásával (400 °C/4 óra). A preadszorpciós eljárással előállított nanokompozitok felülete mindössze 100-150 m<sup>2</sup>/g és a TiO<sub>2</sub>-tartalommal nő. A titán-dioxid részecskék egy része az interlamelláris térben, míg egy jelentős hányada a külső felületeken növekedett, vagy egyszerűen csak egy fizikai keveréket alkot a montmorillonittal. A bázislaptávolságból meghatározott (kb. 3 nm) TiO<sub>2</sub>-pillérméret és a TEM-felvételekből meghatározott részecskeméret bizonyos esetekben jó egyezést mutatott (3-4 nm), ugyanakkor találtam olyan mintarészleteket is, ahol a részecskék láthatóan nem a lamellákon, hanem önállóan voltak és ezek a részecskék sokkal nagyobb méretűek ( $D_{\text{TEM}} = 10-12 \text{ nm}$ ). Az anatózra jellemző reflexió vonalkiszélesedéséből számított átlagos méret ( $D_{\text{XRD}} = 7 \text{ nm}$ ) e kétféle részecsketípus átlagméretére jellemző.

A 2-propanolban diszpergált, hidrofób HDP-montmorilloniton adszorbeálódott titán(IV)-izopropoxid hidrolízisével és hidrotermális kristályosításával (150 °C/12 óra) sikerült kismértékű titán-dioxid interkalációt előidézni, ami azzal magyarázható, hogy az adszorbeált alkoxid a belső felületeken hidrolizált el, és így ott keletkeztek a nanorészecskék.

Vizsgálataim harmadik részében a titán-dioxid és a montmorillonit részecskék kölcsönhatásaival foglalkoztam. A különböző pH-jú (pl. pH = 1 és pH = 4) titán-dioxid szol montmorillonit szuszpenzióhoz történő adagolásával (heterokoagulációs eljárással) TiO<sub>2</sub>-tartalmú nanokompozitok állíthatók elő. Ezek a kompozitok minden hőkezelés (hidrotermális eljárás vagy kalcinálás) nélkül már anatóz fázisban tartalmazzák a titán-dioxidot. Ebben az eljárásban új az, hogy a heterokoaguláltatást kis primer és kis szekunder méretű, anatóz nanorészecskéket tartalmazó szollal végeztük el. Szisztematikusan változtatva a titán-dioxid szol és a montmorillonit szuszpenzió keverési arányát 20, 33, 50, 66, 75 m% TiO<sub>2</sub>-tartalmú nanokompozitokat állítottam elő. A TiO<sub>2</sub>-tartalom növekedésével (66 m%), egy határig (280 m<sup>2</sup>/g) nőtt a nanokompozitok fajlagos felülete, majd kismértékű visszahajlás volt tapasztalható. A savas (pH = 1) szollal előállított minták fajlagos felülete minden esetben nagyobb.

A 400 °C-on végzett kalcinálás növelte az anatóz részecskék méretét és csökkentette a nanokompozitok fajlagos felületét, ugyanakkor a bázislaptávolság nem változott az enyhén savas szollal előállított minták esetében. A pillérek nagysága nem növekedett számottevően, míg a külső felületeken lévő részecskék mérete jelentősen nőtt az elektronmikroszkópos és röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint. A savas (pH = 1) szollal készített, 50 m% TiO<sub>2</sub>-tartalmú minta és az ebből a mintából kalcinálással készített minta bázislaptávolság és részecskeméret adatai közel azonosak, tehát ez az eljárás stabilabb szerkezetet eredményez.

Munkám negyedik szakaszában az adszorpció és a fotokatalízis hatékonysága közötti kapcsolatot kerestem. Meghatároztam a szalicilsav adszorpció izotermáját a Degussa P25 titán-dioxidon ( $43 \text{ m}^2/\text{g}$ ), valamint a  $\text{TiO}_2/0/\text{AC-400}/4$  ( $106 \text{ m}^2/\text{g}$ ) és  $\text{TiO}_2/0/\text{S2}$  ( $237 \text{ m}^2/\text{g}$ ) katalizátorokon is. A bemutatott adszorpció izotermákon jól látható, hogy a szalicilsav preferáltan adszorbeálódik. Az izotermák telítési szakasza alapján az adszorbeált mennyiség  $0,059$ ,  $0,172$  és  $0,443 \text{ mmol/g}$ . A mikrokalorimetriás mérésekkel megállapított integrális adszorpció entalpia-izotermák alakja hasonló lefutású ugyan az izotermákkal, de megfigyelhető, hogy a Degussa P25  $\text{TiO}_2$  és a  $\text{TiO}_2/0/\text{AC-400}/4$  katalizátorok esetében a görbék telítési értékei ( $2,3$  és  $3,1 \text{ J/g}$  katalizátor) nem térnek el akkora mértékben egymástól, mint a maximális adszorbeált mennyiségek. Feltételezhető, hogy a felületi direkt fotooxidáció szempontjából a kemisorbeálódott molekulák a legaktívabbak, ezért a nagyobb adszorbeált mennyiség nagyobb bomlásebességet is jelent. A mikrokalorimetriás és adszorpció eredményekkel összhangban a bomlási folyamatok kezdeti reakciósebesség értékei a  $k_{\text{Bayertitan}} < k_{\text{P25}} < k_{\text{TiO}_2/0/\text{AC-400}/4}$  irányban növekedtek. Fenol-oldatok esetében - az igen csekély adszorpció miatt - mérhető adszorbeált mennyiséget megbízhatóan nem lehet meghatározni. A fenollal különböző titán-dioxidokon végzett mérések igen kicsi hőeffektusokat szolgáltattak. A fenol egy nagyságrenddel kisebb adszorpció hőeffektust mutat, mint a szalicilsav (az első beadagolást követő hőeffektust figyelembe véve kb.  $1,41 \text{ J } \mu\text{mol}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ TiO}_2$  szalicilsavra, míg  $0,149 \text{ J } \mu\text{mol}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ TiO}_2$  fenolra a mért hőeffektus, ha a beadagolt szubsztrát anyagmennyiségével számolunk). Fenol esetében  $\text{pH} \approx 7$ -en tapasztaltam a legnagyobb mineralizációs sebességet, míg a reakciósebesség csökkent  $\text{pH} = 3$ -as szuszpenzióban végezve a fenol fotooxidációját, amit részben a savval bevitt anionok gyökfogó hatása is előidézhett, másrészt oka lehetett - a mikrokalorimetriás eredmények ismeretében - a fenol adszorpciójának visszaszorulása.

