

Doktori (Ph.D.) értekezés tézisei

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

Mogyorósi Károly

*Témavezető: Dr. Dékány Imre  
egyetemi tanár, az MTA levelező tagja*

Szegedi Tudományegyetem  
Természettudományi Kar  
Kolloidkémiai Tanszék

Szeged

2003

## 1. Bevezetés és az értekezés célkitűzései

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. Szükség van tehát a hatékony és gazdaságos víztisztítási technológiák további fejlesztésére.

Az utóbbi két évtizedben megjelent, nagyhatékonyságú oxidációs eljárások egyik legdinamikusabban fejlődő területe a heterogén fotokatalízis. Megfelelő körülmények között a félvezetők 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 előállítása azonban még sok kihívást jelent. 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.

Olyan esetekben, ahol a szennyező anyagok egyszerű eltávolítása nem lehetséges, megoldást jelenthet az adszorpció (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 adszorbent.

Doktori értekezésem egyik célja a 2-10 nanométeres mérettartományba eső, fotokatalitikusan aktív anatáz nanorészecskék előállítása. Az előállítás 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. Célom volt a szol-gél eljárásban előállított porok röntgendiffrakciós, nitrogénadszorpció, 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 adszorbeált 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 organofilizált 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 irodalomban ismertetett 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 mikrokalorimetriás 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 keveréket és hidrofób nanokompozitot tartalmazó szuszpenziókban. 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.

## 2. Alkalmazott kísérleti anyagok és módszerek

Kísérleteimben Ti(IV)-prekuzorként titán(IV)-etoxidot, titán(IV)-izopropoxidot, titán(IV)-kloridot és titán(IV)-bromidot alkalmaztam. Közégeként nagy tisztaságú vizet, 2-propanolt és dimetil-szulfoxidot választottam. A pH beállításához és reaktánsként tömény hidrogén-klorid-oldatot, hidrogén-fluorid-oldatot és nátrium-hidroxidot használtam. Szerves felületmódosításhoz nátrium-citrátot és nátrium-2-etilhexanoátot használtam. Agyagásványok közül mádi bentonitot, a hexadecil-piridinium-kloriddal módosított organofilizált forma kiindulási anyagaként, wyoming-i (USA), Volclay és EXM838-as jelzésű Süd-Chemie nátrium-montmorillonitot használtam.

A fotokatalitikus kísérletekben szalicilsav, fenol és 2-klór-fenol modellvegyületeket használtam. Az ionerősség beállításához kálium-kloridot, illetve nátrium-fluoridot választottam. A teljes szerves széntartalom analízishez kálium-hidrogén-ftalát kalibrációs standardet és nagy tisztaságú oxigént, illetve argont 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 és a Bayertitan anatáz termékek voltak.

A vizes közegben előállított TiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O szolok abszorpciós jellemzésére és a szalicilsav koncentráció meghatározásához az Uvikon 930-as és a CHEM2000-UV-VIS (Ocean Optics) spektrofotométert használtam. A dimetil-szulfidos közegben keletkezett részecskék fluoreszcenciás tulajdonságait SPEX FluoroMax spektrofluorométerrel vizsgáltam.

A dinamikus fényszórásméréseket egy SEMATech gyártmányú készülékkel végeztem, mely mérésekből az aggregátumok átlagos hidrodinamikai átmérőjét határoztam meg.

A vizes diszperziókban lévő részecskék töltését, illetve áramlási potenciálját Mütek PCD 02-es töltésmeghatározó detektorral mértem meg. A titán-dioxid szol nátrium-montmorillonit szuszpenzióhoz való adagolása során a töltésemleges részecskeállapotnak megfelelő összetételt határoztam meg.

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) 1-15° (2 $\Theta$ ) szögtartományban, szobahőmérsékleten mértem, majd az elsőrendű Bragg-reflexiókhoz tartozó 2 $\Theta$ ° szögekből meghatároztam az adott agyagásványhoz rendelhető bázislaptávolságot. A 20-40° (2 $\Theta$ ) szögtartományban pedig a titán-dioxid kristályfázisaira jellemző reflexiókat elemeztem, a Scherrer-egyenlettel az átlagos részecskeátmérő adatokat számítottam.

