

**Rétegszilikátokkal stabilizált ZnO és SnO₂
nanorészecskék szerkezeti és fotooxidációs
tulajdonságai**

Németh József

Témavezető: Dr. Dékány Imre
egyetemi tanár, akadémikus

Előzmények és célkitűzések

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

Munkám első céljának azt tekintetem, hogy az ilyen káros anyagok fotokémiai úton történő ártalmatlanítására (fotooxidációjára) a lehető legnagyobb hatásfokkal képes nanométeres szemcseméretű ZnO- és SnO₂-tartalmú katalizátorokat állítsak elő. Munkám második célja az volt, hogy az alkalmazott szintézis eljárás önmagában is környezetbarát módszer legyen, elkerülve a nanorészecskék preparálása során szokásos nagy mennyiségű szerves oldószer és felületaktív anyag használatát. Ennek érdekében elsősorban vizes közegű szintézismódszereket dolgoztam ki, stabilizálószerként természetes anyagokat, agyagásványokat használva, melyek maguk is nanoszerkezetű anyagoknak tekinthetők.

Harmadik fő célomnak azt tekintetem, hogy szerves modellmolekulák fotooxidációjának vizsgálatán keresztül feltárjam, hogy az egyes előállított félvezetőknek, mint katalizátoroknak a szerkezeti paraméterei hogyan befolyásolják a fotokatalitikus hatékonyságot. Így a katalitikus szempontból különösen fontos optimalizálás elvégezhető, a fotooxidációs hatások javítható. Negyedik célnak azt tűztük ki, hogy kidolgozzuk a preparált katalizátorok üzemi méretű alkalmazásához szükséges kísérleti körülményeket, így sor került ZnO-tartalmú nanofilmek preparálására, melyek áramlásos fotoreaktorban kerültek alkalmazásra.

Kísérleti módszerek

Az előállított nanokompozitok félvezetőtartalmát kémiai analízis segítségével állapítottuk meg, szerkezetüket pedig röntgendiffrakciós (XRD), N₂-gázadszorpció, transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkópos (HRTEM), atomerő mikroszkópos (AFM), Mössbauer-spektroszkópiás és termoanalitikai (DTA-TG) módszerekkel vizsgáltuk. A hordozó nélküli nanorészecskék jellemzőit ultraibolya-látható (UV-VIS) abszorpció és emissziós spektrofotometriával is vizsgáltuk, valamint töltésmeghatározó detektorral meghatároztuk a nanokristallitok áramlási potenciálját is.

A nanokompozitok és a szalicilsav modellmolekula kölcsönhatását néhány kiválasztott esetben titrációs mikrokalorimetriás vizsgálatokkal jellemeztük. A modellvegyületek fotooxidációjának előrehaladását UV-VIS abszorpció spektrofotometria alkalmazásával követtük.

