



**Pannon Egyetem
Intézményi Tudományos Diákköri
Konferencia
2024**



Agyagásvány - vegyes fém-oxid kompozitok előállítása és felületi tulajdonságaik

Készítette: Janik Bence Botond

Témavezető: Vágvölgyi Veronika

Mérnöki Kar, Természettudományi Központ, Analitikai Kémia
Kutatócsoport

A pályamunka lezárásának dátuma: 2024.04.10.

Kivonat

Mai világunkban jelentős probléma vizeink szennyezettsége. A vizek tisztítása nehéz folyamat, különösképpen a tisztítási folyamat során hátramaradó szerves szennyezők miatt. Ezek a szennyezők eltávolítása extra lépéseket követel, amire környezetbarát megoldást jelenthetnek a természetes forrásból származó agyagásvány katalizátorok. A halloysit és kaolinit jelentős mennyiségben kerül felhasználásra ipari területeken, aminek háttérében kedvező kémiai, illetve fizikai tulajdonságai állnak akár fejlesztési alapként való használatra is.

Kutatásom célja, hogy egy korábban elkezdett munkában meghatározott felületmódosító fém-oxid arány mellett (10% CuO – 90% ZnO) az optimális halloysit-felületmódosító arányt meghatározzam. Ehhez különböző arányú halloysit adagolást alkalmaztam (30% - 40% - 50% - 60%) A felhasznált anyagrendszer halloysit hordozóra felvitt ZnO/CuO vegyesoxid felületmódosító. A vegyesoxid kialakítása közvetlenül a halloysit felületén történt meg csapadékképzéses eljárással nitrát prekursor sókból lúgos közegben.

Munkám során különböző összetételben állítottam elő katalizátorokat, valamint az elkészült minták fotokatalitikus aktivitását kumarin gyökbefogó segítségével emissziós spektrofotométerrel, termikus stabilitását termogravimetriával, a preparátum tisztaságát, valamint a tervezett vegyesoxidok kialakulását röntgendiffrakcióval és a kompozitok fajlagos felületét nitrogén-abszorpció (BET) módszerrel mértem.

Kísérletet tettem az optimális összetételű halloysit-vegyesoxid rendszer meghatározására, ahol a célfüggvény nem csak a nagyobb bontási hatékonyság, de a jobb pórusszerkezet, és oxid diszperzitás.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1 Agyagásványok	4
2.2 Kaolinit	6
2.3 Halloysit	7
3. Fotokatalízis	8
3.1 Kaolinit fotokatalitikus jellege	9
4. Fém-oxidok	10
4.1 Réz(II)-oxid	11
4.2 Cink(II)-oxid	12
5. Kísérleti rész	14
5.1 Minta preparálás	14
5.2 Felhasznált anyagok	14
5.3 Alkalmazott analitikai eljárások	15
5.3.1 Emissziós spektroszkópia	15
5.3.2 Termikus analízis (TA)	15
5.3.3 Fajlagos felület, és porozitásvizsgálat	15
5.3.4 Röntgendiffrakció (XRD)	16
6. Alkalmazott fotokatalitikus tesztek leírása	16
6.1 Fotokatalitikus tesztek körülményei	16
6.2 Kumarin gyökbefogó teszt	16
7. Kísérleti eredmények	17
7.1 Termikus analízis	17
7.2 Röntgendiffrakció	23
7.3 Fajlagos felület meghatározás	25
7.4 Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata	26
8. Összefoglalás	31

1. Bevezetés

Világunkban jelentős problémát okoz a vízben hátramaradó színező, szerves, illetve egyéb szennyező anyagok. Ezek eltávolítása egyre nagyobb kihívást jelent. Az egyik lehetséges környezetbarát és költséghatékony megoldás az agyagásvány hordozóra felvitt fém-oxid fotokatalizátor rendszer. Az agyagásványok nagy mennyiségben elérhető, olcsó nyersanyagok, mely önmagában is használt, mint fotokatalizátor és adszorber. Dolgozatom keretén belül egy korábban elkezdett tanulmányt folytatok [1], melyben cink-oxid és réz-oxid vegyesoxid volt az agyagásvány felületére felvitt félvezető. Mind a réz-oxid, mint a cink-oxid nagy mennyiségben rendelkezésre álló anyag, melyek önmagukban és együttesen is alkalmasak fotokatalitikus reakcióban való részvételre, mint fotokatalizátor.

Erre a célra már bevált anyagrendszer a titán-dioxid, amely szemcseméretéből, nagy fajlagos felületéből és fotokatalitikus tulajdonságaiból adódóan jó opció a víztisztításra, azonban a nanoszemcsék miatt hajlamos agglomerizációra, ami csökkenti a fajlagos felületet, ezzel együtt pedig a fotokatalízis hatásfokát. Az agglomerizáció jelentette problémát hordozó anyagra való felvitellel megoldhatjuk. A hordozó lehet fotoaktív, vagy inaktív. Kutatásomban a kaolinit, illetve halloysit is fotoaktív hordozó.

Kutatásom célja az ideális vegyesoxid - halloysit agyagásvány arány meghatározása a legkedvezőbb fotokatalitikus aktivitás és fizikai - kémiai tulajdonságok elérése érdekében. A kompozit rendszer megfelelő kialakulásának ellenőrzésére röntgendiffrakciós (XRD), illetve termogravimetriás (TG/DTG/DSC) vizsgálatokat alkalmaztam, a kompozit fajlagos felületét és mikropórus átmérőjét nitrogén abszorpciós (BET) módszerrel határoztam meg, míg fotoaktivitását kumarin gyökbefogó segítségével UV bevilágítás mellett mértem. A kumarin gyökbefogó reakció végbemenetelét pedig emissziós spektroszkópiával követtem.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1 Agyagásványok

Az agyagásványok fogalmának meghatározása többféleképpen lehetséges. Keletkezésének szempontjából az agyagásványok főként földpátok mállásával jönnek létre.

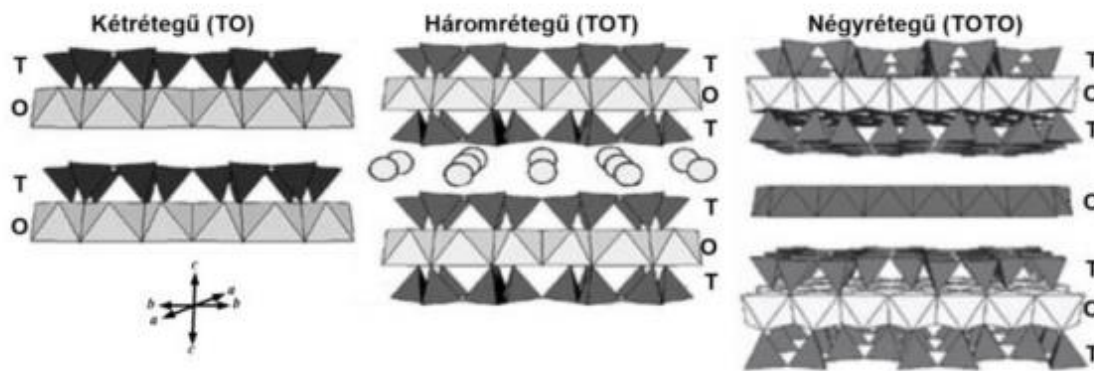
Az agyag fő alkotórésze az agyagásvány, melyek olyan szilikátásványok, amik építőelemei az Al, Mg és O/OH. Az agyagásványok mállást követően általában mállási helyükön maradnak,

