

Francia-magyar közös témavezetéssel készült PhD értekezés tézisei

Nagyné Naszályi Livia

ZnO-alapú multifunkciós, nanostrukturált vékonyrétegek előállítás és jellemzése

Témavezetők: Dr. André Ayrál egyetemi tanár és
Dr. Hórvölgyi Zoltán egyetemi docens

Institut Européen des Membranes – Université Montpellier 2
Science et Technique du Languedoc

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

2008

Bevezetés

A napjainkban kidolgozott technológiák követelményei közé tartozik a környezettudatos kialakítás és a lehetőleg környezetbarát anyagok és eljárások felhasználása. A nanotechnológia egy olyan technológiai ág, amely kedvező megoldásokat kínál a mai világban felmerülő kihívásokra. Általában nagyon kis anyagmennyiség felhasználásával (pl. vékonyréteg) alakít ki előnyösebb tulajdonságú ill. új funkcióval rendelkező anyagot - különleges összetétel és/vagy nano-szerkezet segítségével - korábban ismert, tömbi anyagokból. A multifunkciós anyagok és a napenergiát hasznosító eljárások szintén a környezetkímélő energia-takarékosság jegyében lettek keresettek.

A szerves szennyezők fotokatalitikus úton történő lebontása az ipar számára kedvező megoldást jelent. Ez a művelet a szennyező és a katalizátor (pl. félvezető TiO_2) intenzív érintkezésén alapul. A katalizátor felületén az elnyelt fotonok hatására, elektron-lyuk párok, majd azokból oxidatív vegyületek képződnek, amelyek felületi reakciók során lebontják (mineralizálják) a szerves szennyezőket. Fontos tehát a katalizátor nagy felület/térfogat aránya. Multifunkciós membránok készültek ezért összetett szennyvízkezelésre (szűrés és tisztítás egy lépésben), melyekben mezopórusos titán-dioxidból készült a pórusos kerámia membrán elválasztó rétege.

A cink-oxid látható fényben átlátszó félvezető vegyület, amely vezetőképessége, fotovoltaiikus és szorpciós stb. tulajdonságai miatt ipari érdeklődésre tarthat számot. Fotokatalitikus aktivitása a titán-

dioxidéval vetekszik. A ZnO ezen felül kémiai is aktív: cink-szulfidá alakulva mérgező H_2S gáz megkötésére alkalmas. Így újonnan kidolgozott ZnO-alapú membránok, amelyek egyszerre biztosítanának elválasztási és fotokatalitikus, ill. elválasztási és kemiszorpciós műveleteket akár ipari jelentőségre is szert tehetnek.

Az energia-takarékosságot szolgálják az antireflexiós bevonatok is. Ezek a fény áttetsző optikai elemen történő áthaladásakor fellépő veszteségeket képesek csökkenteni pl. lézer-optikában, ill. a szem kényelmét szolgálják lencséken, képernyőkön, szélvédőkön. A ZnO homogén vékonyrétegben nem alkalmas antireflexiós bevonatnak magas törésmutatója miatt (2.01). Ugyanakkor, megfelelő rétegszerkezetben a magas törésmutatójú ZnO és egy alacsony törésmutatójú anyag pl. szilika (1.45) és levegő (1.00) keveréke már mutathat antireflexiós tulajdonságot. A Langmuir-Blodgett-technika egy olyan rétegépítési módszer, amellyel pontosan szabályozható a film rétegenkénti összetétele és szerkezete, így korábban készítettek már vele szilika nanorészecskékből felépülő antireflexiós bevonatokat.

Célkitűzés

A bemutatásra kerülő munka célja olyan cink-oxid alapú multifunkciós vékonyrétegek kiépítése és vizsgálata volt, amelyek a) öntisztító, antireflexiós bevonatként, ill. b) fotokatalízisre vagy kemiszorpcióra is képes porózus kerámia membránok felső, elválasztó rétegeként lennének alkalmazhatóak.

Kísérleti módszerek

A nedves kolloidkémiai eljárások két különböző típusát alkalmaztam vékonyrétegek előállítására: a Langmuir-Blodgett (LB) technikát **(a)** és a merítéses rétegeképzést („dip coating”) **(b)**. A két módszerrel való rétegepítés lépéseit az alábbiakban külön-külön mutatom be.