A minták fajlagos felületének meghatározását a Micromeritics cég Gemini 2375 típusú automata gázadszorpciós készülékével végeztük. A nitrogén adszorpciós és deszorpciós izotermákat 77 K hőmérsékleten határoztuk meg.

Az előállított tián-dioxid mintákat és nanokompozitokat Derivatograph Q-1500 D típusú termoanalitikai készülékkel is megvizsgáltam. A termogravimetriás és a differenciál-termoanalízises méréseket levegőatmoszférában, 25-1000 °C hőmérséklet-tartományban végeztem.

Az elektronmikroszkópos vizsgálatokat a 100 kV-os gyorsítófeszültségű CM-10 Philips típusú elektronmikroszkóppal végeztem. A részecskék méretanalízisét az UTHSCSA Image Tool program segítségével végeztem el, meghatároztam a minták átlagos részecskeátmérőjét és a részecskeméreteloszlási függvényeket. A dimetil-szulfoxidos közegben előállított tián-dioxid részecskék nagyfelbontású elektronmikroszkópos (HR-TEM, JEOL 4000 Ex, 200 kV) vizsgálatát is elvégeztük.

A fotokatalitikus tesztekre választott szubsztrát molekulák adszorpcióját mikrokolorimetriás mérésekkel követtem (Thermal Activity Monitor, TAM 2277).

A fotokatalitikus folyamatok jellemzésére egy alkalmas analitikai módszer a teljes szerves széntartalom (Total Organic Carbon = TOC) meghatározás. A megvilágított szuszpenziókból meghatározott időnként vett mintákat a Euroglas 1200 típusú készülékkel mértem.

A Euroglas TOC 1200-készülékkel halogenidionok meghatározását is elvégeztem, így a klórion-, illetve a teljes klórtartalmat is mértem mind a vizsgált szuszpenzióban, mind az oldatfázisban, mind az elválasztott szilárd anyagokban.

A fenol, 2-klór-fenol és bomlástermékeik koncentrációjának változását folyadékkromatográfiásan mértük. Az analíziseket egy Merck-Hitachi L-7100 típusú pumpából és egy L-4250 UV-Vis detektorból álló kromatográfárral végeztük el.

A kísérletek többségénél merülőlámpás, termosztálható reaktort használtam, melyben egy 150 W teljesítményű, nagynyomású higanygőzlámpa volt a fényforrás. A lámpa 240-366 nm közötti hullámhosszúság-tartományban sugároz döntően. A reaktorba töltött, 375 ml térfogatú kevert szuszpenzió keresztül levegőt, vagy oxigént buborékolattunk át, állandó oldotoxigén-koncentrációt biztosítva ezáltal. A kísérletek során a megvilágított szuszpenzióból meghatározott időnként mintákat vettünk, és a mintákat analizáltuk. Néhány kísérletben úgynevezett fénykamrát 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 helyezhetők el a megvilágított mintatartók.

### 3. Az értekezés tézisei

#### T.1 A $TiO_2$ előállítása homogén nukleációval 2-propanol-víz közegben

Titán-tetraizopropoxid hidrolízisével és a  $Ti(OH)_4$  diszperzió savas peptizálásával 50 °C-on 12 óra alatt homogén  $TiO_2 \cdot x H_2O$  szol állítható elő, melyben a primer részecskeméret 1-2 nm és a szekunder részecskeméret (az aggregátumok mérete) 10-20 nm. Az 50 °C-on végzett hőkezelés hatására a keletkezett szol részecskéi jelentős mértékben (kb. 70 m%) anatóz fázisban vannak, a fennmaradó rész pedig amorf állapotban van. A szol-gél eljárás során a  $TiO_2 \cdot x H_2O$  diszperzió töménységétől és az adagolt sav mennyiségétől (pH-tól) függően keletkezhet csak anatóz, vagy anatóz és rutilt tartalmazó szol. A meghatározó molarány:  $n_{Ti(OiPr)_4} : n_{2-PrOH} : n_{H_2O} : n_{HCl}$ , ez befolyásolja tehát a kialakuló szol részecskéinek fázisát és a szol töménységét. Hidrotermális szol-gél eljárással (100-150 °C) szabályozott módon növelhető a kristályosság mértéke, amely a részecskeméret növekedésével ( $D = 3-8$  nm) és a fajlagos felület csökkenésével jár. Titán-tetraizopropoxid 2-propanolos hidrolízisekor igen nagy fajlagos felületű  $Ti(OH)_4$  (vagy  $TiO_2 \cdot 2 H_2O$ ) xerogél képződik ( $a^S_{BET} = 577$  m<sup>2</sup>/g), amely 320-400 °C között teljesen anatózzá alakul, mely mintában 12 nm-es anatóz részecskék vannak ( $a^S_{BET} = 106$  m<sup>2</sup>/g).