Új tudományos eredmények

1. Nanorészecskék és nanokompozitok előállítása

- 1.1. Új, vizes közegű, homogén nukleációs szintézismódszereket dolgoztam ki ZnO nanorészecskék előállítására cink-acetát prekursor vegyületből kiindulva, fotolízis valamint lúgos és termikus hidrolízis alkalmazásával. A fenti eljárással közel monodiszperz, $d = 5-9$ nm átmérőjű részecskéket állítottam elő.
- 1.2. Új, dimetil-szulfoxid közegű homogén és heterogén nukleációs eljárásokat dolgoztam ki ZnO nanorészecskék előállítására. Agyagásványok jelenlétében a diszperziókban jelenlévő nanorészecskék koncentrációja jelentősen növelhető, anélkül, hogy méretnövekedés (aggregáció) következne be. Ez arra utal, hogy az agyagásványok – a kristályokat a felületükön növesztve – alkalmasak a nanorészecskék méretstabilizációjára.
- 1.3. A heterokoagulációs eljárással előállított nanokompozitok esetében az ellenkező előjelű felületi töltéssel rendelkező komponensek (a pozitívan töltött nanorészecskék és a negatívan töltött rétegszilikát-lemezek) közötti elektrosztatikus kölcsönhatás eredményeképpen interkalációs kompozitszerkezet képződik.
- 1.4. A heterogén nukleációval előállított ZnO/rétegszilikát nanokompozitok szerkezeti paraméterei (bázislaptávolság, fajlagos felület, porozitás) a pH, a prekursor ionok és az agyagásvány koncentrációjának megfelelő beállításával szabályozhatók. A pH-nak kitüntetett szerepe van a kompozitszerkezet kialakulásában. Növekvő pH hatására nagyobb mennyiségű Zn^{2+} -ion hidrolizál, ezért növekvő bázislaptávolságokat, csökkenő fajlagos felületet és szélesebb részecskeméret-eloszlási függvényeket kaptam.
- 1.5. Az SnO_2 /rétegszilikát nanokompozitok esetében végrehajtott vizsgálatok szerint a vizsgált katalizátorok bázislaptávolsága maximumfüggvény szerint változik a kalcinálási hőmérséklettel, a fajlagos felület viszont folyamatosan csökken. Az optimális kalcinálási hőmérséklet-tartományban mezopórusos szerkezet alakul ki. A megfelelő hőkezelés tehát szintén alapvető szerepet játszik a kompozitok végső szerkezetének kialakításában.

- 1.6. A fotolízist alkalmazó eljárással készült pozitív töltésű ZnO nanorészecskék felhasználásával, valamint szintetikus hektorit rétegszilikátot alkalmazva két dimenziós heterokoagulációs folyamatban önrendeződő ZnO/hektorit kompozit nanofilmekeket állítottam elő, melyek interkalációs szerkezettel rendelkeznek.
- 1.7. Modellt dolgoztam ki a nanokompozitok pillérezett szerkezetének jellemzése céljából. A modell alapján végzett számítások által jósolt fajlagos felület és részecskeméret adatok összhangban vannak a kísérletileg nyert adatokkal, így az felhasználható a pillérezett nanostruktúrák szerkezeti tulajdonságainak előrejelzésére. Megállapítottam, hogy a nanorészecskék interkalációja nem tárja fel teljesen az interlamelláris térréseket, hanem a lamellák jelentős része összetapadva marad.

2. Fotooxidációs vizsgálatok

- 2.1. A rétegszilikátokban interkalált, nanokristályos ZnO részecskék esetében, szalicilsav tesztmolekula alkalmazásával mért fajlagos bontási sebesség a makrokristályos ZnO esetében mért érték 0,6 – 5,4-szerese. Magasabb bontási sebességet figyeltünk meg a nagyobb fajlagos felülettel rendelkező minták esetében, ami a szalicilsav közvetlen felületi oxidációs mechanizmusára utal. Azonos ZnO-tartalom esetén a nagyobb transzmittanciával rendelkező agyagásvánnyal (hektorittal) készült nanokompozit magasabb fotooxidációs aktivitást mutat.
- 2.2. A rétegszilikátokban interkalált, nanokristályos SnO₂ részecskék esetében szalicilsav tesztmolekula alkalmazásával mért fajlagos bontási sebesség a makrokristályos SnO₂ esetében mért érték 6,6 – 20,5-szöröse között váltakozik. Ebben az esetben szintén megfigyelhető, hogy a nagyobb fajlagos felületű katalizátorokon a bomlás sebessége növekszik.
- 2.3. A porkatalizátorok fotooxidációs hatékonysága maximumfüggvény szerint változik az alkalmazott katalizátor mennyiségétől, ami a nagy koncentrációk esetén fellépő önárnyékoló hatással magyarázható. A hatékonyság szintén maximumot mutat a kalcinálási hőmérséklet függvényében, ami az alacsony hőmérsékleten még kialakulatlan fém-

oxid rácsszerkezettel ill. a magasabb hőmérsékleten fellépő jelentős méretnövekedéssel magyarázható.