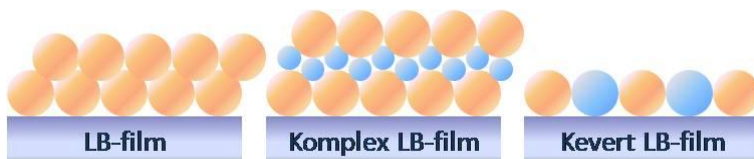
(a) A Langmuir-Blodgett-technika főbb lépései a nanorészecskéket tartalmazó szol előállítása (1), a víz-levegő határfelületen történő Langmuir-film képzés (2) és végül a határfelületi film szilárd hordozóra vitele (3).

(1) Két irodalmi módszert választottam viszonylag szűk méreteloszlású, szerves közegű ZnO szolok előállítására. A készített szolok átlagos részecskeátmérője 3 nm (Meulenkamp, 1998) és 110 - 410 nm-es tartományban van (Seelig et al., 2003).

(2) A víz-levegő határfelületen előállított ZnO Langmuir-filmeket in-situ és ex-situ módszerekkel tanulmányoztam (oldalnyomás (Π) - terület (A) izotermák, Brewster-szög mikroszkópia, pásztázó szög reflektometria és transzmissziós elektronmikroszkópia). A szolokon végrehajtott tisztítás, oldószercsere és szerves (arachinsav) ill. szervetlen (szilika nanorészecskék) anyaggal való keverés hatását vizsgáltam a kialakuló filmek szerkezetére. A határfelületi filmek optikai paramétereit egy, a szögfüggő reflektanciára illesztett vékonyréteg-optikai modell segítségével határoztam meg.

(3) Szilárd hordozós filmeket állítottam elő Langmuir-Blodgett-technikával **(1. ábra)**. Egy- és többrétegű filmeket készítettem

azonos részecskékből. Komplex LB-filmeket hoztam létre korábban még le nem írt módon: felváltva vittem a hordozóra szilika és ZnO nanorészecskék rétegeit. Szintén újdonság, hogy kevert LB-filmeket készítettem közel azonos méretű szilika és ZnO nanorészecskék egy rétegen belüli keverésével.



1. ábra: Nanorészecskés LB-filmek kialakítási lehetőségei: azonos részecskékből felépülő filmek, komplex filmek és kevert filmek.

A filmek szerkezetéről pásztázó elektronmikroszkóp felvételek készültek. A minták optikai tulajdonságait UV-látható spektroszkópia, ellipszometria és röntgen-reflektometria módszerével tanulmányoztam. A komplex LB filmek optikai jellemzőit (átlagos törésmutató, rétegvastagság, inhomogeneitás mértéke) az UV-látható transzmittancia spektrumukból határoztam meg optikai modell illesztésével. A szilárd hordozós filmek fotokatalitikus aktivitását egységesen metilnarancs vizes oldatban történő (5.5 mg.L^{-1}) bontásával vizsgáltam. Három felületmódosítási eljárást alkalmaztam a filmek mechanikai stabilitásának növelésére, amelynek eredményét etanolos ultrahangfürdőbe merítve hasonlítottam össze (hőkezelés, szilika film létrehozása a réteg felületén tetraetil ortoszilikát hidrolízisével, valamint kovalens térháló kialakítása sziloxán hidakon keresztül a

részecskék és a felület között 3-metakril(oxipropil)-trimetoxi-szilán felületi reakciójával).

(b) A „dip coating” technika magában foglalja a prekursor szol előállítását (1), amelyből merítéses bevonatképzéssel („dip coating”) vagy öntéssel („slip casting”) készül szilárd hordozós film (2). A rétegek stabilizálása és kiegészítése hőkezeléssel történik (3).

(1) Két ZnO tartalmú prekursor szolt készítettem: mag/héj szerkezetű szilika/ZnO hidroszol szintézisét dolgoztam ki kereskedelemben kapható LUDOX HS40 szilika szolból kiindulva és a 3 nm átmérőjű részecskéket tartalmazó etanolos ZnO szolt módosítottam a merítéses bevonatképzéshez. Mindkét szolhoz szerves adalékanyagokat adtam. Szilika részecskék elektroforetikus mobilitását mértem Zn_{II} ionokat tartalmazó modell szuszpenziókban annak érdekében, hogy a felületmódosítás tényét bizonyítsam.