A heterokoagulációs eljárással előállított,  $50 \text{ m}\%$  titán-dioxid-tartalmú nanokompoziton a szalicilsav mért bomlásebessége nagyobb, mint a Degussa P25-ös  $\text{TiO}_2$ -on. A  $20$ ,  $33$ ,  $50 \text{ m}\%$  titán-dioxid-tartalmú kompozitok esetében a fajlagosított reakciósebesség adatok rendre  $103,5$ ,  $108,1$ ,  $84,0 \text{ } \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ TiO}_2$  értékűek, míg P25  $\text{TiO}_2$ -ra ez  $40,5 \text{ } \mu\text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ TiO}_2$ . Ezekből az adatokból az látszik, hogy a titán-dioxid-tartalom a leginkább hozzáférhető formában a  $33 \text{ m}\%$  titán-dioxid-tartalmú mintában van.

A gyengén adszorbeálódó fenol esetében a katalizátor kristályosság mértékének növelésével, ami egyben a részecskeméret növekedését és a fajlagos felület csökkenését is jelenti, a fotokatalitikus aktivitás növelhető. Feltételezhető, hogy a kristályosság növelésével a

gerjesztés során keletkező gyökök mennyisége is növekszik. A gyenge fizikai kötésekkal adszorbeálódó molekulák elsődlegesen a katalizátor részecskék felületének közelében lévő gyökök révén oxidálódnak.

Fenol fotooxidációjára nézve a legjobb mértékben ( $\approx 73\%$ ) a 66 m% titán-dioxidot tartalmazó nanokompozit katalizátorok közelítették meg a Degussa P25  $\text{TiO}_2$  teljesítményét, a legnagyobb alkalmazott szuszpenziótöménység mellett (0,50 m/v%).

A disszertációm anyagát képező, ötödik nagyobb kísérletsorozatban az adszorpciós és fotooxidációs eljárások kombinálásának lehetőségét vizsgáltam. 2-klór-fenol bomlását direkt fotolízissel, Degussa P25  $\text{TiO}_2$ -on, HDP-montmorillonit (HDPM) és Degussa P25  $\text{TiO}_2$  fizikai keverékén, titán-dioxiddal pillérezett hidrofil montmorillonit nanokompoziton (TPM), valamint HDPM-T hidrofób nanokompoziton mértem. Az általam javasolt eljárással a szennyező vegyület feldúsítható az adszorbensen, az elválasztott adszorbens-üledék a fotoreaktorba átvihető, ahol a folyamatosan deszorbeálódó komponens ártalmatlanítható teljes mineralizációval. Azt tapasztaltam, hogy a Degussa P25  $\text{TiO}_2$  szuszpenzióban és a HDPM-Degussa P25  $\text{TiO}_2$  keverék szuszpenzióban ugyanolyan gyorsan bomlott el a 2,5 mM koncentrációjú 2-klór-fenol (7 óra alatt 99 %-ban), azaz a relatíve nagy mennyiségben jelenlévő adszorbens (0,50 m/v% HDPM) nem akadályozta a fotokatalitikus folyamatokat (pl. nem volt árnyékoló hatása). A visszanyert katalizátor-adszorbens keverék az adszorbent az eredeti állapotában tartalmazta, amint ezt az XRD, TG-DTA és az adszorpciós vizsgálatokkal is igazoltam.

A hidrofób HDPM-T rendszer (17 m%  $\text{TiO}_2$ ,  $D_{\text{TiO}_2} = 8$  nm) ugyanolyan jó adszorbens, mint a HDPM és Degussa  $\text{TiO}_2$  fizikai keverék, ugyanakkor - mivel itt a  $\text{HDP}^+$ -kationokhoz túl közel is vannak  $\text{TiO}_2$  nanorészecskék - a fotooxidáció az organofilizáló kationokat sem kímélte (kb. 25 %-uk bomlott el 10 óra alatt). A fizikai keverék tehát jobb a cél szempontjából, mivel ott a gyökök nem képesek bejutni a lemezek közé, hiszen hamarabb elbomlanak aktív ütközések eredményeként. Megállapítottam továbbá azt is, hogy a teljes szerves széntartalom csökkenés sebessége összemérhető a Degussa P25-ön mért értékkel.

A hidrofil TPM rendszer (17 m%  $\text{TiO}_2$ ) esetében viszonylag nagy a 2-klór-fenol bomlásának sebessége, ugyanakkor a teljes mineralizáció sebessége elhanyagolható, mivel itt a kristályosság foka csekély (a részecskeméret túl kicsi,  $D_{\text{TiO}_2} = 3,4$  nm). Minden szempontot figyelembe véve a legkedvezőbb felhasználhatósággal a HDPM+ $\text{TiO}_2$  fizikai keverék rendelkezik.