- 2.4. A filmkatalizátorok esetében a kerozin lebontását vizsgáló kísérletekben a kalcinált filmekben magasabb fajlagos bomlási sebességet tapasztaltunk mint a nem hőkezelt nanorétegek alkalmazása során. A kalcinált ZnO/hektorit filmek alkalmazásával a 3 órás besugárzás után a szennyezőanyag 39,2 %-át sikerült eltávolítani.

Tudományos közlemények

Az értekezés anyagából megjelent közlemények

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

7. L. Körösi, **J. Németh**, I. Dékány:
Structural and Photooxidation Properties of SnO₂/Layer Silicate
Nanocomposites
(*Appl. Clays*, elfogadva, 2004)
- IF: 1,115
Σ IF: 12,986

Egyéb közlemények

1. **J. Németh**, I. Dékány:
The Effect of Nanoparticle Growth on Rheological Properties of Silica
and Silicate Dispersions
(*Colloid and Polymer Sci.* 2000, 278, 211-219)
- IF: 1,132
2. I. Dékány, **J. Németh**, M. Szekeres, R. Schoonheydt:
Surfacial Liquid Sorption and Monolayer Forming Properties of
Hydrophilic and Hydrophobic Stöber Silica Particles
(*Colloid and Polymer Sci.*, 2003, 282, 727-737)
- IF: 1,132
3. T. Szabó, **J. Németh**, I. Dékány:
Zinc Oxide Nanoparticles Incorporated in Ultrathin Layer Silicate
Films and Their Photocatalytic Properties
(*Coll. Surf. A.*, 2004, 230, 23-35)
- IF: 0,888
4. R.H.A. Ras, **J. Németh**, C. T. Johnston, I. Dékány, R.A. Schoonheydt:
Infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) study of smectite
clay monolayers
(*Thin Solid Films*, elfogadva, 2004)
- IF: 1,266
Σ IF: 4,418
- Mindösszesen: **Σ IF: 17,404**

Szabadalom

Dékány Imre, *Németh József*, Patzkó Ágnes, Nagy László, Molnár Árpád:
Eljárás környezetszennyező modell harcanyagok fotooxidációs lebontására
cink-oxid tartalmú monokationos montmorillonitok vizes szuszpenziójában
Magyar Szabadalom, bejelentés ideje: 2003. január, Hiv. jel: 451/1/2002,
Aktaszám: 97384-1883451

Konferencia előadások, poszterek:

1. I.Dékány, **J. Németh**, K. Mogyorósi, Z. Király:
Nanoparticles in Clay Mineral Matrixes
EUROCLAY '99 Conf. of the European Clay Groups Association
5-9 September, 1999, Krakow, Poland.
2. **Németh J.**, Dékány I.:
Nanostrukturált fém-szulfid félvezetők szintézise és vizsgálata
különböző hordozók
XXII. Kémiai Előadói Napok, Szeged, 1999. nov. 1-3., Abstr. p. 78-79.
3. I. Dékány, T. Pernyeszi, K. Mogyorósi, **J. Németh**, J.H. Fendler:
Preparation of Semiconductors Intercalated in Clays and Their
Photocatalytic Properties
*13th International Conference on Photochemical Conversion and
Storage of Solar Energy* 30 July – 4 August, 2000, Colorado, Abs.
p.W8-O-6
4. I. Dékány, K. Mogyorósi, **J. Németh**, J.H. Fendler:
Preparation and Structural Properties of Semiconductor Nanoparticles
in Layered Supports
14th International Symposium on the Reactivity of Solids
27-31 August 2000, Budapest, Hungary, Abstr. p.28.
5. **J. Németh**, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler:
Preparation of ZnO and SnO₂ Semiconductor Nanoparticles
Intercalated in Montmorillonite
3rd International Conference of the Kolloid-Gesellschaft e. V.,
25-28 September, 2000, Budapest, Hungary, Abstr. p.145.
6. Dékány I., Szűcs A., **Németh J.**, Papp Sz.:
Nanoszerkezetű anyagok: rétegszilikátokkal és polimerekkel stabilizált
nanorészecskék előállítása
Közgyűlési előadás a Magyar Tudományos Akadémián
Budapest, 2000. május, Abstr. p. 1141-1157.