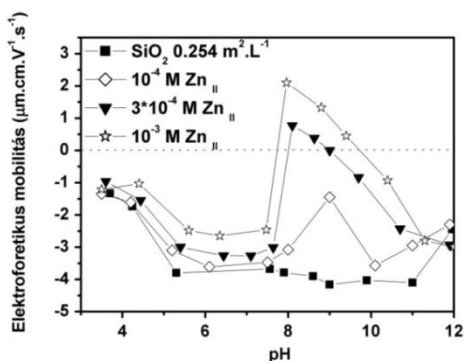
(2) Vékonyrétegeket állítottam elő vizes és etanolos közegű prekursor szolokból üveg és makropórusos kerámia hordozók felületén merítéssel. A vizes közegű szol öntésével készítettem membránokat makropórusos kerámia csövek belső felületén.

(3) A szobahőmérsékleten megszáritott filmeket és membránokat lassú melegítéssel 150°C-on stabilizáltam, majd 500°C-on kiegészíttem. Így eltávolítottam a szerves adalékanyagokat és cink-oxidá alakítottam a rétegben lévő összes Zn_{II} vegyületet. Az anyagok szerkezetét, összetételét, kristályosságát és porozitását pásztázó elektronmikroszkópiával, energiadiszperzív röntgenspektrometriával,

röntgendiffrakcióval, termogravimetriás analízissel és N_2 adszorpciós/deszorpciós izotermák felvételével tanulmányoztam. A csöves kerámia membránok permeabilitását és szelektivitását egy tangenciális szűrőberendezésben jellemeztem állandó keringetési sebesség mellett ($2,7 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). A nyomásesést 1 és 6 bar között változtattam. A filmek fotokatalitikus aktivitását metilénkék vizes oldatában ($38 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), ill. szilárd sztearinsav réteg felvitelét követően vizsgáltam. Előkísérleteket végeztem az elválasztás és fotokatalízis műveletek kapcsolására egy diffúziós cellában. A ZnO-alapú anyagok H_2S kemiszorpcióját a filmekkel egyidőben készített porokon vizsgáltam. Röntgen diffrakció, termogravimetriás elemzés és N_2 adszorpciós/deszorpciós izotermák segítségével igazoltam az új kristályos fázis megjelenését, a ZnO fázis mennyiségi átalakulását, valamint visszaalakulását.

Új eredmények

1. Kimutattam, hogy a Seelig módszerével készült ZnO nanorészecskék jelentős mértékű porozitást tartalmaznak (30-40%). A N_2 adszorpció, ellipszometriás, pásztázó szög reflektometriás és piknométeres vizsgálatok szerint a porozitás részben zárt (10-25%). A porozításra vonatkozó eredmények és a transzmissziós elektronmikroszkóp felvételeken látható részecske-morfológia közvetett bizonyíték arra, hogy a részecskenyövedés aggregációs mechanizmussal történik.
2. Új eljárást dolgoztam ki szilika/ZnO mag/héj szerkezetű részecskék tömény hidroszolban való előállítására ($350 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ szárazanyag-tartalom). A szol kiindulási szilikaszolhoz képest jelentősen megnövekedett stabilitása pH=5,4-en és az elektroforetikus mobilitás mérések bizonyították a szilika felület módosításának, ill. áttöltésének lehetőségét Zn_{II} ionokkal (**2. ábra**).



2. ábra: 400 nm átmérőjű szilika részecskék elektroforetikus mobilitása Zn_{II} ionok oldataiban. Látható, hogy a szilika felülete bizonyos Zn_{II} koncentrációknál egyértelműen áttöltődött.

3. ZnO nanorészecskék vízfelszíni vizsgálata során a következő eredményeket értem el:

a) A 3 nm átlagátmérőjű ZnO részecskék teríthetőségét jelentősen javítottam megfelelő mennyiségű kloroform és arachinsav hozzáadásával. Ez az eredmény az adalékanyagok stabilizáló hatásának tudható be a dinamikus fényszórás mérések szerint.