#### T.2 A $TiO_2$ előállítása homogén nukleációval dimetil-szulfoxid közegben

Titán-tetraklorid és titán-tetrabromid bázikus hidrolízisével előállítható stabilis titán-dioxid szol. Titán-tetraklorid esetében ez csak víz adagolásával is előidézhető. A titán-tetraklorid a dimetil-szulfoxiddal  $[Ti(Cl)_4(DMSO)]$  és  $[Ti(Cl)_4(DMSO)_2]$  összetételű komplexeket képez, amelyek a hidrolízis prekursorai lesznek, lassítva ezáltal a hidrolízis sebességét és így a titán-dioxid részecskék növekedését, ami az igen kicsi nanorészecskék kialakulásának kedvez. A kevésbé ionos karakterű (kovalensebb) titán-tetrabromid csak az oldott nátrium-hidroxid hatására hidrolizál, szabályozható sebességgel. A keletkezett szol részecskéi átlagosan 1-2 nm-esek (az abszorpciós spektrum és az XRD mérések eredményei szerint), noha a HR-TEM –mel megállapított méret ennél nagyobb ( $D \approx 4-5$  nm). Szerves stabilizáló ágensek közül a nátrium-citrát esetében a keletkezett részecskék - a HR-TEM felvételek szerint is -  $D = 1-2$  nm-esek, emissziós spektrumuk igen kis intenzitású, ami szintén a kis fokú kristályosságra utal. A HR-TEM vizsgálatok azt mutatják, hogy a szobahőmérsékleten keletkezett titán-dioxid részecskék kristályosak, részben rutil, részben anatóz fázisban alakulnak ki.

### *T.3 A TiO<sub>2</sub> heterogén nukleációjával kapcsolatos eredmények hidrofíl és hidrofób montmorilloniton*

3.a TiO<sub>2</sub>-montmorillonit nanokompozitok állíthatók elő 2-propanolban Na-montmorilloniton a titán-terazopropoxid előzetes adszorpcióját követő hidrolízisével és a 2-propanolból elválasztott termék levegőn végzett kalcinálásával (400 °C, 4 óra), (preadsorpció eljárás vagy heterogén nukleációs eljárás). Az így előállított nanokompozitok fajlagos felülete nem túl nagy (100-150 m<sup>2</sup>/g), ez elsősorban a TiO<sub>2</sub>-tartalomtól függ (minél nagyobb a TiO<sub>2</sub>-tartalom, annál nagyobb a fajlagos felület). A részecskék egy része az interlamelláris térben, míg egy jelentős hányaduk a külső felületeken növekedett, vagy egyszerűen csak egy fizikai keveréket alkot a montmorillonittal. A bázislap-távolságból meghatározott TiO<sub>2</sub>-pillérméret (≈ 3 nm) és a TEM-felvételekből meghatározott részecskeméret bizonyos esetekben jó egyezést mutatott (D = 3-4 nm). Ugyanakkor találtam olyan mintarészleteket is, ahol a részecskék láthatóan nem a lamellákon voltak, hanem önállóan és ezek a részecskék sokkal nagyobb méretűek (D ≈ 10-12 nm) voltak.