## Irodalomjegyzék

- [1] E. A. Barringer, H. K. Bowen, *Langmuir*, **1** (1985) 414.
- [2] S-I. Nishimoto, B. Ohtani, H. Kajiwara, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, **81** (1985) 61.
- [3] Z. Zhu, L.Y. Tsung, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 15945.
- [4] F. Meng, J. R. Schlup, L. T. Fan, *J. Coll. Interf. Sci.*, **197** (1998) 88.
- [5] P. A. Venz, J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Langmuir*, **16** (2000) 4962.
- [6] E. Scolan, C. Sanchez, *Chem. Mater.*, **10** (1998) 3217.
- [7] Z. Tang, J. Zhang, Z. Cheng, Z. Zhang, *Materials Chemistry and Physics*, **77** (2002) 314.
- [8] H. Zhang, M. Finnegan, J. F. Banfield, *Nano Lett.*, **1** (2001) 81.
- [9] C-C. Wang, J. Y. Ying, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 3113.
- [10] J. C. Yu, J. Yu, W. Ho, L. Zhang, *Chem. Commun.*, (2001) 1942.
- [11] S. Yin, Y. Inoue, S. Uchida, Y. Fujishiro, T. Sato, *J. Mater. Res.*, **13** (1998) 844.
- [12] E. Pelizzetti, C. Minero, *Langmuir*, **9** (1993) 2995.
- [13] I. Georgiadou, N. Spanos, Ch. Papadopoulou, H. Matralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *Coll. Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects*, **98** (1995) 155.
- [14] K. Yanagisawa, J. Ovenstone, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7781.
- [15] J. Ovenstone, K. Yanagisawa, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2770.
- [16] Q. Zhang, L. Gao, H. Xie, *Materials Science and Engineering A*, **343** (2003) 22-27.
- [17] Y. Hu, H-L. Tsai, C-L. Huang, *Materials Science and Engineering A*, **344** (2003) 209-214.
- [18] S. Sathyamoorthy, G. D. Moggridge, M. J. Hounslow, *Crystal Growth and Design*, **1** (2001) 123.
- [19] S. Yang, Y. Liu, Y. Guo, J. Zhao, H. Xu, Z. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, **77** (2002) 501.
- [20] G. W. Brindley, G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification*, Mineralogical Society, London, 1980, Chapter 6., 400.
- [21] H. Zhang, J. F. Banfield, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 3481.
- [22] S. Monticone, R. Tufeu, A. V. Kanaev, E. Scolan, C. Sanchez, *Appl. Surf. Sci.* **162-163** (2000) 565.
- [23] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 5566.
- [24] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 4403.
- [25] L. E. Brus, *J. Phys. Chem.*, **90** (1986) 2555.
- [26] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987) 4305.
- [27] C. Kormann, D. W. Bahnemann, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 5196.
- [28] L. Kavan, T. Stoto, M. Grätzel, D. Fitzmaurice, V. Shklover, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 9493.
- [29] J. M. Nedeljkovic, R. C. Patel, P. Kaufman, C. Joyce-Pruden, N. O'Leary, *J. Chemical Education*, **70** (1993) 342.
- [30] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 13669.
- [31] E. Joselevich, I. Willner, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 7628.
- [32] K. M. Reddy, S. V. Manorama, A. R. Reddy, *Mater. Chem. Phys.*, **78** (2002) 239.
- [33] D. Gal, Y. Mastai, G. Hodes, L. Kronik, *J. Appl. Phys.*, **86** (1999) 5573.
- [34] X. Wu, D. Wang, S. Yang, *J. Coll. Interf. Sci.*, **222** (2000) 37.
- [35] D. Diaz, M. Rivera, T. Ni, J-C. Rodriguez, S-E. Castillo-Blum, D. Nagesha, J. Robles, O-J. Alvarez-Fregoso, N. A. Kotov, *J. Phys. Chem.*, **103** (1999) 9854.
- [36] E. Fanti, C. M. Marschoff, *J. Less-Common Metals*, **78** (1981) 35.