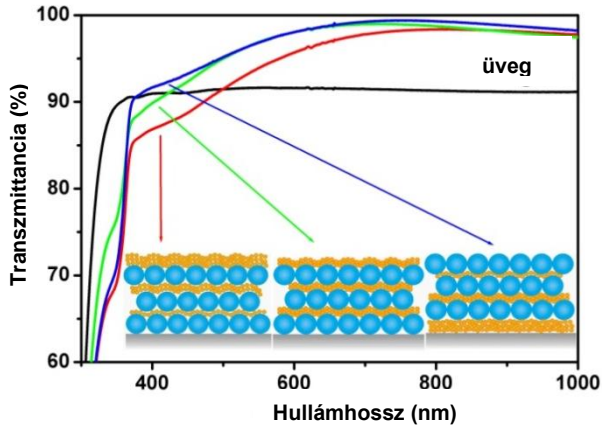
b) A nagyobb méretű, közel monodiszperz és gömb alakú ZnO részecskéket (110-410 nm átlagátmérő-tartományban) felületaktív adalékanyag nélkül sikeresen terítettem víz-levegő határfelületen. A részecskék teríthetőségét jelentősen javítottam kloroformba való átvitelrel. Ekkor becsülhető volt a részecskék vízperemszöge az oldalnyomás (Π) – terület (A) izotermák nem-disszipatív részéből, valamint pásztázó reflektometriás mérésekből. A két - alapjában eltérő - módszerrel kapott peremszögek jó egyezést mutattak (33° , 34° az izotermák és 27° , 29° a reflektometria alapján a 172 nm és rendre a 267 nm átmérőjű ZnO részecskékre) és részlegesen nedvesíthető ZnO felületet jeleztek. Ezek az eredmények azt a korábbi feltevést is igazolják, hogy részecskés filmek Langmuir filmjében az Π - A izotermák nem disszipatív szakaszából megbecsülhető a peremszög.

c) Elsőként állítottam elő kevert Langmuir-filmeket közel azonos méretű (~100 nm átmérőjű) szilika és ZnO

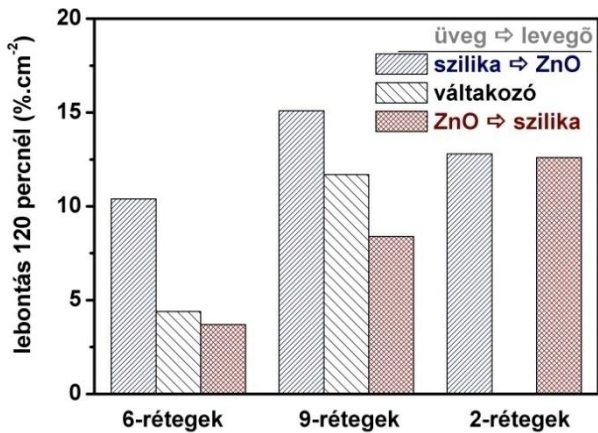
nanorészecskékből. Transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján úgy találtam, hogy a különböző típusú részecskék szegregálódnak azokban a mintákban, amelyekben ZnO/szilika részecske számaránya 3 alatt volt. Ezekben az esetekben a Langmuir-filmek ismételt komprimálása és kiterjesztése jelentős mértékű kohezivitásról tanúskodott. Mindezek az eredmények arra utaltak, hogy a ZnO és szilika részecskék között jelentős mértékű kolloid és/vagy kapilláris kölcsönhatások lépnek fel víz-levegő és víz-terítőfolyadék határfelületeken.

4. Új eljárást dolgoztam ki multifunkciós, komplex LB-filmek előállítására. Ennek során ZnO és szilika nanorészecskék rétegeit felváltva vittem fel egy adott üveg, kvarcüveg, vezető (ITO) üveg, ill. szilícium hordozó felületére.

a) Kimutattam, hogy a 3 nm átmérőjű ZnO részecskékből és 37 nm átmérőjű szilika részecskékből felépülő hat és kilenc rétegű komplex filmek mind antireflexiós, mind pedig fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkeznek (multifunkciós bevonatok). Mindkét jellemző függött a rétegek felviteli sorrendjétől (**3. ábra**). A legmagasabb fényáteresztést az a film mutatta, amelyben a ZnO mennyisége a hordozó felületétől a levegőig csökken. A legerősebb fotokatalitikus aktivitása pedig annak a filmnek volt, amelyikben a ZnO tartalom a hordozótól kifelé nőtt (**4. ábra**).