3.b A 2-propanolban diszpergált, hidrofób HDP-montmorilloniton adszorbeálódott titán(IV)-izopropoxid hidrolízisével és hidrotermális kristályosításával (150 °C, 12 óra) sikerült titán-dioxid interkalációt előidézni, ami azzal magyarázható, hogy az adszorbeált alkoxid a belső felületeken hidrolizált el és így abból ott keletkeztek az igen kicsi nanorészecskék. Az így készített katalizátor-adszorbens hidrofób kompozit (HDPM-T) adszorpciósi méréseim szerint megőrizte az adszorpciósi kapacitását.

### *T.4 A titán-dioxid és montmorillonit heterokoagulációra vonatkozó eredmények*

4.a A különböző pH-jú TiO<sub>2</sub> · x H<sub>2</sub>O szol (pH = 4 és pH = 1) montmorillonit szuszpenzióhoz történő adagolásával (heterokoagulációs eljárással) TiO<sub>2</sub>-tartalmú nanokompozitok állíthatóak elő. Ezek a kompozitok minden hőkezelés (hidrotermális eljárás vagy kalcinálás) nélkül már anatóz fázisban tartalmazzák a titán-dioxidot, hiszen a kristályosítás már a szolban végbemegy (50 °C). Eljárásomban új, hogy a heterokoaguláltatást kis primer és szekunder méretű, anatóz nanorészecskéket tartalmazó szollal végeztem el. Az eddig bemutatott eljárásokban az alkalmazott titán-dioxid szolok pH-ja 0,7-1,8 pH-tartományban volt, feltételezve, hogy magasabb pH-kon a pillérek kialakulását a nagyobb titán-dioxid aggregátumok megakadályozzák.

4.b Szisztematikusan változtatva a TiO<sub>2</sub> szol és a montmorillonit szuszpenzió keverési arányát 20, 33, 50, 66, 75 m% TiO<sub>2</sub>-tartalmú nanokompozitokat állítottam elő. A minták fajlagos felülete nem függött számottevően az alkalmazott montmorillonittól, illetve a TiO<sub>2</sub>-szol töménységétől, viszont

függött a  $\text{TiO}_2$ -tartalomtól és a heterokoagulátásra felhasznált szol pH-jától. A savas ( $\text{pH} = 1$ ) szollal előállított minták fajlagos felülete minden esetben nagyobb volt. A  $\text{TiO}_2$ -tartalom növelésével elérhető maximum ( $280 \text{ m}^2/\text{g}$ ) kb. a  $66 \text{ m}\%$   $\text{TiO}_2$ -tartalomnál van.

4.c A  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ -on végzett kalcinálás növelte az anatóz részecskék méretét és csökkentette a nanokompozitok fajlagos felületét, a bázislaptávolság azonban nem változott a kevésbé savas ( $\text{pH} = 4$ ) szollal előállított minták esetében. A pillérek nagysága számottevően nem, míg a külső felületeken lévő részecskék mérete jelentősen növekedett. A savas ( $\text{pH} = 1$ ) szollal készített,  $50 \text{ m}\%$   $\text{TiO}_2$ -tartalmú minta és az ebből a mintából kalcinálással készített minta bázislaptávolság és részecskeméret adatai közel azonosak, tehát ez az eljárás stabilisabb szerkezetet eredményez.

#### *T.5 A szalicilsav és a fenol adszorpciója titán-dioxidon*

A meghatározott izotermák alapján megállapítható, hogy a szalicilsav preferáltan adszorbeálódott a Degussa P25  $\text{TiO}_2$  ( $43 \text{ m}^2/\text{g}$ ) és az általam előállított kétféle titán-dioxid katalizátor felületén ( $106 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $237 \text{ m}^2/\text{g}$ ) is. Az izotermák telítési szakasza alapján az adszorbeált mennyiség körülbelül  $0,059$ ,  $0,172$  és  $0,443 \text{ mmol/g}$ . Fenol-oldatok esetében - annak igen csekély adszorpciója miatt - adszorbeált mennyiséget megbízhatóan nem lehet mérni. A fenol adszorpciója titán-dioxidon méréseim szerint igen kicsi hőeffektusokat szolgáltat, szignifikáns eltérést a párhuzamosan végzett „vak” titrálás eredményeitől csak  $\text{pH} = 7$ -es méréseknél tapasztaltam. A fenol legalább egy nagyságrenddel kisebb fajlagos adszorpciós hőeffektust mutat, mint a szalicilsav.

