

## Oxid-bázisú bevonatrendszerek, réteges szerkezetű anyagok szintézise és felületi tulajdonságainak vizsgálata (K62175)

A kutatási feladat két alprogramját a vizsgálati metodológia (termikus analízis, tömegspektroszkópia, rezgési spektroszkópia) azonossága és a felületi jelenségek értelmezésének hasonlósága köti össze.

**A. alprogram:** *elektrokatalikus aktivitású vegyesoxid bevonatok képződési mechanizmusának vizsgálata.*

*Az általunk kidolgozott in situ vizsgálati metodológia alkalmazásával a prekursor sók vizes ( $H_2IrCl_6$ ,  $Ru(OH)Cl_3$ ,  $Sn(OH)_2(CH_3COO)_{2-x}Cl_x$ ), illetve alkoholos ( $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $TaCl_5$ ) oldatából szol-gél eljárással titánlemez hordozón hőkezeléssel kialakított  $IrO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $SnO_2$  egykomponensű rendszerek, valamint  $IrO_2 - SnO_2$ ,  $RuO_2 - SnO_2$ ,  $IrO_2 - Ta_2O_5$ , illetve  $RuO_2 - IrO_2 - SnO_2$  vegyesoxid filmek képződési mechanizmusának részletes tanulmányozását végeztük el, tömegspektrometriás bomlásgáz analízissel kiegészített termogravimetriás (TG-MS), Fourier-transzformációs emissziós infravörös (IRES) és ciklikus voltametriás (CV) módszerek alkalmazásával. A 200-400 nm vastagságú film képződése során a fő reakció (a kloridok oxiddá alakulása) mellett lejátszódó, s a bevonat tulajdonságait jelentősen befolyásoló szekunder reakciókat (pl. intramolekuláris hidrolízis, felületi karbonilok, karboxilátok, karbonátok, Zundel-típusú szerkezetek képződése és bomlása) részletesen elemeztük. Összefüggést mutattunk ki a filmkialakulás hőmérséklete és a bevonat összetétele, illetve az elektrokémiai aktivitás és a bevonat nemesfém-tartalma között. A bevonatokat fenol-tartalmú modell szennyvíz, illetve gyógyszeripari technológiai szennyvíz lebontására sikeresen alkalmaztuk.*

Az  $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ ,  $TaCl_5$  és  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  prekursorok alkoholos (izopropanol, etanol) oldatából preparált  $IrO_2 - Ta_2O_5$  és  $IrO_2 - SnO_2$  vegyesoxid rendszerek esetében már alacsony hőmérsékleten (pl. 150 °C-on) intramolekuláris hidrolitikus reakcióban keletkező oxidos komponenseket, nemesfém-karbonilokat, karboxilát-típusú szerkezeteket mutattunk ki. A visszatartott oldószer esetében a szén-szén kötés felhasadása, illetve az alacsony hőmérsékletű  $CO_2$  képződés a nemesfém katalizáló hatásának tulajdonítható. A széles összetétel tartományban szilárd oldatot alkotó vegyesoxid film kialakulásának végső hőmérséklete a nemesfém-tartalommal szoros korrelációt mutat.

A vizes oldatból történő oxidfilm preparálás során nagyobb hozam érhető el, mivel a pirolitikus lépések során az elgőzölgés mértéke jelentősen csökken. A  $H_2IrCl_6$ ,  $Ru(OH)Cl_3$  és  $Sn(OH)_2(CH_3COO)_{2-x}Cl_x$  prekursorok vizes oldatából előállított  $IrO_2 - SnO_2$  és  $RuO_2 - SnO_2$  típusú bevonatok kialakulása az alkoholos oldatoknál tapasztalt mechanizmustól lényegesen eltér. Bár mindkét esetben a két oxid komponens szilárd oldatot képez, s a filmképződés hőmérséklete és a nemesfém-tartalom között szoros korreláció állapítható meg, a hőkezelés során keletkező, majd magasabb hőmérsékleten elbomló szerves felületi specicsenek varianciája lényegesen nagyobb, mint az alkoholos oldatból történő preparálás esetén. A különféle karbonilok mellett híd-, illetve kelát-típusú felületi karbonátok keletkeznek, míg az acetát ligandum bomlása gyakorlatilag a klóreltávozással egyidejűleg (400 °C felett) megy végbe. Az anódos csúcstöltés (s ennek megfelelően az elektród felületén az aktív centrumok száma) 50 - 70 % nemesfém-tartalom között maximális. Ez hasonló az egyéb  $IrO_2$  tartalmú bevonatokhoz, de ennél a preparálási technikánál oxigénfejlődési reakciók esetén lényegesen nagyobb kopásállóság jelentkezik.