3. ábra: Különböző rétegszekvenciájú komplex LB-filmek transzmittancia spektruma. Az antireflexiós tulajdonság rétegsorrend-függése egyértelmű.

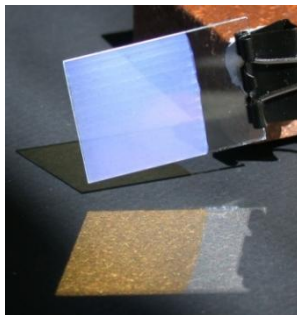


4. ábra: A komplex LB-filmek rétegsorrendtől függő fotokatalitikus aktivitása. A hordozótól távolodva növekvő ZnO tartalmat kék szín jelöli, a hordozótól távolodva csökkenő ZnO tartalmat piros szín jelöli.

b) A komplex filmek szerkezetének tanulmányozására a *gradiens réteg* optikai modellel szimulált függvényt illesztettem a kísérleti transzmittancia spektrumokra. Az

inhomogeneitás mértékét jelző paraméterértékek egyértelműen megerősítik a tervezett filmszerkezet kialakulását.

5. Megállapítottam, hogy a 110-410 nm átmérőjű ZnO részecskékből felépített LB-filmek antireflexiós tulajdonsággal rendelkeznek, amely a jelentős mértékű részecske-porozitás és a speciális LB-szerkezet következménye. Ezen kívül szögfüggő reflexiós színt figyeltem meg ezeken a filmekken (**5. ábra**). Megmutattam, hogy szilika és ZnO részecsek együttes felhasználásával (kevert és komplex filmek) lehetővé válik a bevonatok fényáteresztésének finomhangolása. Két rétegű, komplex LB-filmek rétegsorrendje látható különbséget okozott az optikai tulajdonságokban (gradiens törésmutató), de nem volt jelentős hatása a fotokatalitikus aktivitásra (**4. ábra**).



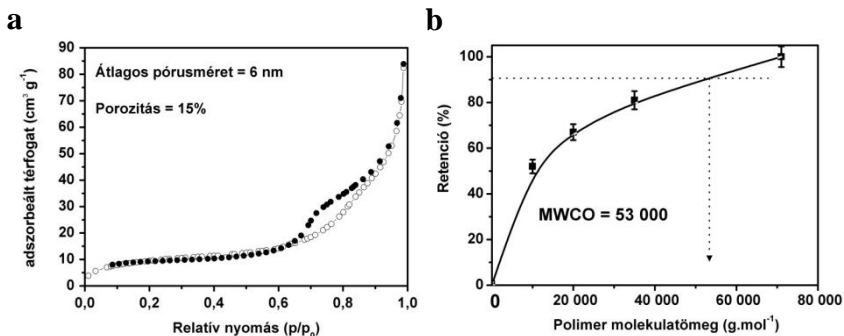
5. ábra: 267 nm átmérőjű ZnO részecskék egyrétegű LB-filmjéről napfényben készült felvétel.

6. A szilika részecskékből épített LB-filmek mechanikai stabilitását nagymértékben javítottam olyan módon, hogy kémiai reakcióval

kovalens térhálót alakítottam ki a hordozó felülete és a részecskék között. Mérsékelt mechanikai stabilitás növekedést értem el ezzel a módszerrel ZnO ill. kétrétegű komplex LB-filmek esetén. Ez utóbbinál kémiai kötések keletkeztek a szilika és ZnO részecskék között. A felületmódosítás enyhén csökkentette a filmek fényáteresztését, de nem rontotta azok fotokatalitikus aktivitását.