#### *T.6 Az adszorpciós tulajdonságok és a fotokatalitikus bomlásebességek viszonya*

A szalicilsav esetében, amely jól adszorbeálódó vegyület, a fotooxidáció jelentős mértékben lejátszódhat a felületi lyukakon közvetlenül, így a kisebb részecskeméret, nagyobb fajlagos felület kedvez a gyors fotooxidációnak. A felületi direkt fotooxidáció szempontjából a kemisorbeálódott szalicilsav molekulák a legaktívabbak, ezért a nagyobb adszorbeált mennyiség nagyobb bomlásebességet is jelent. A mikrokalorimetriás és adszorpciós eredményekkel összhangban a bomlási folyamatok kezdeti reakciósebesség értékei a  $k_{\text{Bayertitan}} < k_{\text{P25}} < k_{\text{TiO}_2/\text{AC-400/4}}$  irányban növekedtek. A fenol esetében, amely gyengén adszorbeálódó vegyület, a fotooxidáció sebességének növelése a titán-dioxid kristályosságának növelésével érhető el. A gerjesztés során keletkező gyökök mennyisége növekszik a kristályosság mértékével, ezáltal a felület közelében nagyobb hatékonysággal játszódnak le az oxidációs



folymatok. A szol-gél eljárásból nyert titán-dioxid hidrotermális kristályosítása (50-150 °C) egyértelműen növelte a katalitikus aktivitást fenol fotooxidációjára nézve, ami a nagyobb kristályossági fokkal magyarázható. Itt rá kell mutatni arra, hogy a heterogén fotokatalízis esetében nem szükséges, hogy a kisebb részecskék és a nagy fajlagos felület biztosítja feltétlenül a nagyobb elérhető katalitikus aktivitást, mert a kisebb részecskeméret nagyobb gerjesztési igénnyel is járhat együtt. Valószínűsíthető, hogy a félvezetőkben a megvilágítás hatására keletkező elektron-lyuk párok rekombinációjának valószínűsége nagy, hogyha túl kicsi a rendezettség (kristályosság) a részecskékben.

### *T.7 A szalicilsav és a fenol bomlássebességének függése a TiO<sub>2</sub>-montmorillonit kompozitok összetételétől*

A heterokoagulációs eljárással nyert nanokompozitok közül az 50 m% titán-dioxid-tartalmú, savas (pH = 1) szollal előállított mintán mért bomlássebesség nagyobb, mint a Degussa P25 TiO<sub>2</sub>-on. A titán-dioxid tartalomra vonatkoztatott, időegység alatt elbomló szalicilsav mennyisége a különböző titán-dioxid-tartalmú kompozitokon lényegesen nagyobb, mint a Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizátoron. A legnagyobb fajlagos bomlássebességet a 33 m% titán-dioxid-tartalomnál mértem, ami arra utal, hogy a titán-dioxid a leginkább hozzáférhető formában ilyen kompozit-összetétnél van. A TiO<sub>2</sub>-montmorillonit nanokompozitok kalcinálása - a katalitikus tulajdonságokra nézve - nem járt kedvező hatással, mivel a kompozit szerkezete tömörödik és ezáltal a hozzáférhető aktív felület nagysága csökken. A Degussa P25 TiO<sub>2</sub> katalizátoron mért fenol fotooxidációs sebességét legjobb mértékben (≈ 73 %-ban) a 66 m% titán-dioxid-tartalmú nanokompozit katalizátorok közelítették meg, a legnagyobb alkalmazott szuszpenziótöménység mellett (0,50 m/v%).

### *T.8 Az adszorpció és a fotokatalízis kapcsolata hidrofób TiO<sub>2</sub>-montmorillonit katalizátor-adszorbens rendszereken*

Különböző rendszerekben vizsgáltam a 2-klór-fenol bomlását: direkt fotolízissel oldatban, Degussa P25 TiO<sub>2</sub> szuszpenzióban, HDP-monmorillonit (HDPM) és Degussa P25 TiO<sub>2</sub> fizikai keveréket tartalmazó szuszpenzióban, valamint titán-dioxiddal pillérezett hidrofíl (TPM) és hidrofób nanokompozitot (HDPM-T) tartalmazó szuszpenziókban.