esetlegesen vízben lebegtetve szállítódnak, majd leülepednek. Ha nem történik a leülepedést követően jelentős változás az agyagásvány szerkezetében, akkor következtethetünk a mállási folyamatokra. Leülepedésük során elegyedhet egyéb fázisokkal, ásványokkal, így tisztán nem található meg természetben. Szerepe nagy jelen világunkban, ugyanis sok területen felhasznált ásványok, valamint a természetben is jelentős szerepük van a talaj tápanyagtartalma, valamint vízgazdálkodás miatt. Iparban jelentős felhasználást kap természetes színező, katalizátor, valamint vivőanyag formájában.

Az agyagásvány fogalmának megállapítását utoljára a Joint Nomenclature Comettes (röviden JNCs) javasolta, miszerint „filloszilikát ásványok és agyaghoz hasonló plaszticitású ásványok, amelyek szárításra és égetésre megkeményednek”. Ez a fogalom nyitva hagyja a lehetőséget, hogy a természetes, illetve szintetikus eredetű ásványokat is bele vehessük az agyagásvány fogalomba [2]. A fogalom legfontosabb része szerkezeti szempontból tekintve az, hogy réteges szerkezetű ásványok. Kétdimenziós szervetlen vegyületekből álló egységek alkotják, melyeket erős ionos-kovalens kötések tartanak össze [3]. A kapcsolódó rétegeket H-hidak, vagy elektrosztatikus hatásokon alapuló kötések tartják össze, és lehetséges a rétegek közti tér kitöltése különböző szennyezőkkel, illetve vízzel.

Az agyagásványok általánosságban 5 μm -nél kisebb szemcseméretűek. Szerkezetük alapján a kapcsolódó rétegek számától függően csoportosíthatjuk őket [4]

1. Kétdimenziós agyagásvány
 - a. Kétrétegű TO (1:1) típusú
 - b. Háromrétegű TOT (2:1) típusú
 - i. Kiegyenlített (TOT) típusú
 - ii. Kiegyenlítetlen (TOTajC) típusú
 - c. Négyrétegű TOTO (2:1+1) típusú
2. Egydimenziós agyagásvány
3. Amorf agyagásvány



1. ábra Agyagásványok réteg szerkezete [4]

Emellett csoportosíthatóak még az egymáshoz való kapcsolódás szerint is:

- Nezoszilikátok – Szigetszilikátok
- Szoroszilikátok - Csoportszilikátok
- Inoszilikátok – Láncsilikátok
- Cikloszilikátok – Gyűrűs szilikátok
- Filloszilikátok – Rétegszilikátok
- Tektoszilikátok – Térhálós szilikátok

2.2 Kaolinit

A kaolinit a filloszilikátok csoportjába tartozó két rétegű (1:1) agyagásvány, aminek összegképlete $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, oxidos összetételét tekintve 39,50% Al_2O_3 , 46,54% SiO_2 , és a hátramaradó 13,96% víz [5].

Szerkezetét tekintve a szilícium-dioxidos rétegek és az alumínium-oxidos rétegek oxigénen keresztül kapcsolódnak egymáshoz. A két réteg elrendeződése különböző, a szilícium központú réteget tetraéderek alkotják, míg az alumínium központú réteget oktaéderes egységek építik fel.

Ebből az aszimmetriából adódóan hidrogén-hidak formálódnak a rétegek között. Mindemellett az oktaéderes réteg pozitívabb töltésű, mint a tetraéderes Si-központú réteg, ami negatívabb töltésű, így elektrosztatikus erők is jelen vannak a TO (1:1) rétegek között [6].

A szerkezetéből adódóan sok reakcióban felhasználható úgy, mint adszorpció, katalízis, fotokatalízis, interkaláció. Mindemellett a kaolinit felületén található aktív hidroxil csoportnak köszönhetően felületmódosításra is alkalmas [7].

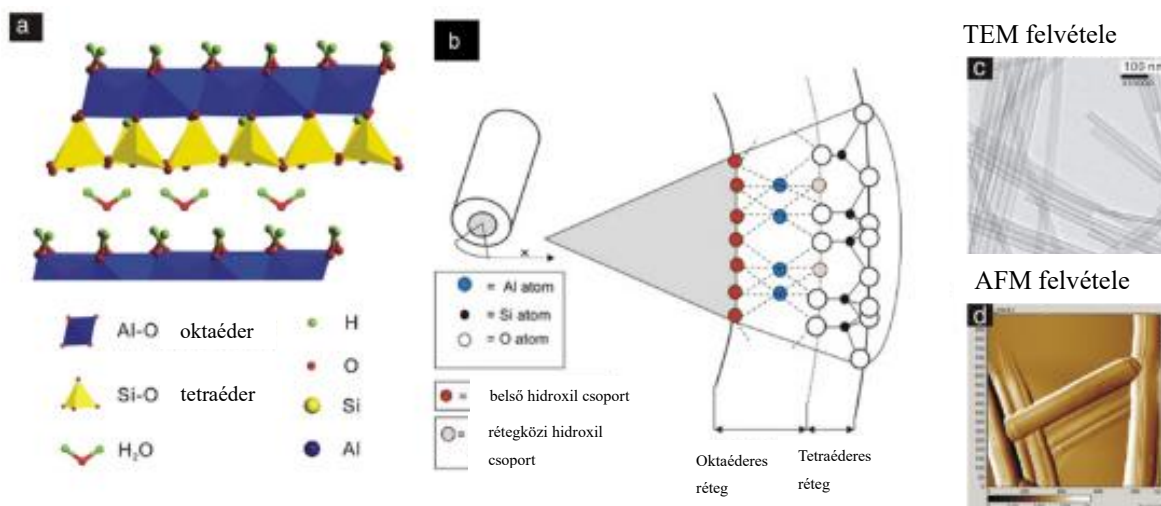
Alacsony költségének, nagy fajlagos felületének, nagy stabilitásának és egyes vegyületekre vonatkozó nagy adszorpciós kapacitásának köszönhetően fotokatalitikus hordozóként alkalmazzák [8]. Komplex rendszer készítéséhez félvezetőket adagolnak a kaolinithez megfelelő körülmények között, így segítve a jobb diszperzitást, illetve a félvezetők a kaolinit felületén való megkötődését. Az egyik leggyakoribb félvezető fotokatalizátor a TiO_2 /kaolinit, ZnO /kaolinit anyagrendszerek [5]

2.3 Halloysit

A halloysit a kaolinithez hasonlóan dioktaéderes, szintén 1:1 réteg felépítésű. Elsősorban nedves trópusi és szubtrópusi területeken fordul elő, Andisolban és vulkáni eredetű talajokban [9].