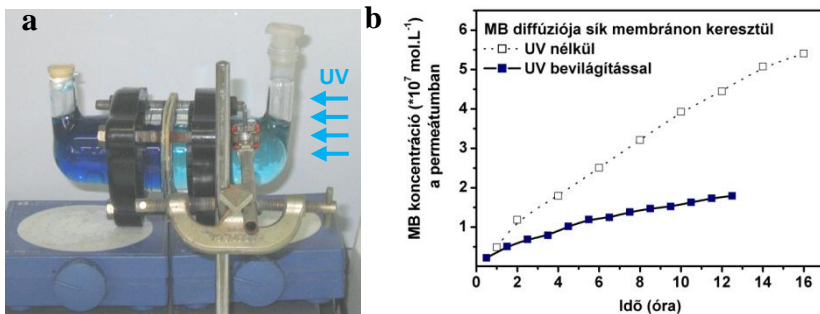
7. Multifunkciós kerámia membránokat készítettem, amelyekkel egyszerre lehet elválasztást és fotokatalízist ill. elválasztást és kemiszorpciót megvalósítani.

a) A cső alakú membrán porózus szerkezete ($d_{\text{pórus}} = 6 \text{ nm}$) és permeabilitási tulajdonságai (membrán permeabilitási együttható = $7.4 \times 10^{-20} \text{ m}^2$, vágási érték = 53 kDa) azt bizonyítják, hogy ezek a membránok ultraszűrési műveletre alkalmasak (6. ábra).



6. ábra: a) N_2 adszorpciós/deszorpciós izoterma cső alakú kerámia membránon. b) Cső alakú kerámia membrán vágási értékének meghatározása különböző molekulatömegű polimerek visszatartásából (retenció).

- b) A ZnO-alapú sík kerámia membrán fotokatalitikus aktivitását kvantitatívan jellemeztem a makropórusos hordozó felületegységén időegység alatt elbontott metilénkék festék mennyiségének ($1.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) meghatározása révén (7. ábra).



7. ábra: Metilénkék (MB) diffúziója szilika/ZnO mag/héj szerkezetű részecskék rétegével bevont sík kerámia membránon keresztül. a) A diffúziós cella fényképe, amelynek részei: a $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MB oldattal töltött táptartály, az eredetileg desztillált vízzel feltöltött fogadótartály és a kettőt elválasztó sík membrán. b) MB koncentráció változása a fogadótartályban UV bevilágítással és nélküle.

- c) A szilika/ZnO mag/héj szerkezetű részecskék ZnO tartalma egy órán belül teljes egészében cink-szulfiddá alakult 500°C -on, kénhidrogén áram alatt. A membrán-anyag regenerációja 600°C -on, levegőáramban elvégezhető.

Tézisek

1. Komplex vizsgálati módszerek alkalmazásával kimutattam, hogy a Seelig módszerével készült részecskék jelentős mértékben porózusak. (5. közlemény)
2. Új eljárást dolgoztam ki szilika/ZnO mag/héj szerkezetű részecskék tömény hidroszolban való előállítására. (3. és 8. közlemény)
3. Vízfelszíni ZnO részecskés filmek (2. és 5. közlemény):
 - a. *Módszert dolgoztam ki ZnO nanorészecskék terítésére a terítőszol összetételének, valamint felületaktív adalékanyag minőségének és mennyiségének alkalmas megválasztásával.*
 - b. *Igazoltam, hogy a ZnO részecskék vízperemszögének becslésére alkalmasak a korábban csak szilika részecskékre kidolgozott eljárások.*
 - c. *Nem várt mértékű kohezivitást és szegregációt figyeltem meg közel azonos méretű ZnO és szilika részecskék kevert Langmuir-filmjeiben.*
4. Új eljárást dolgoztam ki multifunkciós, komplex LB-filmek előállítására. (4., 5., 6. közlemény)
 - a. *Kimutattam, hogy a 3 nm átmérőjű ZnO részecskékből és 37 nm átmérőjű szilika részecskékből felépülő hat és kilenc rétegű komplex filmek mind antireflexiós, mind pedig*

fotokatalitikus tulajdonsággal bírnak. Megállapítottam, hogy mindkét jellemző függ a rétegsorrendtől.