A  $RuO_2 - IrO_2 - SnO_2$  összetételű vegyesoxid rendszer esetében a filmkialakulás hőmérséklete az irídium-tartalommal arányosan növekszik. Az anódos csúcstöltés (s ennek

megfelelően az elektrokémiai szempontból aktív felület nagysága) azonban kb. 18% irídium-tartalom esetében éles maximumot mutat. Ennél az összetételnél a gyorsan szilárduló bevonatban jelentős mennyiségű gáznemű bomlástermék keletkezik, mely a külső felületi rétegben repedéseket, pórusokat hoz létre, s ily módon a fajlagos felület (illetve az elektrokémiai aktív nemesfém komponens diszperzitás-foka) megnövekszik.

A 250 °C hőmérsékleten, 50 bar nyomáson elvégzett szennyvíz-lebontási kísérletek biztató eredményeket adtak. A vizsgált gyógyszeripari technológiai szennyvíz esetében a RuO<sub>2</sub>-ot és IrO<sub>2</sub>-ot is tartalmazó bevonat mind a TOC, mind a COD értéket 3 órás kezelés során 87%-al csökkentette. A fenolát-tartalmú szennyvíz esetén 2 óra alatt a TOC érték 84%-al, a COD érték 82%-al csökkent. Az IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> típusú vegyesoxid esetében a fenolát-tartalmú modell szennyvíz TOC értéke 2 óra alatt 85%-al, a COD érték 89%-al csökkent.

## **B. alprogram: réteges szerkezetű ásványok vizsgálata.**

*Rendezett és rendezetlen szerkezetű kaolinok esetében mechanokémiai felületmódosítást végeztünk, melynek eredményeit termoanalitikai (TG-DTG-DTA), Fourier-transzformációs infravörös (DRIFT) és Raman mikrospektroszkópiai módszerekkel, röntgendiffrakcióval, valamint fajlagos felület, illetve pórusméret és pórustérfogat eloszlás mérésekkel teszteltük. A kaolin kvarc-tartalmának mechanokémiai hatását az őrlés során kemometriai módszerekkel vizsgáltuk. A mechanokémiai úton aktivált, illetve az aktivált-interkalált-termikusan deinterkalált minták tulajdonságainak összehasonlítását nitrogén- és ammónia-adszorpciós vizsgálatokkal végeztük el. A karbamiddal kialakított interkalációs komplexek összehasonlító vizsgálata az oldatos és a mechanokémiai (együttőrléses) módszer alkalmazásával történt. A karbamid beépülési mechanizmusára vonatkozóan új modellt publikáltunk. A mechanikai tulajdonságok javítása céljából polimerbe ágyazható, nanométer-tartományba eső delaminált kaolinit interkalációval (s az azt követő termikus deinterkalációval) történő előállítására sikeres előkísérleteket végeztünk. A delaminált állapot fenntartása, a nanorészecskék és a polimer között kialakult határfelület tanulmányozása, valamint az exfoliációra alkalmas interkalációs reagensek (és réteges szerkezetű ásványok) körének feltérképezése további szisztematikus vizsgálatokat igényel.*

*Az aktivált felületű ásványos kompozitok előállítása céljából vizsgálatainkat más típusú (ioncserére, illetve adszorpcióra alkalmas), hidroxil-csoportokat tartalmazó anyagokra is kiterjesztettük (hidrotalcit, attapulgit, hidromagnezit, hidrocinkit, nesquehonit aurichalcit, szepiolit, jarosit, alunit). Vizsgálatainkat (az alunit és az attapulgit kivételével) általunk szintetizált mintákon végeztük. A dehidratáció és az azt követő részleges kontrakció, a dehidroxiláció, valamint a dehidroxilációval egyidejűleg lejátszódó bomlásfolyamatok (pl. dekarbonizáció) szisztematikus tanulmányozását dinamikus, illetve a termodinamikai egyensúlyt megközelítő (kontrollált sebességű) termoanalitikai vizsgálatokkal végeztük el.*

Mechanokémiai kezelés (száraz őrlés) hatására a kaolinit szerkezet részleges dehidroxilációja megy végbe, s az aktív felületi centrumokon a keletkező víz adszorbeálódik (egy része 400 °C-ig is jelen van). A mechanokémiai úton kezelt, formamiddal interkalált, majd termikusan deinterkalált kaolin felületén „szuper-aktív” felületi centrumok alakulnak ki, melyek a formamidot mintegy 300 °C-ig visszatartják, s *in situ* ammóniára és szén-monoxidra bontják el. Míg a fajlagos felület, a pórustérfogat és a savas karakterű felületi centrumok száma a mechanokémiai kezelés hatására növekszik, a módosított felület tulajdonságai erősen függenek a kiindulási ásvány tulajdonságaitól (rendezettség mértéke, víztartalom, az eredeti felület savbázis tulajdonságai). A mechanokémiai kezelés során a kvarctartalom (mint mikrométer-átmérőjű őrlőgolyók) hatását a kaolinit delaminációjára és a felület szerkezetére FTIR (DRIFT) és kemometriai módszerek kombinálásával tanulmányoztuk.