Kémiai összetétele hasonló a kaolinitéhez, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, azonban a rétegeket monomolekuláris vízréteg választja el. Ennek köszönhetően a kaolinit ~ 7 Å bázislaptávolságához képest a halloysit ~ 10 Å bázislaptávolsággal rendelkezik [10]. A fő morfológiai eltérést a halloysit és a táblás kaolinit között a halloysit esetében a rétegek közötti térben jelen lévő vízmolekulák okozzák, ami csöves morfológiát eredményez, de természetes előfordulásaiban más kristályformákban is fellelhető, így lehet csöves, gömb szerű, valamint táblás. A csöves szerkezetű halloysit fordul elő leggyakrabban. Ennek a szerkezete egy sziloxán külső rétegből, és egy gibbsit-szerű aluminol rétegből áll, melynek szélein Al-OH és Si-OH csoportok vannak jelen.

A rétegek kémiai összetételéből fakadóan a csövek vizes közegben közt ionizációt szenvednek el, a belső és külső rétegeken töltésszeparáció megy végbe [11].



2. ábra (a,b) Halloysit nanocsövek morfológiája és atomi felépítése; (c,d) TEM és AFM felvételei [12] és [13]

A fent említett tulajdonságoknak köszönhetően a halloysit felhasználható abszorbensként, fotokatalizátorként, adalékanyagként, valamint hordozóanyagként.

3. Fotokatalízis

A fotokatalizátor egy mozaikszó, ami a foton és katalizátor szavakból tevődik össze. Ebből következik, hogy a fotokatalizátor egy olyan anyag, amely fény jelenlétében változtatja egy kémiai reakció sebességét [14]. Ez a jelenség a fotokatalízis. Az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) által meghatározott definíció szerint: „fotokatalízis során megváltozik a kémiai reakció sebessége, vagy a reakció energiagátja csökken ultraibolya, látható, vagy infravörös sugárzás hatására fotokatalizátor jelenlétében [15].”

A fotokatalizátorok gyakorlatilag félvezetők. A fotokatalízis folyamata elektron-lyuk pár mechanikáján alapul, aminek hajtóereje a fotokatalizátorra eső fény energiája.

A fotokatalitikus reakciók két kategóriába oszthatók a reaktánsok fizikai megjelenése szerint:

- Homogén fotokatalízis: mind a félvezető és a reaktáns egy halmazállapotban van.
- Heterogén fotokatalízis: a félvezető és a reaktáns eltérő halmazállapotban van.

A félvezetőkben meghatározhatunk egy tiltott sávot, ami a vegyértéksáv és a vezetési sáv között helyezkedik el. Ennek a tiltott sávnak a mérete határozza meg, hogy az adott anyag szigetelő, félvezető vagy vezető. A fotokatalizátorok esetében a tiltott sáv energiájának megugrásához szükséges energiát a megfelelő hullámhosszúságú fotonok biztosítják. A foton energiáját elnyeli egy elektron a vegyértéksávban és kilép a vezetési sávba a tiltott sávot átugorva. Emiatt a

vegyértéksávban keletkezik egy pozitív töltésű lyuk, a vezetési sávban pedig megjelenik a párja negatív töltéssel. Az így keletkezett lyuk képes donor molekulák oxidálására, míg az elektron párja az akceptort tudja redukálni. Ez a legfontosabb része a fotokatalízisnek, ugyanis egyszerre biztosítja az oxidációt és redukciós környezetet [14].

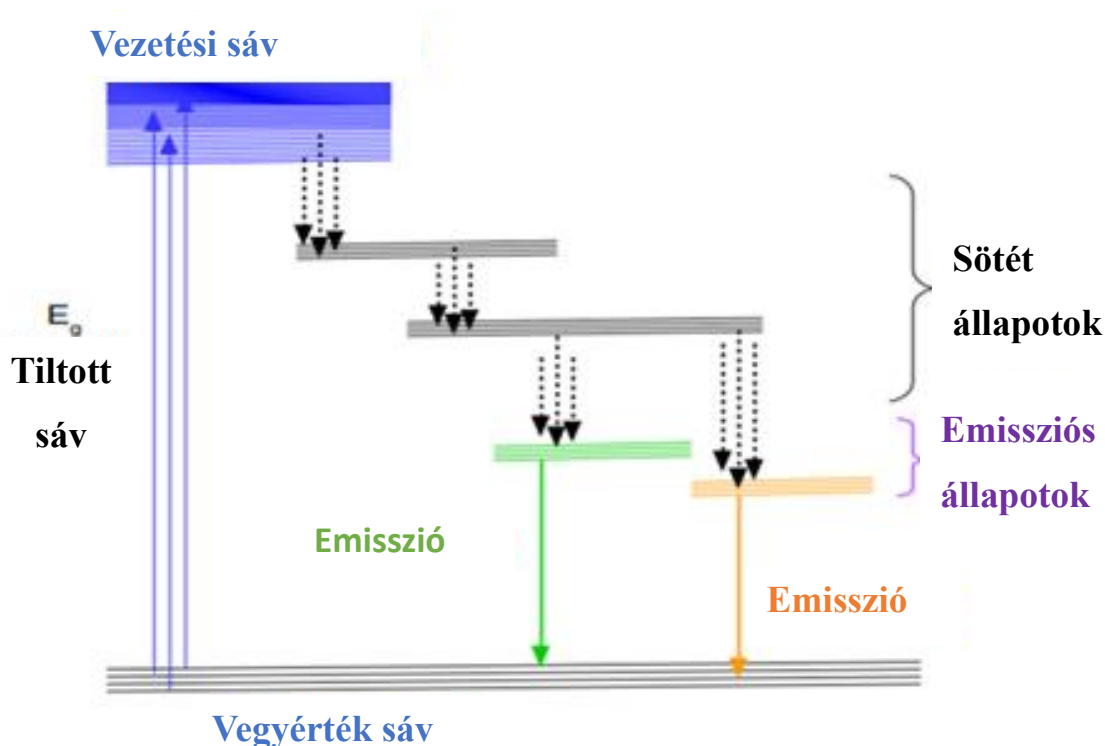
3.1 Kaolinit fotokatalitikus jellege

Az agyagok kémiai felépítésükből adódóan befolyásolják a szerves komponensek felületen lejátszódó fotolízisét. Emellett az agyagok elektron akceptorként és donorként is tudnak viselkedni. Az agyagok ezen tulajdonságai arra engednek következtetni, hogy az agyagot felépítő agyagásványok is hasonló tulajdonságokkal bírnak.