- [37] Y. V. Kokunov, M. M. Ershova, G. A. Razgonyaeva, *Russ. J. Coord. Chem.*, **26** (2000) 538.
- [38] K. M. S. Khalil, T. Baird, M. I. Zaki, A. A. El-Samahy, A. M. Awad, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **132** (1998) 31.
- [39] K. C. Song, S. E. Pratsinis, *J. Coll. Interf. Sci.*, **231** (2000) 289.
- [40] S. Shiojiri, T. Hirai, I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30** (1997) 137.
- [41] T. Hirai, J. Mizumoto, S. Shiojiri, I. Komasaawa, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30** (1997) 938.
- [42] T. Hirai, H. Sato, I. Komasaawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993) 3014.
- [43] M. Wu, J. Long, A. Huang, Y. Luo, *Langmuir*, **15** (1999) 8822.
- [44] F-R. F. Fan, H-Y. Liu, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4418.
- [45] J. Sterte, *Clays and Clay Minerals*, **34** (1986) 658.
- [46] S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, *Mater. Chem. Phys.*, **17** (1987) 87.
- [47] H. Yoneyama, S. Haga, S. Yamanaka, *J. Phys. Chem.*, **(93)** (1989) 4833.
- [48] H. Yoneyama, *Res. Chem. Intermediates*, **15** (1991) 101.
- [49] A. Bernier, L. F. Admaiai, P. Grange, *Appl. Cat.*, **77** (1991) 269.
- [50] H. L. Del Castillo, P. Grange, *Appl. Cat. A*, **103** (1993) 23.
- [51] Z. Ding, H. Y. Zhu, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *J. Coll. Interf. Sci.*, **209** (1999) 193.
- [52] Z. Ding, H. Y. Zhu, P. F. Greenfield, G. Q. Lu, *J. Coll. Interf. Sci.*, **238** (2001) 267.
- [53] C. Ooka, S. Akita, Y. Ohashi, T. Horiuchi, K. Suzuki, S-i. Komai, H. Yoshida, T. Hattori, *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 2943.
- [54] H. Yoshida, T. Kawase, Y. Miyashita, C. Murata, C. Ooka, T. Hattori, *Chem. Lett.*, (1999) 715.
- [55] L. S. Cheng, R. T. Yang, N. Chen., *J. Catal.*, **164** (1996) 70.
- [56] J-H. Choy, J-H. Park, J-B. Yoon, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 5991.
- [57] S. Cheng, S-J. Tsai, Y-F. Lee, *Catal. Today*, **26** (1995) 87.
- [58] M. Ogawa, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70** (1997) 2593.
- [59] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 399.
- [60] Dékány I., Turi L., Tombác E., Fendler J., *Magy. Kém. Foly.*, **101** (1995) 296.
- [61] I. Dékány, L. Turi, Z. Király, *Appl. Clay Sci.*, **15** (1999) 221.
- [62] Y. Xu, C. H. Langford, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 3115.
- [63] S. Corrent, G. Cosa, J. C. Scaiano, M. S. Galletero, M. Alvaro, H. Garcia, *Chem. Mater.*, **13** (3) (2001) 715.
- [64] E. P. Reddy, L. Davydov, P. Smirniotis, *Appl. Catal B: Environ.*, **42** (2003) 1.
- [65] S. I. Matsushita, T. Miwa, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Langmuir*, **14** (1998) 6441.
- [66] L. W. Miller, M. I. Tejedor-Tejedor, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999) 2070.
- [67] Z. Ding, X. Hu, G. Q. Lu, P-L. Yue, P. F. Greenfield, *Langmuir*, **16** (2000) 6216.
- [68] R. Burch, *Catalysis Today – Pillared Clays*, Elsevier, Amsterdam, 1987, S. L. Jones, Chapter 3., 209.; S. Yamanaka, M. Hattori, Chapter 7., 261.
- [69] Patzkó Á., *Kolloidika Laboratóriumi Gyakorlatok*, JATEPress, Szeged, 1996, 173.
- [70] Nemezc E., *Agyagásványok*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973, 144.
- [71] Horváth A., *Szervetlen Fotokémia*, Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém, 1998, 150-179.
- [72] Ilisz I., *Vizek szerves mikroszennyezőinek fotokatalitikus oxidációja*, József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1998, Doktori (Ph.D.) értekezés, 2-21.
- [73] Dombi A., Ilisz I., *A kémia újabb eredményei – Nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a környezeti kémiában*, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000, 11.
- [74] N. Serpone, A. Salinaro, *Pure & Appl. Chem.*, **71** (1999) 303.

- [75] A. Salinaro, A. V. Emeline, J. Zhao, H. Hidaka, V. K. Ryabchuk, N. Serpone, *Pure & Appl. Chem.*, **71** (1999) 321.
- [76] G. Al-Sayyed, J-C. D'Oliveira, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **58** (1991) 99.
- [77] J. Cunningham, P. Sedláč, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **77** (1994) 255.
- [78] J. Theurich, M. Lindner, D. W. Bahnemann, *Langmuir*, **12** (1996) 6368.
- [79] J. C. Yu, J. Yu, L. Zhang, W. Ho, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **148** (2002) 263.
- [80] C. Minero, G. Mariella, V. Maurino, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **16** (2000) 2632.
- [81] Z. Ding, G. Q. Lu, P. F. Greenfield, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 4815.
- [82] M. Iwasaki, M. Hara, H. Kawada, H. Tada, S. Ito, *J. Coll. Interf. Sci.*, **224** (2000) 202.
- [83] R. W. Matthews, S. R. McEvoy, *Solar Energy*, **49** (1992) 507.
- [84] C. Minero, E. Pelizzetti, S. Malato, J. Blanco, *Solar Energy*, **56** (1996) 421.
- [85] A. Mills, J. Wang, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **118** (1998) 53.
- [86] G. L. Puma, P. L. Yue, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38** (1999) 3238.
- [87] K-H. Wang, Y-H. Hsieh, C-S. Wu, C-Y. Chang, *Chemosphere*, **40** (2000) 389.
- [88] K-i. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **134** (2000) 139.
- [89] G. L. Puma, P. L. Yue, *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999) 3210.
- [90] G. T. Brown, J. R. Darwent, *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 4955.
- [91] K. Vinodgopal, P. Kamat, *Environ. Sci. Technol.*, **29** (1995) 841.
- [92] G. Liu, T. Wu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, **33** (1999) 2081.
- [93] R. Goslich, R. Dillert, D. Bahnemann, *Wat. Sci. Tech.*, **35** (1997) 137.
- [94] L. Muszkat, L. Bir, L. Feigelson, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **87** (1995) 85.
- [95] J. C. Yu, J. Lin, D. Lo, S. K. Lam, *Langmuir*, **16** (2000) 7304.
- [96] H. Einaga, S. Futamura, T. Ibusuki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1** (1999) 4903.
- [97] B. Ohtani, Y. Ogawa, S-i. Nishimoto, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 3746.
- [98] C-y. Wang, D. W. Bahnemann, J. K. Dohrmann, *Chem. Commun.*, (2000) 1539.
- [99] K. E. O'Shea, E. Pernas, J. Saiers, *Langmuir*, **15** (1999) 2071.
- [100] L. Davydov, E. P. Reddy, P. France, P. G. Smirniotis, *Appl. Catal. B Environ.*, **32** (2001) 95.
- [101] J. R. Bolton, A. Safarzedah-Amiri, S. R. Cater, *Alternative Fuels and the Environment*, F. S. Sterret, Ed., Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1995, Chapter 11, 187-192.
- [102] S. Tunesi, M. Anderson, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 3399.
- [103] J. Moser, S. Punehihewa, P. P. Infelta, M. Grätzel, *Langmuir*, **7** (1991) 3012.
- [104] A. E. Regazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S. A. Bilmes, M. A. Blesa, *Langmuir*, **14** (1998) 868.
- [105] G. Dagan, M. Tomkiewicz, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 12651.
- [106] E. Pelizzetti, *Fine Particle Science and Technology - From Micro to Nanoparticles*, NATO ASI Series, 3. High Technology, Vol. 12., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996, M. Tomkiewicz, S. Kelly, 403.
- [107] R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Coll. Interf. Sci.*, **177** (1996) 122.
- [108] S. T. Martin, J. M. Kesselman, D. S. Park, N. S. Lewis, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 2535.
- [109] J. M. Kesselman, N. S. Lewis, M. R. Hoffmann, *Environ. Sci. Technol.*, **31** (1997) 2298.
- [110] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J. V. Weber, *Appl. Surf. Sci.*, **167** (2000) 51.
- [111] X. Fu, L. A. Clark, Q. Yang, M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 647.
- [112] H. Chun, W. Yizhong, T. Hongxiao, *Appl. Catal. B Environ.*, **30** (2001) 277.