7. L. Körösi, **J. Németh**, I. Dékány, J. H. Fendler:
Preparation and Use of Layered Silicate Incorporated SnO₂
Nanoparticles as Catalysts for the Photodegradation of Organic
Pollutants
Particles 2001 Conference, Orlando, Florida, 24-27 February 2001.
8. A. Szeri, Gy. Kőfaragó, **J. Németh**, K. Mogyorósi, I. Dékány,
J. H. Fendler:
Semiconductor Nanoparticles in Layer-by-Layer Assembly for
Photocatalytical Application
Particles 2001 Conference, Orlando, Florida, 24-27 February 2001.
9. **J. Németh**, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler
Photooxidation of Organic Molecules on SnO₂ and ZnO/Layered
Silicate Nanoparticles in Flow and Batch Reactors
*Hungarian-American Workshop on Molecular Catalyst Design for
Green Chemistry* 23-26 May, 2002, Budapest, Hungary, Abstr. p. 20.
10. **J. Németh**, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler
Photodegradation of Organic Pollutants on SnO₂ and ZnO/Layered
Silicate Nanocomposites
Interfaces Against Pollution 2nd International Conference
27-30 May, 2002, Lillafüred, Hungary Abstr. p. 146.
11. I. Dékány, K. Mogyorósi, **J. Németh**, Á. Patzkó, J. H. Fendler:
Photodegradation of Organic pollutants on Semiconductor
Nanoparticles Intercalated in Clay Minerals
Interfaces Against Pollution 2nd International Conference
27-30 May, 2002, Lillafüred, Hungary Abstr. p. 43.
12. **J. Németh**, K. Mogyorósi, I. Dékány, G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz:
Preparation of ZnO and TiO₂ Nanoparticles in Suspension of Clay
Mineral Supports in Dimethyl Sulfoxide
8th Conference on Colloid Chemistry
18-20 September, 2002, Keszthely, Hungary Abstr. p. 97.
13. K. Mogyorósi, **J. Németh**, L. Körösi, I. Dékány, J. H. Fendler:
Photooxidation of Organic Molecules on TiO₂ and SnO₂ and
ZnO/Layered Silicate Nanocomposites in Flow and Batch Reactors
8th Conference on Colloid Chemistry
18-20 September, 2002, Keszthely, Hungary Abstr. p. 94.

14. G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz, A. Vázquez-Olmos, **J. Németh**, I. Dékány:
Synthesis of ZnO Nanoparticles from Spontaneous Alkaline Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts in Polar Organic Media
8th Conference on Colloid Chemistry
18-20 September, 2002, Keszthely, Hungary Abstr. p. 124.

15. R. A. Schoonheydt, R. H. A. Ras, **J. Németh**, C. T. Johnston:
Organization of Particles and Molecules in Clay Mineral Nanofilms
Euroclay 2003, 10th Conference of the European Clay Groups Association, 22-26 June, 2003, Modena, Italy, Abstr. p. 255.

16. **J. Németh**, R. H. A. Ras, E. I. Franses, C. T. Johnston, R. A. Schoonheydt:
Hybrid Langmuir-Blodgett Monolayers of Clay: an Infrared and Atomic Force Microscopy Study
Euroclay 2003, 10th Conference of the European Clay Groups Association, 22-26 June, 2003, Modena, Italy

17. **J. Németh**, R. H. A. Ras, C. T. Johnston, I. Dékány, R. A. Schoonheydt:
Hybrid Langmuir-Blodgett Monolayers of Surfactants and Clay: Molecular and Particulate Organization
Workshop on Nanomaterials and Catalysis
5-6 February, 2004, Bremberg, Belgium

18. **Németh József**, Dékány Imre:
Rétegszilikátokkal stabilizált ZnO és SnO₂ nanorészecskék szerkezeti és fotooxidációs tulajdonságai
Előadás (PhD elővétel) az MTA-SZAB Anyagtudományi Munkabizottság ülésén, 2004. február 19.