Az agyagásványok fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálatát kaoliniten, illetve hektoriton végezték [16]. A kutatás eredménye megmutatta, hogy a kaolinit felülete részt vesz lumineszcens reakciókban. Megkülönböztetünk dehidratációs lumineszcens reakciókat, és termolumineszcens reakciókat. A dehidratáció által indukált lumineszcenciás reakció során a kaolinit fényt bocsájt ki, mely idő elteltével egyre nagyobb emissziójú lesz, majd egy csúcspontot követően egyre csökken. Termolumineszcens reakció során a kaolinit felületén elektron-lyuk gerjesztés zajlik le a szerkezeti kation szubsztituált helyeken [17].

A vizsgálatok eredménye azt mutatja, hogy a kaolinitnek van fotokatalitikus aktivitása. Az elvégzett reakció során metilén-kék bontását figyelték meg, amely kaolinit katalizátor esetén csak fény jelenlétében következett be [16].

A szakirodalomban továbbra sem tisztázott, hogy a fotokatalitikus jelleg az agyagásvány tiszta félvezető tulajdonságából fakad, vagy abból, hogy a kristálysírk hibahelyei fotoaktív centrumként viselkednek. A mechanizmus mögött felmerül annak lehetősége, hogy a vezetési és vegyértéksáv között ún. sötét állapotokban, energiaszinteken "megreked" a folyamat, amely állapotok élettartama kellően hosszú ahhoz, hogy a töltésszeparáció fennmaradjon [18].



3. ábra Kaolinit feltételezett gerjesztési energiaszintjei

4. Fém oxidok

Bizonyos fémek oxidjai félvezetőként viselkednek, így megfelelő felület és tiltott sáv szélesség esetén fotokatalizátorként alkalmazhatók. Ilyen fém-oxidok például a titán-dioxid, wolfram-trioxid, cinkoxid, vas(III)-oxid, tantál-pentoxid és réz-oxid.

A titán-dioxid egy félvezető, mely az átmeneti fémek csoportjába tartozik. Általában n-típusú félvezető, amit az oxigén hiány okoz. A titán-dioxid n-típusú félvezető, melynek tiltottsáv szélessége 3-3,2 eV morfológiájától függően. Széles körben felhasználható részecske méretének, kristályszerkezetének és fázisának, porozitásának és fajlagos felületének köszönhetően. A nanokristályos TiO_2 sok előnnyel rendelkezik tömbi kristályos alakjához képest. Többek között nagyobb felület-térfogat aránnyal, több felületen delokalizált hordozóval, jobb töltéshordozó képességgel és nagyobb élettartammal rendelkezik. Ennek oka a dimenzionális anizotrópia és a hatékony fény hatására generált elektron-lyuk pár szeparáció [19]. Azonban nagy hátránya a nanokristályos titán-dioxidnak, hogy agglomerizációra hajlamos, ezzel csökkentve a fotokatalízis hatásfokát. Ugyan ezt a jelenséget megfigyelhetjük más fém-oxid fotokatalizátorok esetében is úgy, mint cink-oxid és réz-oxid. Erre a problémára megoldást jelenthet fotoaktív, illetve nem fotoaktív hordozó anyagokra való felvitele.

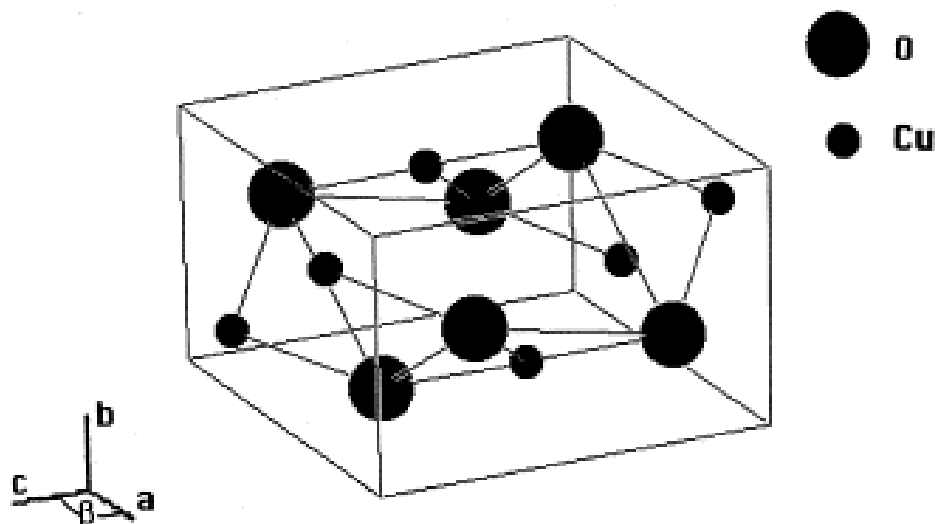
A félvezetők egyik alcsoportját képezik a szennyezési vezetők. Ezek olyan speciális félvezetők, amelyekbe szennyezőket építünk be, amelyek vagy elektron donorként, vagy akceptorként viselkednek, ezzel “n” és “p” típusú félvezetőket hozhatunk létre.

Az elektron donor szennyezők egy külsőleg elektromosan semleges anyagok, melyben a kristályszerkezetben való kötésben nem vesz részt egy elektron, és mindössze az atommaggal van laza kötésben. Amikor ez a lazán kötő elektron elszakad, az atom pozitív töltésű lesz, míg a kristály semleges marad. Amennyiben ilyen típusú szennyezőt adunk a félvezetőhöz, a szabad elektronok száma megnövekedik, és “n” típusú félvezetőt kapunk.

A “p” típusú félvezetők hasonló mechanizmuson alapunak. Ezek esetében elektron hiány van a kovalenskötésekben, így kvázi egy lyuk keletkezik a szerkezetben. Akceptorok esetében a lyuk a szennyező anyag közelében marad, így nem tud részt venni az elektromos vezetésben. Ilyenkor jön létre az akceptornívó. Az akceptornívó a vezetési sáv fölött helyezkedik el, és hatására az akceptor lyuk helyéhez elektron tud párosulni, ezáltal elektromos vezetés lép fel.

4.1 Réz(II)-oxid

A réz az átmeneti fémek csoportjába tartozó ritkaföldfém. Különböző oxidációs állapotokkal rendelkezik úgy, mint +1; +2. A réz(II)-oxid a kétértékű oxidációs állapotú réz oxidja. Szerkezete stabil, monoklin, de kristályosodhat köbös vagy rombos dodekaéderként is. Köbös Bravais-rácsban kristályosodik, melynek elemi cellájában négy réz-atom és két oxigén-atom található. A réz-atomok lapon középpontos elhelyezkedésűek, míg az oxigén-atomok testközponos pozícióban tetraéderes elhelyezkedésűek. Minden réz-atomhoz két oxigén-atom koordinálódik lineárisan [20].