- [113] A. A. Belhekar, S. V. Awate, R. Anand, *Catalysis Communications*, **3** (2002) 453.
- [114] C. Hu, Y. Tang, J. C. Yu, P. K. Wong, *Appl. Catal. B Environ.*, **40** (2003) 131.
- [115] H. Tada, Y. Kubo, M. Akazawa, S. Ito, *J. Coll. Interf. Sci.*, **221** (2000) 316.
- [116] C. Anderson, J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 2611.
- [117] C. Minero, F. Catozzo, E. Pelizzetti, *Langmuir*, **8** (1992) 481.
- [118] T. Torimoto, S. Ito, S. Kuwabata, H. Yoneyama, *Environ. Sci. Technol.*, **30** (1996) 1275.
- [119] T. Tsumura, N. Kojitani, H. Umemura, M. Toyoda, M. Inagaki, *Appl. Surf. Sci.*, **196** (2002) 429.
- [120] A. Farkas, I. Dékány, *Progr. Coll. Polym. Sci.*, **117** (2001) 63.
- [121] Farkas A., Dékány I., *Magy. Kém. Foly.*, **107** (2001) 466.
- [122] A. Farkas, I. Dékány, *Coll. Polym. Sci.*, **279** (2001) 459.
- [123] S. Notthakun, J. C. Crittenden, D. W. Hand, D. L. Perram, M. E. Mullins, *Regeneration of Adsorbent Using Heterogeneous Advanced Oxidation*, AWWA Annual Conference, Philadelphia, 1991.
- [124] D. Díaz még nem publikált eredményei (2003).

## **Summary - Preparation and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and TiO<sub>2</sub>/ Layer Silicate Photocatalyst - Adsorbent Systems**

In the first part the homogeneous nucleation of titanium dioxide has been studied. The primary particle diameter of titania sol produced by hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide and subsequent acidic peptization was around 1-2 nm, and the secondary particle diameter was around 10-20 nm. The majority of the particles was formed in anatase phase (70 wt %) during the heat treatment at 50 °C; the remaining part was amorphous. Depending on the concentration of the titania dispersion and the amount of acid added, only anatase phase or anatase-rutile phase mixture can be synthesized. The crystallinity of the product was regulated by a hydrothermal sol-gel process (at 100-150 °C): when crystallinity is increased, particle size increases and specific surface area decreases.

Ti(OH)<sub>4</sub> xerogel with very high specific surface area (577 m<sup>2</sup>/g) was produced by hydrolysis of titanium(IV) isopropoxide in 2-propanol. At 320-400 °C the xerogel can be fully transformed to anatase titanium dioxide consisting of particles with an average diameter of 12 nm and a specific surface area of 106 m<sup>2</sup>/g. The optimal conditions of calcination were at 400 °C for 4 h, when the highest crystallinity and the smallest particle size were obtained.

Stable titanium dioxide sol was prepared in dimethyl sulfoxide by hydrolysis of titanium(IV) chloride and titanium(IV) bromide. In the case of titanium(IV) chloride a very rapid reaction took place after the addition of water. The titanium(IV) chloride and the dimethyl sulfoxide molecules can form [Ti(Cl)<sub>4</sub>(DMSO)] and [Ti(Cl)<sub>4</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] complex compounds, which are the precursors of the hydrolysis. The formation of these complexes decreases the reaction rate which favours the generation of the ultras-small nanoparticles. The hydrolysis of titanium(IV) bromide with less ionic (more covalent) character can take place only in the presence of dissolved sodium hydroxide, at a controlled rate. The average particle diameter was determined by X-ray diffractometry and absorption spectrophotometry as 1-2 nm; when measured on HR-TEM micrographs, however the diameter was around 4-5 nm. The smallest particle size was obtained with sodium citrate as organic stabilization agent. The HR-TEM images partially show the atomic structure of the particles, stripes and spots indicating the position of atoms. The particles prepared at room temperature were already crystallized in the anatase and rutile phase.