Míg a különböző rendezettségű kaolinok karbamiddal vizes oldatban csak 60-80%-ban interkalálhatók, mechanokémiai interkalációval (együttörléssel) – a rétegek rugalmas deformációja következtében – gyakorlatilag 100%-os expanziót értünk el. Ugyanakkor a rendezettség mértéke növekedett, s a krisztallitok mérete az oldatos interkalációval összehasonlítva csökkent. A komplexeket 160 °C-on polipropilén olvadékba keverve a polimer mechanikai tulajdonságainak (pl. szilárdság) jelentős javulása volt tapasztalható, s a kaolinit szemcsék nagy része a nanométer-tartományba esett. Feltételezésünk szerint a kaolinit kettősrétegek között lévő karbamid hőbomlása során keletkező gáztermékek megakadályozták a rétegek visszarendeződést, melyet a kompozitban kimutatható gázzárványok jelenléte is igazol. A karbamid mechanokémiai úton történő beépülésére vonatkozóan új mechanisztikus modellt állítottunk fel. A rétegek közötti térben a karbamid elhelyezkedésére javasolt szerkezeti modell helyességét molekula-mechanikai számításokkal is igazoltuk.

A hidrotalcitok, mint a rétegek között cserélhető negatív töltésű ionokat tartalmazó kettős hidroxidok szerkezetvizsgálata a kaolinit-típusú ásványokhoz hasonló metodológiát igényel (míg a kaolinit kettős rétegek közé bevitt reagensek többlépcsős interkalációval cserélhetők, addig a hidrotalcitok esetében ez ioncserével lehetséges). Kontrollált sebességű termoanalitikai vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a rétegek között karbonát-ionokat tartalmazó szintetikus Mg-Al hidrotalcit szerkezetben háromféleképpen kötött víz van jelen, s a dehidratáció részleges kontrakciót okoz. A dehidratáció és a dehidroxiláció egymást követően, eltérő hőmérséklet tartományban megy végbe. A hőkezelés során kapott vegyesoxid (mely a komponensek molekuláris szintű keveréke) a katalizátor gyártás során potenciálisan alkalmazható.

Az attapulgit és hidromagnezit esetében kétlépcsős dehidratáció, s ugyancsak kétlépcsős dehidroxiláció megy végbe.

A hidrocinkit, nesquehonit és az aurichalcit bomlására vonatkozóan kvázi-egyensúlyi körülmények között lényegesen több információ nyerhető, mint a részfolyamatokat elfedő dinamikus vizsgálat esetén.

Míg a különböző kationokat tartalmazó jarosit és alunit minták esetében a dehidratációs és dehidroxilációs folyamatokat a kation minősége jelentősen befolyásolja, a szulfát-bomlás egy szűk hőmérséklet tartományban lejátszódó homogén folyamat.

### **Az eredmények hasznosíthatósága:**

A nemesfém-tartalmú vegyesoxid bevonatok ivóvizek, szennyvizek biológiailag nehezen lebontható komponenseinek eltávolítására, ipari elektrokatalitikus folyamatokban mérettartó anódként, hipoklorit generáláson keresztül a legkülönbözőbb területeken fertőtlenítésre alkalmazhatók.

A módosított felületű ásványok tervezhető felületi tulajdonságokkal rendelkező, olcsó, környezetbarát adszorbensek, biofilm hordozók, katalizátorok előállítására, vagy polimer (polipropilén, polietilén, polikaprolakton) mátrixba keverve adalékként használhatók. A delaminált (nanoméretű) adalék már 2-5%-ban is jelentősen javítja a mechanikai-kémiai tulajdonságokat (szilárdság, karcállóság, gáztömörtség, lángállóság).

A téma lezárásáig a témaszám feltüntetésével megjelent publikációkra 44 független hivatkozást regisztráltunk.