4. ábra CuO kristályszerkezete [21]

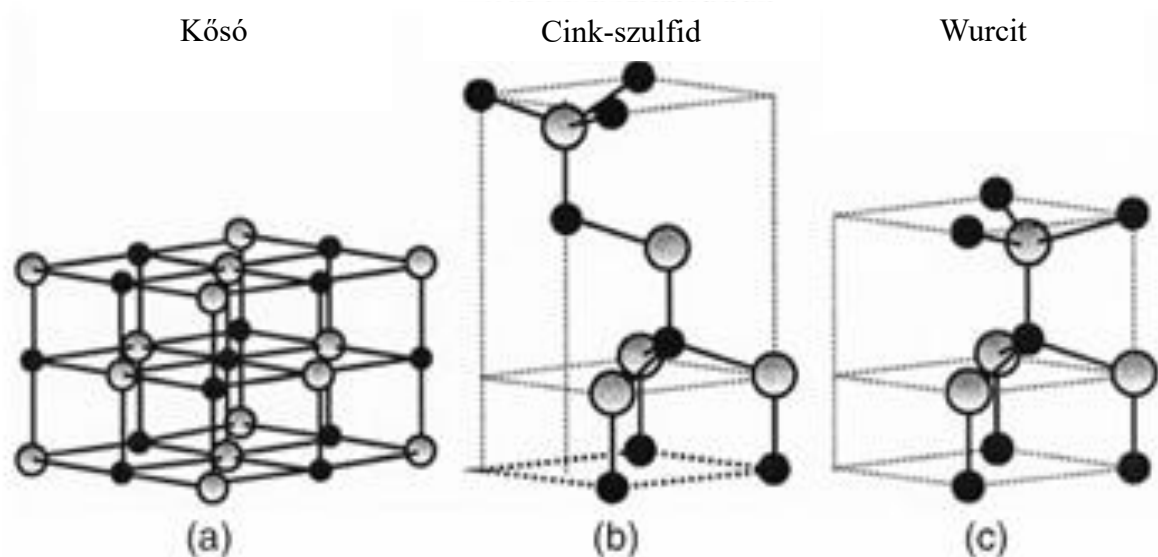
Az elemi réz önmagában nem fotokatalitikusan aktív, azonban a réz(II)-oxid már félvezető tulajdonsága miatt fotokatalitikusan aktív. Tiltott sávjának szélessége 0,706 eV és 0,716 eV közé esik. Ez egy nagyon kicsi tiltottsáv szélességű félvezető jelleget mutat [22]. Ez a tiltottsáv szélesség lehetővé teszi, hogy a fotogerjesztést követően pozitív töltésű lyukak maradjanak hátra (p-típusú félvezető). Ezek a fennmaradó pozitív töltésű lyukak fogják meghatározni a fotokatalitikus reakció lépéseit.

Amellett, hogy a réz-oxid fotokatalitikusan aktív, más fotokatalizátorral keverve javíthatja a fotokatalitikus teljesítményt, azonban a kicsi tiltottsáv szélesség miatt idő előtt bekövetkezhet az elektron-lyuk rekombináció. Az elektron-lyuk rekombinációval megszűnik a félvezető vezetési állapota, így a fotokatalízis sem maximális hatékonysággal játszódik le [23].

4.2 Cink(II)-oxid

A cink(II)-oxid a II-VI. csoportok bináris félvezetői közé tartozik. A II-VI csoportra jellemző morfológiák a cink-szulfid szerű köbös, vagy hexagonális wurcit szerkezet. A wurcit szerkezet esetében minden aniont négy kation vesz körül a tetraéder sarkaiban. Ez a tetraédes koordináció jellemzően kovalens kötésű, azonban ezek az anyagok jelentős ionos tulajdonsággal is bírnak. A ZnO is ebbe a II-VI csoportba tartozó félvezető, és a fentebb írtak miatt jellemzően a kovalens és ionos jellegű félvezetők közé helyezhető.

Morfológiáját tekintve háromféleképpen kristályosodhat. Ezek a köbös, kőso szerű; köbös, cink-szulfid és hexagonális wurcit szerkezetek.



5. ábra ZnO kristályszerkezetei: a, köbös kőso; b, köbös cink-szulfid; c, hexagonális wurcit [24]

Szobahőmérsékleten a cink-szulfid és a wurcit szerkezetek stabilak, míg a kőso szerű köbös szerkezet kialakulásához nagy nyomás szükséges.

A ZnO n-típusú félvezető, melynek tiltotsáv szélessége 3,77 eV. Egyedi félvezető tulajdonságai mögött a nagyon közel eső legnagyobb vegyértéksáv és legkisebb vezetésisáv áll [24].

A ZnO tiltott sáv szélességének módosítása során nagy szerepet kapnak az egyéb fém-oxid félvezetőkkel történő kombinálása. Kitüntetett figyelmet kapott az optoelektronika iparban a MgO-dal vagy CdO-dal való kombinálása a ZnO-nak. Ennek oka, hogy a ZnO tiltotsáv szélességétől eltérő tiltotsáv szélességű félvezető együttes alkalmazásával a ZnO tiltotsáv szélessége pontosan finomhangolható, ezzel a gerjesztési fény hullámhosszát is változtatni lehet.

Hasonló effektust érhetünk el CuO alkalmazásával, valamint a tiltotsáv szélesség befolyásolásán kívül jobb részecske eloszlást, nagyobb hatásfokú fotokatalitikus aktivitást látható fényben. Ennek oka a heteroszerkezet által kialakult p-n átmenet, amely elősegíti az elektron-lyuk szeparációt látható fényben. Az elkészített vegyesoxid félvezető újrahasználatosságát is vizsgálták, aktivitása 92,52 % -ról 91,56 % -ra csökkent négy ciklust követően. Mivel az újra használt fotokatalizátor hatásfokcsökkenése minimális, így megállapítható, hogy stabil a rendszer [25].

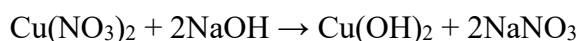
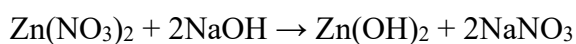
5. Kísérleti rész

5.1 Minta preparálás

A felhasznált agyagásvány Essan halloysit (törökországi bánya halloysit) volt, amihez a módosító fém-oxidokat nitrátjukból állítottam elő. A szintézis irodalmi adatok alapján került megtervezésre.

Először 0,1 M koncentrációjú törzsoldatot készítettem réz-nitrát-hexahidrátból, valamint réz-nitrát-trihidrátból. A nitrát prekuzort nátrium-hidroxiddal reagáltattam. Ehhez 0,2 M koncentrációjú nátrium-hidroxid törzsoldatot készítettem.

A reakció az alábbi egyenletek szerint megy végbe:



A különböző, meghatározott Cu/Zn tömegarányú szintézisekhez kimértem a megfelelő mennyiségű 0,1 M koncentrációjú nitrát oldatokat, majd az ehhez szükséges szöchiometrikus mennyiségű (1:2 mol arányú) 0,2 M koncentrációjú nátrium-hidroxidot adagoltam. Az oldatot mágneses kevertetővel 30 percen át kevertettem, majd centrifugáltam (5 perc, 5000rpm), és MilliQ vizes mosást végeztem a NaNO_3 eltávolítása miatt. A mosást követően a terméket szobahőmérsékleten szabad levegőn kiszáritottam. A szárítást követően kemencében kiégettem (10°C/perc, 350°C-ig, 2 órás hőn tartással) a fém-oxidok kialakulása érdekében.