In the second part the heterogeneous nucleation of titanium dioxide has been studied. TiO<sub>2</sub>-montmorillonite nanocomposites were prepared by preadsorption of titanium(IV) isopropoxide and subsequent hydrolysis of alkoxide, and were finally separated and calcined

at 400 °C for 4 h. The specific surface area of the nanocomposites prepared by the preadsorption method was in the 100-150 m<sup>2</sup>/g range and it increased with increasing semiconductor content. The smaller particles act as pillars, whereas the larger particles are located at the exterior of the clay mineral lamellae. The TiO<sub>2</sub>-pillar size calculated from basal distance values ( $\approx 3$  nm) and the particle diameter determined from TEM micrographs (3-4 nm) were in some cases in close agreement; at other locations of the samples, however, I also found images of particles free of support and these were considerably larger ( $D_{\text{TEM}} = 10-12$  nm). Using the Scherrer equation leads to average diameter of the particles ( $D_{\text{XRD}} \approx 7$  nm). The slight intercalation was achieved in the preadsorption process on hydrophobic HDP-montmorillonite dispersed in 2-propanol after hydrolysis of adsorbed titanium(IV) isopropoxide and subsequent hydrothermal heat treatment (at 150 °C for 12 h). The adsorbed molecules were partially hydrolyzed on the internal surface of montmorillonite, resulting in intercalated nanoparticles.

In the third part of my investigations the interactions between the titanium dioxide and montmorillonite particles were studied. Nanocomposites containing titanium dioxide can be synthesized by the addition of titania sols with different pH values (pH = 1 and pH = 4) to aqueous montmorillonite suspensions (heterocoagulation process). These nanocomposites already contains titanium dioxide in anatase phase without any heat treatment (hydrothermal heat treatment or calcination). The novelty of this process is that the heterocoagulation was carried out using titania sol containing anatase nanoparticles with very small primary and secondary particle sizes. The mixing volume ratio of the montmorillonite suspension and the titania sol was systematically varied, and TiO<sub>2</sub>-montmorillonite nanocomposites were prepared with 20, 33, 50, 66, 75 wt % TiO<sub>2</sub> content. Increasing the amount of TiO<sub>2</sub> (up to 66 wt %), naturally led to increased specific surface areas up to a maximum of 280 m<sup>2</sup>/g, followed by a slight decrease. The samples prepared with acidic (pH = 1) titania sol had higher specific surface area in each case.

Calcination of the samples at 400 °C increased the size of the particles and decreased their specific surface area; at the same time, however, basal distances did not change in the samples prepared under mild acidic condition. Although pillar size did not change significantly, the size of the particles on the external surfaces was drastically larger established by TEM and XRD investigations. The basal distance values and the particle diameters of the sample containing 50 wt % TiO<sub>2</sub>, prepared with acidic sol and from that

calcined sample, were very similar. It follows that this preparation process produces more stable products.

The relationship between the adsorption and the efficiency of the photocatalysis was investigated in the fourth part of my studies. The adsorption isotherms of salicylic acid were determined on the Degussa P25 titanium dioxide (43 m<sup>2</sup>/g), on the TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 (106 m<sup>2</sup>/g) and on the TiO<sub>2</sub>/0/S2 (237 m<sup>2</sup>/g) catalysts. It is clearly shown that salicylic acid is preferentially adsorbed on titanium dioxide. The adsorbed amounts calculated from the isotherms were 0.059, 0.172 and 0.443 mmol/g, respectively. The shapes of the adsorption isotherms and the integrated adsorption enthalpy isotherms determined by microcalorimetry studies were very similar, but it can be noticed that the maximum values of the Degussa P25 TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>/0/AC-400/4 samples (2.3 and 3.1 J/g) do not differ to such an extent than the corresponding maximum adsorbed amounts. It can be presumed that those molecules are easily oxidable on the surface in direct photooxidation which are chemisorbed on the surface, it means that a larger adsorbed amount causes a higher photocatalytic degradation rate. In close agreement with the adsorption and microcalorimetric studies, the initial reaction rates of photodegradation increase in the order of  $k_{\text{Bayertitan}} < k_{\text{P25}} < k_{\text{TiO}_2/0/AC-400/4}$ . The adsorbed amount of phenol – due to its very poor adsorption – was not determinable. Adsorption microcalorimetry of phenol on different titanias showed very weak heat effects. The adsorption heat effect of phenol is one order of magnitude smaller than that of salicylic acid (taking into account the first additional step, the measured heat effects were 1.41 J μmol<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> for salicylic acid and 0.149 J μmol<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> for phenol, calculated by the amount of the added substrate). The highest photooxidation rate of phenol was observed at pH ≈ 7, while the reaction rate diminished at pH = 3, that is understandable due to the presence of radical scavenger ions (inorganic chloride) and due to the diminished substrate adsorption.

The highest rate of salicylic acid degradation was measured in the case of catalyst prepared by heterocoagulation with 50 wt % TiO<sub>2</sub> content, exceeded the reaction rate observed on P25 Degussa TiO<sub>2</sub>. The specified decomposition rates were found 103.5, 108.1, 84.0 and 40.5 μmol h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> by use of TiO<sub>2</sub>/M/H20, TiO<sub>2</sub>/M/H33, TiO<sub>2</sub>/M/H50 and P25 Degussa TiO<sub>2</sub>, respectively. This maximum at 33 wt % TiO<sub>2</sub> content is caused probably by the diminished accessible surfaces for the chemisorption of salicylic acid on TiO<sub>2</sub> particles.

In the case of the weakly adsorbable phenol, the photocatalytic activity can be improved by enhancing the crystallinity of the catalyst, which results in the increase of the particle size and the decrease of the specific surface area simultaneously. It is presumed that

the number of radicals generated can be increased by enhanced crystallinity. The molecules which are weakly adsorbable by physical forces are oxidable with the generated radicals in the adjacency of TiO<sub>2</sub> surfaces. The mineralization rate of phenol on P25 Degussa TiO<sub>2</sub> was best ( $\approx 73\%$ ) approached by the nanocomposite containing 66 wt % TiO<sub>2</sub> at the highest catalyst concentration used (0.50 w/v %).