## A témaszám feltüntetésével megjelent publikációk:

1. E. Horváth, J. Kristóf, L. Vázquez-Gómez, Á. Rédey and V. Vágvolgyi:  
Investigation of RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> thin film evolution – a thermoanalytical and spectroscopic study.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **86**, 141-146, 2006. If.: 1.438
2. L. Vázquez-Gómez, E. Horváth, J. Kristóf, Á. Rédey and A. De Battisti:  
Investigation of IrO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> thin film evolution from aqueous media.  
*Applied Surface Science*, **253**, 1178-1184, 2006. If.: 1.436
3. L. Vázquez-Gómez, E. Horváth, J. Kristóf and A. De Battisti:  
Investigation of RuO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> thin film formation by thermogravimetry-mass spectrometry and infrared emission spectroscopy.  
*Thin Solid Films*, **515**, 1819-1824, 2006. If.: 1.666
4. J. Kristóf, E. Horváth, V. Vágvolgyi and A. De Battisti:  
*In situ* thermoanalytical studies on mixed oxide thin film evolution.  
*Proceedings of the 1st Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, 30-31 May, 2007, Sopron, Hungary. pp. 19-23.* If.: -
5. O. Carmody, R. L. Frost, J. Kristóf, S. Kokot, J. T. Kloprogge and É. Makó:  
Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical activation with quartz: A diffuse reflectance infrared Fourier transform and chemometrics study.  
*Applied Spectroscopy*, **60**, 1414-1422, 2006. If.: 1.879
6. V. Vágvolgyi, J. Kristóf, E. Horváth and J. Kovács:  
Surface acidity and reactivity investigation of mechanochemically activated kaolinite.  
*Proceedings of the 1st Czech-Hungarian-Polish-Slovakian Thermoanalytical Conference, 30-31 May, 2007, Sopron, Hungary. pp. 49-52.* If.: -
7. V. Vágvolgyi, J. Kovács, E. Horváth, J. Kristóf and É. Makó:  
Investigation of mechanochemically modified kaolinite surfaces by thermoanalytical and spectroscopic methods.  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **317**, 523-529, 2008. If.: 2.443
8. V. Vágvolgyi, S. J. Palmer, J. Kristóf, R. L. Frost, E. Horváth:  
Mechanism for hydrotalcite decomposition: a controlled rate thermal analysis study.  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **318**, 302-308, 2008. If.: 2.443
9. V. Vágvolgyi, L.M. Daniel, J. Kristóf, R. L. Frost and E. Horváth:  
Dynamic and controlled rate thermal analysis of attapulgite.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 589-594, 2008. If.: 1.630
10. V. Vágvolgyi, R.L. Frost, M. Hales, A. Locke, J. Kristóf and E. Horváth:  
Controlled rate thermal analysis of hydromagnesite.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 893-897, 2008. If.: 1.630
11. V. Vágvolgyi, M. Hales, W. Martens, J. Kristóf, E. Horváth and R. L. Frost:  
Dynamic and controlled rate thermal analysis of hydrozincite and smithsonite.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **92**, 911-916, 2008. If.: 1.630
12. V. Vágvolgyi, A. Locke, M. Hales, J. Kristóf, R. L. Frost, E. Horváth and W. N. Martens:  
Mechanism for decomposition of aurichalcite – a controlled rate thermal analysis study.  
*Thermochimica Acta*, **468**, 81-86, 2008. If.: 1.659
13. V. Vágvolgyi, M. Hales, R.L. Frost, J. Kristóf and E. Horváth:  
Conventional and controlled rate thermal analysis of nesquehonite Mg(HCO<sub>3</sub>)(OH)·2H<sub>2</sub>O.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **94**, 523-528, 2008. If.: 1.630
14. S.J. Parker, V. Vágvolgyi, J. Kristóf, E. Horváth and R.L. Frost:  
Thermal decomposition of hydrotalcite with hexacyanoferrate (II) and hexacyanoferrate(III) anions in the interlayer – a controlled rate thermal analysis study.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **96(2)**, 449-454, 2009. If.: 1.630
15. É. Makó, J. Kristóf, E. Horváth and V. Vágvolgyi:  
Kaolinite-urea complexes obtained by mechanochemical and aqueous suspension technics- a comparative study.  
*Journal of Colloid and Interface Science*, **330**, 367-373, 2009. If.: 2.443

16. R. L. Frost, S. J. Palmer, J. Kristóf and E. Horváth:  
Dynamic and Controlled Rate Thermal Analysis of Halotrichite.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **99(2)**, 501-507, 2010. If.: 1.630
17. J. Kristóf, R. L. Frost, S. L. Palmer, E. Horváth and E. Jakab:  
Thermoanalytical studies on natural potassium, sodium and ammonium alunites.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **100(3)**, 961-966, 2010. If.: 1.630
18. R. L. Frost, J. Kristóf and E. Horváth:  
Thermoanalytical Studies of silver and lead jarosites and their solid solutions.  
*Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **101(1)**, 73-79, 2010. If.: 1.630