5.2 Felhasznált anyagok

Felhasznált anyag	Képlet	Tisztaság	Származás
Réz-nitrát-trihidrát	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	99%	Sigma Aldrich
Cink-nitrát-hexahidrát	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	99+%	Sigma Aldrich
Nátrium-hidroxid	NaOH	99%	Scharlab
MiliQ víz	n/a	Vezetőképesség 0,056 $\mu\text{S}/\text{cm}$	MiliPore
Kumarin	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	99+%	Acros Organics

1. táblázat Felhasznált anyagok

5.3 Alkalmazott analitikai eljárások

5.3.1 Emissziós spektroszkópia

A korábban elvégzett fotokatalitikus tesztből vett mintákban keletkezett •OH gyökök mennyiségét UV-VIS fluoreszcencia spektroszkópia segítségével határoztam meg. A spektrumokat a Pannon Egyetem, Természettudományi Központ, Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoportjában található Perkin Elmer LS 50B típusú spectrofluoriméteren mértem (mérési tartomány: 360–600 nm, letapogatási sebesség: 5 nm/s, koaddíció: 2, gerjesztés: 332 nm). A fotokatalitikus teszthez 50 mg katalizátort és 50 ml 10^{-4} M-os kumarin oldatot alkalmaztam.

5.3.2 Termikus analízis (TA)

Az Analitikai Kutatócsoport laboratóriumában végeztem a méréseket egy Netzsch STA-409 C/CD típusú hőmérsékleti analizátorral. Egy fedél nélküli kerámia edénybe körülbelül 20 milligramm mennyiségű mintát helyeztem, majd dinamikus argon atmoszférában (99,998% tisztaságú) hevítettem 1000°C -ig, $10^{\circ}\text{C}/\text{perc}$ fűtési sebességgel. A mérések során rögzítettem a TG, DTG, és DSC görbéket.

5.3.3 Fajlagos felület, és porozitásvizsgálat

A N_2 adszorpció/deszorpció izotermákat a Pannon Egyetem Bio-, Környezetvédelmi és Vegyészmérnöki Kutató és Fejlesztő Központ Fenntartható Megoldások Kutató Laboratóriumában, egy Micromeritics 3Flex 3500 műszerrel, folyékony nitrogén felhasználásával mérték. A fajlagos felületet Brunauer-Emmett-Teller (BET)-módszerrel, a pórustérfogatot és a pórusméret-eloszlást (1,7-100 nm tartományban) pedig a Barrett-Joyner-Halenda (BJH)-elmélet alapján határoztuk meg. A mikropórusfelület (S_{micro}) és a mikropórustérfogat (V_{micro}) adatai t-Plot módszerrel kerültek meghatározásra. A mérés előtt a mintákat egy Micromeritics FlowPrep 060 készülékben egy éjszakán át 80°C -on végzett vákuumkezeléssel készítettük elő, majd mérés előtt a Micromeritics 3Flex 3500 készülékben is 80°C , 6 óra előkezelést alkalmaztunk a felületen adszorbeált szennyezők (pl. víz) eltávolítása érdekében.

5.3.4 Röntgendiffrakció (XRD)

A Pannon Egyetem Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központjának Anyagmérnöki Intézeti Tanszékén alkalmazott Philips PW 3710 típusú készüléken (CuK α sugárzás, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 50 kV, 40 mA, 0,02°/s lépésköz, 1s adatgyűjtési idő) végezték az XRD méréseket, a megporított mintákban véletlenszerű orientáció minimalizálása mellett.

6. Alkalmazott fotokatalitikus tesztek leírása

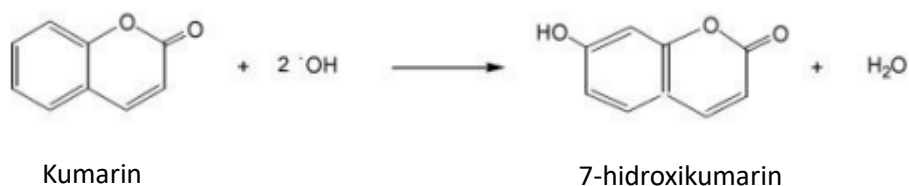
6.1 Fotokatalitikus tesztek körülményei

A fotokatalitikus tesztek állandó kevertetés mellett, egy 60 ml-es pyrex üveg reaktorban, 10^{-4} M-os kumarin oldattal, külső levegőztetés nélkül (korlátozott oldott oxigén mellett) végeztem el. Mágneses keverővel biztosítottam a folyamatos kevertetést. A reaktor és a lámpatávolsága minden esetben 14 cm volt mindkét oldalról. A reaktorokat természetes, illetve más mesterséges fénytől is eltakartuk.

6.2 Kumarin gyökbefogó teszt

A kumarin egy általánosan használt tesztvegyület, amely segítségével meghatározható a •OH gyökképződés mértéke. Általánosan világszerte alkalmazott tesztvegyület, melynek segítségével összehasonlíthatóak lesznek az eltérő laboratóriumokban végzett mérések eredményei.

A •OH gyök kialakulása kulcsfontosságú a szerves anyagok mineralizációjában, így a teszttel általános képet kaphatunk a bontási hatékonyságról, amely nem függ a tesztként használt vegyülettől. A kumarin erősen lumineszcens, és •OH gyök jelenlétében 7-hidroxi-kumarinná alakul át. Ennek alapján a kumarin heterogén fázisú fotokatalízis esetén tesztvegyületként alkalmazható, ahol a keletkezett 7-hidroxi-kumarin fluoreszcenciájának mérése alapján (449 nm-en) meghatározható a katalizátor által a folyadékfázisban generált •OH gyökök mennyisége.



Az általam elvégzett kísérletek során a bevilágítás előtt 20 percig sötét adszorpciós szakaszt alkalmaztam kevertetés mellett. Ezután 5 órán keresztül $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ UV fénnel történt a bevilágítás, amely alatt óránként mintát vettem. A mintákat $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ PTFE szűrőn szűrtem le és ezután történt meg az emissziós spektroszkópiás színekép rögzítése.