The combination of adsorption and heterogeneous photocatalysis has been investigated in the fifth part of my doctoral thesis. The photodegradation of 2-chlorophenol was measured in direct photolysis, in Degussa P25 TiO<sub>2</sub> photocatalyst suspension, in a suspension containing a physical mixture of HDP-montmorillonite (HDPM) and Degussa P25 TiO<sub>2</sub>, in the titania pillared hydrophilic montmorillonite (TPM) suspension and in the hydrophobic nanocomposite (HDPM-T) suspension. In the proposed process the toxic compounds can be accumulated on the adsorbent, and then the separated adsorbent-sediment can be transferred into the photoreactor, where the continuously desorbing component can be decomposed by total mineralization. The same photodegradation rate of 2-chlorophenol (2.5 mM, 99 % in 7 h) was measured by use of P25 Degussa TiO<sub>2</sub> and in the suspension containing the HDP-montmorillonite and the Degussa P25 TiO<sub>2</sub> physical mixture. Although the adsorbent was present in a relatively high concentration (0.5 w/v %), it had no negative effect on the degradation process (a shielding effect did not occur). It was established by XRD, TG-DTA and adsorption measurements that the recovered catalyst-adsorbent mixture contained the adsorbent in its original state. The hydrophobic HDPM-T system (17 wt % TiO<sub>2</sub>,  $D_{\text{TiO}_2} = 8\text{ nm}$ ) was as good an adsorbent as the physical mixture of HDPM and Degussa P25 TiO<sub>2</sub>; however, photocatalytic oxidation of the HDP cation (used to organophilize the adsorbent) by TiO<sub>2</sub> fixed on HDPM proceeded continuously (25 % in 10 h), since the TiO<sub>2</sub> particles are adjacent to the alkyl modifier, and the alkyl chains are readily available for the photogenerated oxidizing species. The physical mixture is therefore better suited for degradation, because the oxidizing radicals cannot penetrate into the interlamellar space of hydrophobic montmorillonite: they are transformed by reactions before penetration. It was also found that the rate of decrease of total organic carbon content was very similar to the value observed for Degussa P25 TiO<sub>2</sub>. Although the photodegradation rate of 2-chlorophenol was relatively high in the case of hydrophilic TPM system (17 wt % TiO<sub>2</sub>), a rather low efficiency of total mineralization was found due to the poor crystallinity ( $D_{\text{TiO}_2} = 3.4\text{ nm}$ ). This means that the most advantageous situation was found in the case of HDPM+Degussa P25 TiO<sub>2</sub> physical mixture.

## Publikációs lista

### Tudományos közlemények a témában

1. I. Dékány, A. Szűcs, **K. Mogyorósi**, Z. Király,  
Liquid sorption and nanoparticle intercalation in layer structured materials  
*Molecular Crystals Liquid Crystals*, **341** (2000) 363-368.
2. **K. Mogyorósi**, J. Németh, I. Dékány, J. H. Fendler,  
Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles supported by layer silicates  
*Progr. Coll. Polym. Sci.*, **117** (2001) 88-93.
3. **K. Mogyorósi**, A. Farkas, I. Dékány, I. Ilisz and A. Dombi,  
TiO<sub>2</sub> based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay  
*Environ. Sci. Techn.*, **36** (2002) 3618-3624.
4. I. Ilisz, A. Dombi, **K. Mogyorósi**, A. Farkas, I. Dékány,  
Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO<sub>2</sub> photocatalysis  
*Appl. Catal. B Environ.*, **39** (2002) 247-256.
5. **K. Mogyorósi**, I. Dékány, J. H. Fendler,  
Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles  
*Langmuir*, **19** (2003) 2938-2946.
6. Farkas András, **Mogyorósi Károly**, Dékány Imre, Ilisz István, Dombi András,  
Hidrofób montmorilloniton adszorbeált 2-klór-fenol heterogén fotokatalitikus lebontása TiO<sub>2</sub> szuszpenzióban  
*Magy. Kém. Foly.*, **108** (2002) 501-507.
7. I. Ilisz, A. Dombi, **K. Mogyorósi**, I. Dékány.  
Photocatalytic water treatment with different TiO<sub>2</sub> nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate adsorbents  
*Coll. Surf. A*, közlésre elfogadva, (2003).
8. L. Kőrösi, **K. Mogyorósi**, R. Kun, J. Németh, I. Dékány.  
Preparation and photooxidation properties of metal oxide semiconductors incorporated in layer silicates  
*Progr. Coll. Polym. Sci.*, közlésre elfogadva, (2003).

### Könyvfejezet

**Károly Mogyorósi**, Róbert Kun, Tamás Szabó, Imre Dékány, István Ilisz

PREPARATION AND PHOTOCATALYTIC APPLICATION OF DIFFERENT TiO<sub>2</sub> AND Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO NANOPARTICLES AND HYDROPHILIC/HYDROPHOBIC LAYERED SILICATES

*NATO ASI Series*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, közlésre elfogadva (2003).

### Szabadalom

Dékány I., Dombi A., Farkas A., **Mogyorósi K.**, Ilisz I.,  
Eljárás vizek szerves szennyezőinek fotooxidációs lebontására organofil bentonit alkalmazásával  
Magyar Szabadalom, bejelentés ideje: 2001. okt. 15 **P 0104289**.