- b. A komplex rétegszerkezet kialakulását megerősítették az UV-transzmittancia spektrumokra illesztett optikai modell paraméter-értékei.*
5. A Seelig módszerével készült ZnO részecskékből önmagukban is multifunkciós (antireflexiós és fotokatalitikus) LB-filmeket készítettem. Megmutattam, hogy szilika és ZnO részecskék együttes felhasználásával (kevert és komplex filmek) lehetséges a bevonatok fényáteresztésének a finomhangolása. (5. közlemény)
 6. A szilika és ZnO részecskékből felépülő LB-filmek mechanikai stabilitását jelentősen megnöveltem egy kémiai eljárás adaptálása révén. (5. közlemény)
 7. Multifunkciós kerámia membránokat állítottam elő szilika/ZnO mag/héj szerkezetű anyagból, amelyekkel egyszerre lehet elválasztást és fotokatalízist, ill. elválasztást és kemiszorpciót megvalósítani. (1., 3., 8. közlemény)

Lehetséges alkalmazás

A doktori munkám során előállított anyagok alkalmazása multifunkciós tulajdonságaiknak megfelelő területen képzelhető el. Célzott felhasználási területük a) antireflexiós öntisztító bevonatok ill. b) elválasztási és fotodegradációs vagy elválasztási és kemiszorpció műveleteket egyesítő porózus kerámia membránok.

- a) A megerősített mechanikai stabilitással rendelkező ZnO tartalmú LB-filmek a szem védelmét szolgáló alkalmazásokra javasolhatóak (pl. ablaküveg, szélvédő, szemüveg lencse), mivel a ZnO – egyéb funkciói mellett – elnyeli az UV sugárzást.
- b) A csőkerámia membránok szennyvíz tisztítására lehetnek alkalmasak, mivel a kötegbe rendezhető egységek méretnövelése könnyen végrehajtható.

Publikációk

Közlemények – Könyvfejezetek

1. F. Bosc, L. Naszályi, A. Ayrál: An example of innovative strategies in the application and the design of ceramic membranes: the photocatalytic membranes, p. 66-97, G. Nechifor and M. Barboiu Eds., Editura Printech, Bucharest, 2007.

Közlemények – Folyóiratcikkek

2. L. Naszályi, A. Deák, E. Hild, A. Ayrál, A.L. Kovács, Z. Hórvölgyi: Langmuir-Blodgett films composed of size-quantized ZnO nanoparticles: Fabrication and optical characterization, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2587-2595. IF(2006): 1,666
3. L. Naszályi, F. Bosc, A. El Mansouri, A. van der Lee, D. Cot, Z. Hórvölgyi, A. Ayrál: Sol-gel derived mesoporous SiO₂/ZnO active coating and development of multifunctional ceramic membranes, *Separation and Purification Technology*, 59 (2008) 304–309, IF (2006): 2,497
4. E. Hild, A. Deák, L. Naszályi, Ö. Sepsi, N. Ábrahám, Z. Hórvölgyi: Use of the optical admittance function and its WKB approximation to simulate and evaluate transmittance spectra of graded-index colloidal films, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* 9 (2007), 920-930. IF (2006): 1,604
5. L. Naszályi Nagy, N. Ábrahám, A.L. Kovács, A. van der Lee, V. Rouessac, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Zinc oxide LB films with improved antireflective, photocatalytic and mechanical properties, *Progr. Coll. Polymer Sci*, elfogadva, IF (2006): 1,249
6. L. Naszályi, N. Ábrahám, Ö. Sepsi, E. Hild, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Complex Langmuir-Blodgett films of SiO₂ and ZnO

nanoparticles with advantageous optical and photocatalytical properties, Langmuir, beadva, IF (2006): 3,902

Közlemények – Előadás-kivonatok

7. A. Deák, L. Naszályi, Z. Hórvölgyi: Preparation and characterization of particulate Langmuir-Blodgett films, 4th International Conference on Research and Education, Inter-Academia 2005, Wuppertal, Germany, Proc. Vol. 2 p. 603-608.
8. L. Naszályi, F.-R. Bosc, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Multifunctional mesoporous membranes synthesized using ZnO/SiO₂ core-shell nanoparticles, 9th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM9), Lillehammer, Norway, 2006, Proc. p. 232-235.