8.a A hidrofób HDPM-T nanokompozit rendszer (17 m% TiO<sub>2</sub>, D<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 8 nm) ugyanolyan jó adszorbens, mint a HDPM és Degussa P25 TiO<sub>2</sub> fizikai keverék, ugyanakkor ebben az esetben a fotooxidáció az organofilizáló kationokat sem kímélte (kb. 25 %-uk elbomlott 10 óra alatt). Ennek oka valószínűleg az, hogy a HDP<sup>+</sup>-kationokhoz túl közel is vannak gerjesztett TiO<sub>2</sub> nanorészecskék. A HDPM-Degussa P25 TiO<sub>2</sub> fizikai keverék tehát jobb a lebontás szempontjából,

mivel ott a gyökök nem képesek a lemezek közé bejutni, mert hamarabb elbomlanak aktív ütközések eredményeként. Megállapítottam továbbá azt is, hogy a teljes szerves széntartalom csökkenés sebessége (-dTOC/dt) összemérhető a Degussa P25-ön mért értékkel.

8.b A hidrofíli TPM rendszer (17 m% TiO<sub>2</sub>) esetében relatíve nagy a 2-klór-fenol bomlásának sebessége, ugyanakkor a teljes mineralizáció sebessége közel elhanyagolható nagyságú, mivel itt a részecskeméret túl kicsi (D<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 3,4 nm) és így a kristályosság foka is alacsony.

#### 4. A doktori értekezés alapját képező közlemények

- 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. IF: 0,379
- 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. IF: 1,186
- 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. Technol.*, **36** (2002) 3618-3624. IF: 2,707
- 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. IF: 2,866
- 5) **K. Mogyorósi**, I. Dékány, J. H. Fendler,  
Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles  
*Langmuir*, **19** (2003) 2938-2946. IF: 3,248
- 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. IF: 0,207
- 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). IF: 1,350

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). IF: 1,182

*Összes impakt faktor: 13,125*

## **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**.

## **5. Egyéb közlemények**

E. Princz, I. Szilágyi, **K. Mogyorósi**, I. Labádi:  
Lanthanide complexes of ethylenediaminetetramethylene-phosphonic acid  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **69** (2002) 427-439. IF: 0,717

## **6. Konferenciaelőadások és poszterek**

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. Kőfaragó, J. Németh, **K. Mogyorósi**, I. Dékány, J. H. Fendler:  
Semiconductor nanoparticles in layer-by-layer assembly for photocatalytic 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. Kőrösi, 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.



## NYILATKOZAT

**Alulírott nyilatkozom, hogy a jelölt téziseit ismerem, a jelzett közleménye(ke)n alapuló, adott tézispont(ok)ban bemutatott tudományos eredményekben a jelölt szerepe meghatározó fontosságú, azokat tudományos fokozat megszerzéséhez nem használtam fel és ilyen célból a jövőben sem használom fel.**

*Dr. Dékány Imre témavezető*

Elismerem továbbá azt is, hogy a Németh József és Kun Róbert doktoranduszokkal közös publikációkban bemutatott, a tézisekben és az értekezésben megfogalmazott eredmények szempontjából a jelölt hozzájárulása a mérvadó.

(1-8. tézispontok; 1-8. közlemények).....

*Dr. Dombi András*

(8. tézispont; 4. és 6-7. közlemények).....

*Dr. Ilisz István*

(8. tézispont; 4. és 6-7. közlemények).....

*Dr. Farkas András*

(8. tézispont; 4. és 6-7. közlemények).....

*Németh József*

(1., 4., 6-7. tézispontok; 2., 8. közlemények).....

*Kun Róbert*

(1., 4., 6-7. tézispontok; 8. közlemény).....

*Kőrösi László*

(1., 4., 6-7. tézispontok; 8. közlemény).....