6. ábra Bevilágítás során alkalmazott reaktor és lámpa elrendezés

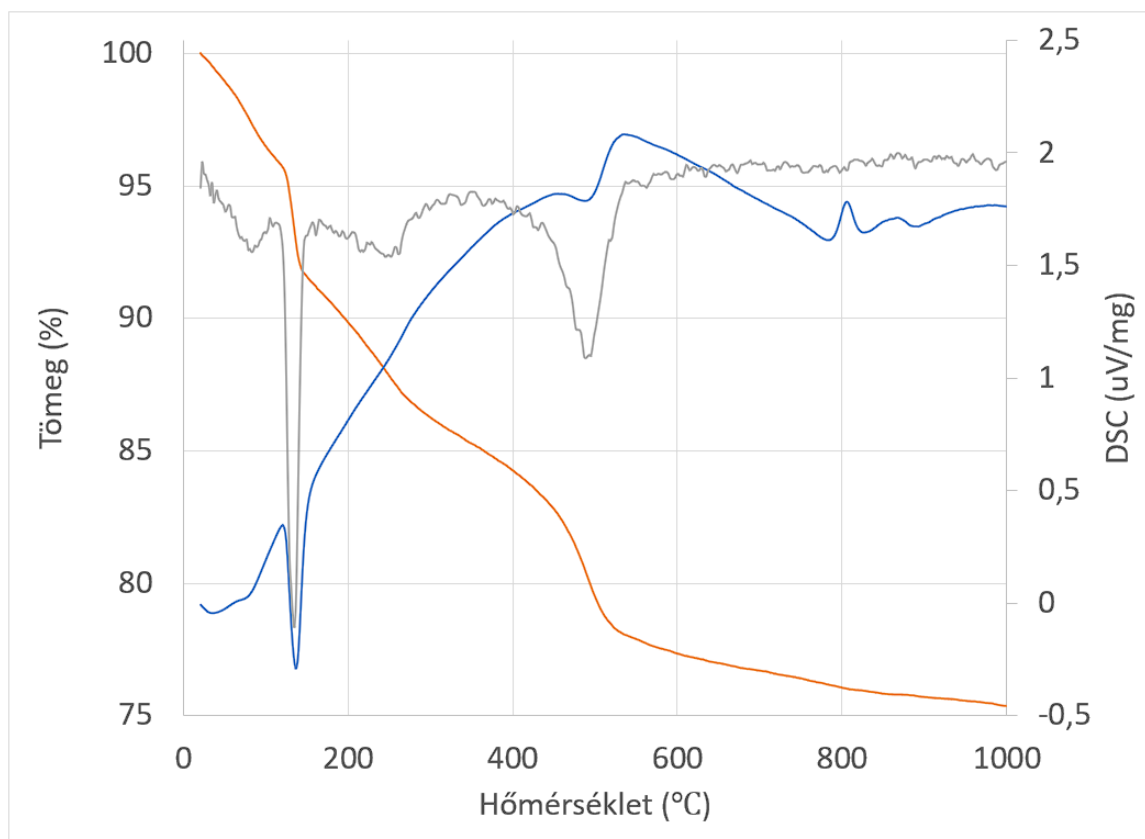
7. Kísérleti eredmények

7.1 Termikus analízis

A hőkezelés legfontosabb paramétere a kezelési hőmérséklet. A teljes oxid-hidroxid átalakuláshoz egy minimális ($350 \text{ }^\circ\text{C}$), az agyagásvány szerkezetének megtartásához egy maximális ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) hőmérséklet szükséges [1]. Ennek megfelelően a kezelési hőmérsékletet $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -nak választottuk.

Az ideális hőmérséklet meghatározásához kitűnő lehetőséget nyújt a termogravimetria, melynek során in situ módon követhetjük nyomon a kezelés során lejátszódó termikus átalakulási folyamatokat. A bomláslépcsők mennyiségi kiértékeléséből pedig számolható a tényleges oxid-agyagásvány összetétel.

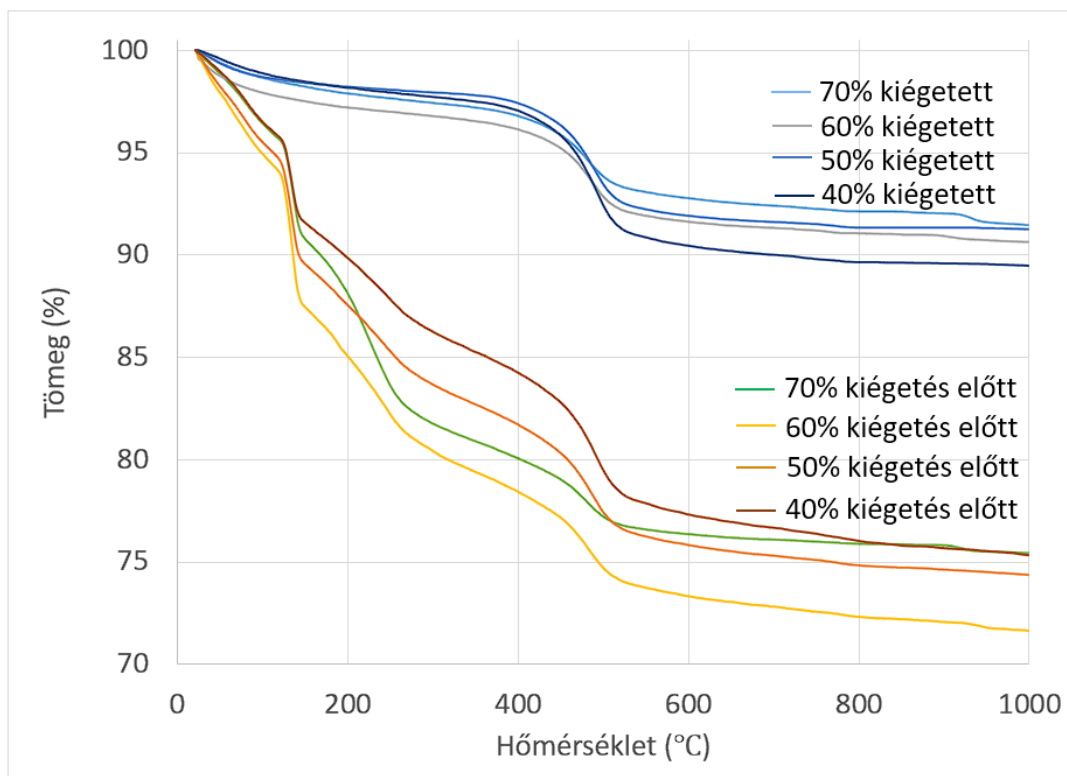
Termomérlegben vizsgálatra kerültek a még hidroxid tartalmú kompozit preparátumok, valamint a 350 °C-on 2 órán keresztül hőkezelt oxid-agyagásvány kompozitok is. Felvételre kerültek a termogravimetriás (TG), derivatív termogravimetriás (DTG) és a differenciális scanning kalorimetriai (DSC) görbék. Szemléltetésként az 7-edik ábrán a 40% vegyesoxid tartalmú minta termoanalitikai görbéit mutatom be.