Előadások

9. L. Naszályi, V. Feuillade, A. Deák, Z. Hórvölgyi and A. Ayrál: Couches minces nanocristallines d'oxyde de zinc préparées par voie sol-gel, Grand Journée Sud-Ouest, Montpellier 2005
10. R.Cs. Tóth, N. Ábrahám, A. Deák, L. Naszályi, A. Ayrál, F. Bosc, Z. Hórvölgyi: Fabrication of antireflective and self-cleaning coatings by wet colloid chemical methods, Veszprém 2006
11. L. Naszályi, F.-R. Bosc, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Multifunctional mesoporous membranes synthesized using ZnO/SiO₂ core-shell nanoparticles, 9th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM9), Lillehammer 2006
12. L. Naszályi, F. Bosc, Z. Hórvölgyi, A. Ayrál: Colloidal routes for the preparation of multifunctional ceramic membranes, 20th ECIS Conference, Budapest 2006, Abstr. 07.01
13. Z. Hórvölgyi, A. Agod, I. Bársony, A. Deák, N. Nagy, L. Naszályi, R. Tóth: Nanoparticulate coatings: optical, photocatalytic and

wettability properties, HUNN Nyári Iskola, Balatonfüred, 2007, Abstr. p.13.

14. L. Naszályi, A. Deák, A.L. Kovács, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Cink-oxid részecskék szintézise és felhasználása Langmuir-Blodgett típusú filmek előállítására, HUNN Nyári Iskola, Balatonfüred, 2007, Abstr. p.30.
15. L. Naszályi, R. Cs. Tóth, A. Deák, A van der Lee, V. Rouessac, Z. Hórvölgyi, A. Ayrál: Sol-gel synthesis of ZnO-based thin layers with enhanced optical properties, XIVth International Sol-Gel Conference, Montpellier 2007, Abstr. p 158.
16. L. Naszályi, N. Ábrahám, Z. Hórvölgyi: Stabilized Langmuir-Blodgett films of nanoparticles for photocatalytic application, 2nd European COST 540 WG1 Seminar on LIGHT SOURCES AND NEW NANOSTRUCTURES FOR PHOTOCATALYSIS, Toulouse, 2007
17. L. Naszályi Nagy, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Multifunkciós Langmuir-Blodgett-filmek cink-oxid és szilika nanorészecskékből, Oláh György Doktori Iskola Konferenciája, Budapest 2008
18. L. Naszályi Nagy, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: ZnO-alapú multifunkciós nanorétegek előállítása és jellemzése, doktori munka bemutatása, MTA Kolloidkémiai és Anyagtudományi Munkabizottság ülése, Siófok, 2008

Poszterek

19. L. Naszályi, Z. Hórvölgyi: Preparation and characterization of nanostructured layers composed of ZnO nanoparticles, Interacademia 2004, Budapest
20. V. Feuillade, L. Naszályi, Z. Hórvölgyi, A. Ayrál : Preparation and characterization of ZnO nanostructured and nanoporous layers, Symposium E, Strasbourg 2005

21. A. Deák, L. Naszályi, Z. Hórvölgyi: Preparation and characterization of particulate Langmuir-Blodgett films, 4th International Conference on Research and Education, Inter-Academia 2005, Wuppertal
22. L. Naszályi, N. Ábrahám, A. Deák, A.L. Kovács, A. Ayrál, E. Hild, Z. Hórvölgyi: Preparation and characterization of nanoparticulate Langmuir-Blodgett films with gradient refractive index, 20th ECIS Conference, Budapest 2006, Abstr. P6.23
23. R. Tóth, L. Naszályi, J. Szira, F. Bosc, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Wetting Properties of Nanoparticulate Langmuir-Blodgett Films, 20th ECIS Conference, Budapest 2006, Abstr. P6.36
24. L. Naszályi, N. Ábrahám, A.L. Kovács, P. Baranyai, D. Cot, A. Ayrál, Z. Hórvölgyi: Post modification of Langmuir-Blodgett films of ZnO nanoparticles for improving their mechanical and chemical stability, 9th Conference on Colloid Chemistry, Siófok 2007, Abstr. p. 136.
25. N. Ábrahám, L. Naszályi, Z. Hórvölgyi: Stability experiments on multifunctional nanoparticulate coatings, Kolozsvár, 13th Vegyészkonferencia 2007, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Kolozsvár, Roumania, 2007