### Előadások és poszterek nemzetközi és hazai konferenciákon

1. I. Dékány, A. Szűcs, **K. Mogyorósi**, Z. Király: Liquid sorption and nanoparticle interaction in layer structured materials  
10th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC 10), May 30- June 3, Okazaki, Japan, Book of Abstracts, 31PS77, 1999.
2. I. Dékány, J. Németh, **K. Mogyorósi**, Z. Király: Nanoparticles in clay mineral matrixes  
EUROCLAY '99 Conf. of the European Clay Groups Association, Sept. 5-9, Krakow, Poland, 1999.
3. **Mogyorósi K.**, Dékány I.: Montmorillonit/ TiO<sub>2</sub> és titanát fotokatalizátorok szintézise és szerkezeti tulajdonságai  
XXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1999. nov. 1-3.
4. I. Dékány, **K. Mogyorósi**, B. Veisz, Sz. Papp, Z. Király:  
Selective liquid sorption and nanoparticle growing on hydrophobic surfaces.  
13th International Symposium on Surfactants in Solution (SIS-2000) June 11-16. 2000  
Gainesville, Florida, USA, Invited lecture. Abstract p.64.
5. I. Dékány, T. Pernyeszi, **K. Mogyorósi**, J. Németh, J. H. Fendler:  
Preparation of semiconductors intercalated in clays and their photocatalytic properties Invited lecture  
13th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy (IPS-2000)  
July 30-August 4, 2000. Snowmass, Colorado, Abstract p.W8-O-6 Invited lecture.
6. I. Dékány, **K. Mogyorósi**, J. Németh, J. H. Fendler:  
Preparation and Structural Properties of Semiconductor Nanoparticles in Layered Supports  
XIVth International Symposium on the Reactivity of Solids. 27-31 August 2000. Budapest, Hungary, Invited lecture, Abstract p.28.
7. **K. Mogyorósi**, R. Kun, I. Dékány, J. H. Fendler:  
Synthesis and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles intercalated in clay minerals.  
3rd International Conf. of the Kolloid-Gesellschaft e.V., Colloids 2000, Sept. 2000. Budapest, Hungary, Abstr. p.139.

8. I. Dékány, **K. Mogyorósi**, J. Németh, J. H. Fendler:  
Semiconductor and noble metal nanoparticle synthesis in layer structured materials.  
Particles 2001, 24-27 February 2001, Orlando, Florida, USA, Abstracts of papers p.134.
9. A. Szeri, Gy. Köfaragó, J. Németh, **K. Mogyorósi**, I. Dékány, J. H. Fendler:  
Semiconductor nanoparticles in layer-by-layer assembly for photocatalytical application.  
Particles 2001, 24-27 February 2001, Orlando, Florida, USA, Abstracts of papers p.100.
10. I. Dékány, J. Németh, **K. Mogyorósi**, Á. Patzkó, L. Nagy:  
Photooxidation of military warfare agents by TiO<sub>2</sub> and ZnO/clay nanocomposites in colloidal suspensions.  
2nd International Symposium on NBC- Decontamination, 13-15 March, 2002,  
BUNDESWEHR, Munster, Lower Saxony, Germany.
11. I. Dékány, **K. Mogyorósi**, J. Németh, Á. Patzkó, J. H. Fendler:  
Photodegradation of organic pollutants on semiconductor nanoparticles intercalated in clay Minerals (Invited lecture).  
2nd Int. Conf. Interfaces Against Pollution (IAP), Miskolc -Lillafüred 2002.  
Abstracts, p.43.
12. I. Ilisz, A. Dombi, **K. Mogyorósi**, I. Dékány:  
Photocatalytic water treatment with different TiO<sub>2</sub> nanoparticles and hydrophilic/hydrophobic layer silicate adsorbents.  
2nd Int. Conf. Interfaces Against Pollution(IAP), 27-30 May, Miskolc -Lillafüred, 2002.  
Abstracts, p.72.
13. **K. Mogyorósi**, J. Németh, L. Körösi, I. Dékány:  
Photooxidation of organic molecules on TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> and ZnO/ layered silicate nanocomposites in flow and batch reactors.  
8th International Conference on Colloid Chemistry, 18-20 September, Keszthely, Hungary, 2002. Abstracts of papers p.94.
14. J. Németh, **K. Mogyorósi**, I. Dékány, G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz:  
Preparation of ZnO and TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Suspension of Clay Mineral Supports in Dimethyl Sulfoxide.  
8th International Conference on Colloid Chemistry, 18-20 September, Keszthely, Hungary, 2002. Abstracts of papers p. 97.

Tudományos közlemény a témán kívül

E. Princz, I. Szilágyi, **K. Mogyorósi**, I. Labádi:  
Lanthanide complexes of ethylenediaminetetramethylene-phosphonic acid  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **69** (2002) 427-439.



## Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom Dékány Imre akadémikus úrnak, aki témavezetőként mindvégig hasznos elméleti és gyakorlati tanácsokkal látott el munkám során. Lehetővé tette továbbá számomra azt is, hogy más hazai és külföldi kutatócsoportok munkájába bekapcsolódjam, biztosítva ezáltal a téma sokrétű feldolgozását.

Köszönetemet szeretném kifejezni Ilisz Istvánnak és Dombi Andrásnak, akik nagyban hozzájárultak a disszertációban bemutatott eredmények eléréséhez. Németh József és Kun Róbert Ph.D. hallgatóknak is köszönettel tartozom segítségükért.

Szeretném köszönetemet kifejezni Fendler János professzor úrnak az első publikációim elkészítésében nyújtott segítségével. David Díaz professzor úr, America Vázquez-Olmos és Geonel Rodríguez-Gattorno személyében nemcsak kiváló kutatókat, hanem barátokat is találtam. Köszönet illeti Ezio Pelizzetti professzor urat, Paola Calza és Davide Vione kollégákat is, akik az Olaszországban végzett kísérleteimben segítettek.

Ezúton szeretnék köszönetet mondani Téglás Juditnak és Ráczné Kuhn Klárának a sok gyakorlati segítségért. A Kolloidkémiai Tanszék minden munkatársának köszönöm a bátorítást.

Köszönöm feleségemnek, családomnak és barátaimnak, hogy ezekben az években mellettem voltak, biztos háttérrel és motivációt jelentettek munkámhoz.