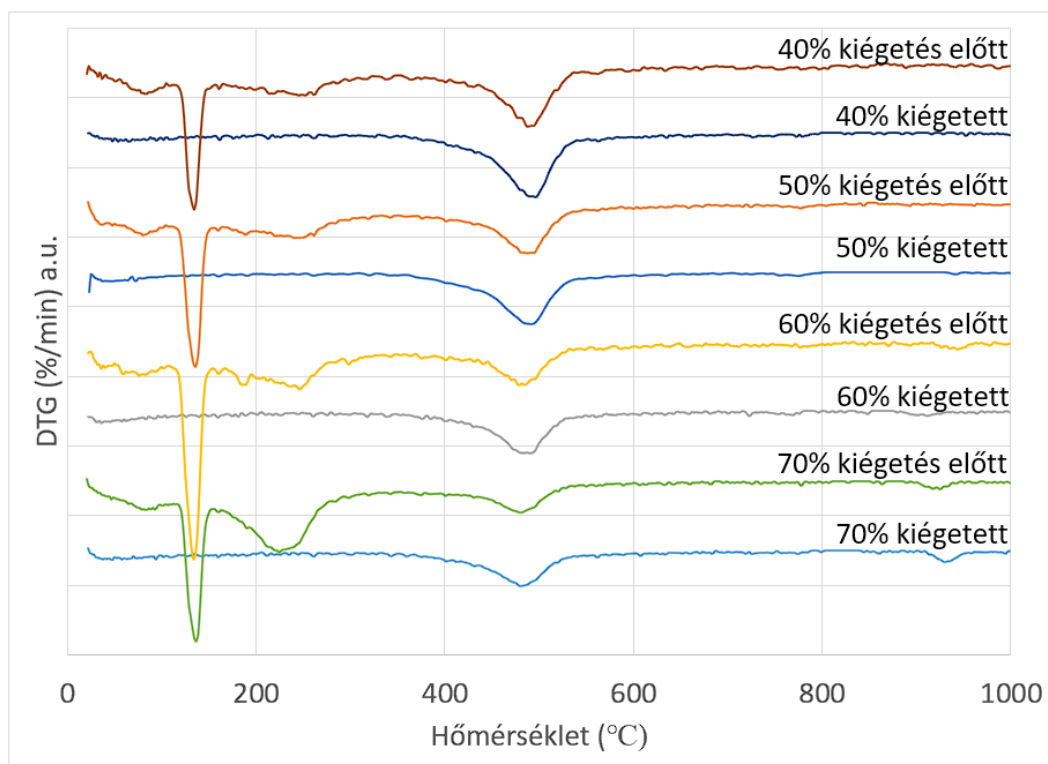
7. ábra 40% vegyesoxid tartalmú kompozit TG/DTG/DSC görbéi

Korábbi kutatás eredményeiből tudjuk, hogy a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ termikus átalakulása 145-320 °C között zajlik le, valamint a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ hőbomlása 100-260 °C között zajlik le. Azonban a kaolinit, illetve halloysit agyagásványok metakaolinná való átalakulása 350 °C felett kezdődik meg, így a hőkezelés hőmérsékletének a 350 °C-ot választottuk meg.

A 8. ábrán a különböző összetételű preparátumok termoanalitikai görbéi láthatók, a könnyebb összehasonlíthatóság érdekében egy diagrammon.



8. ábra A preparátumok TG görbéi



9. ábra A preparátumok DTG görbéi

Látható, hogy az első nagyobb lépcső a TG görbén 20 °C és 100 °C közt jelenik meg. Ez a lépcső a felületen kötött víz eltávozását, valamint a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ átalakulásának egy részét

indikálja. Ez a két folyamat egymástól nem távolítható el a termikus analízis során, ugyanis a ZnO kialakulásának kezdete relatíve alacsony hőmérsékleten megkezdődik, amikor még nem fejeződik be a felületi víz eltávozása. Az ezt követő második nagy lépcső 100 °C és 180 °C közt jelenik meg. Ehhez a lépcsőhöz rendelhető a Zn(OH)_2 átalakulásának jelentősebb része, valamint a Cu(OH)_2 átalakulásának egy része. A két hidroxid bomlása oxidos formára nem elkülöníthető, ugyanis a reakciók kezdeti és végpontjai összemosódnak. A második, nagy intenzitású lépcső után egy kisebb intenzitású lépcső figyelhető meg, melynek végpontja nagyjából 350 °C-ra tehető. Ebben a szakaszban megy végbe az összes hidroxid-oxid átalakulás, és ezután nyeri el végső formáját a felületmódosító. Ezt követően 350 °C és 550 °C közt történik meg a halloysit szerkezeti vizének eltávozása, melynek során meta-halloysit képződik. Ezt követően a hevítés végéig végbemenő reakciók egyike a réz(II) átalakulása réz(I)-é.

A hőkezelés sikerességének ellenőrzése céljából a hőkezelt minták is elemzésre kerültek termogravimetriás vizsgálattal. Összehasonlítva a hőkezelés előtti minták termogravimetriás felvételén láthatjuk, hogy 400 °C-ig nem figyelhető meg nagyobb lépcső. Ebből következtethetünk arra, hogy mindössze felületi víz eltávozása látható, ami a tárolás során kötődött meg a minta felületén. Mivel csak 400 °C-nál kezdődve látható az első, nagyobb reakció lépcső, így megállapítható, hogy a hőkezelés sikeresen végbement, és nem található fém-hidroxid a mintában.

A termogravimetriás vizsgálatok mennyiségi elemzésre való használatához az alábbi számolási menetet alkalmaztam.

A hidroxid-oxid átalakulások 400 °C alatt zajlódnak le, így a hőkezelés előtti minták termogravimetriás grafikonjaiból számolva megkaphatjuk relatív nagy hibafaktorról a kialakult oxidok mennyiségeit. A halloysit mennyiségét a kiégetett mintából számoltam, mivel a hőkezelést követően mindössze 400 °C és 600 °C közt található nagyobb reakció lépcső.

A hidroxid-oxid átalakulás alacsony hőmérsékleten történő elindulása miatt a felületen kötött víz eltávozása nem választható el egyértelműen ettől a folyamattól. Ebből adódóan 100 °C-ig kizárólag a felületen kötött víz eltávozását feltételezem, és mindössze a 100 °C és 300 °C között lezajló folyamatok tömegvesztéséből számoltam a fém-oxidok keletkezéséből képződő hidroxidos víz tömegét.

A számoláshoz a termogravimetriás görbéket, valamint a bemérési tömegeket használtam. A fém-oxidok kialakulása során keletkező hidroxidos víz, valamint a halloysit szerkezeti vizének

meghatározása során a hőkezelés előtti, valamint a hőkezelt minták termogravimetriás görbéit alkalmaztam.

A halloysit elméleti és gyakorlati tömegének számításához a kiégetett minták adatait használtam.

Első lépésként a termograviméterbe bemért tömegből a kiindulási halloysit-oxid arány szerint kiszámoltam, mennyi halloysit várható.

$$19,97 \text{ mg} \cdot \frac{100 \% - 40 \%}{100} = 11,9820 \text{ mg}$$

Ezt követően a kapott halloysit tömegből kiszámoltam az anyagmennyiséget.

$$\frac{11,9820 \text{ mg}}{258,03 \text{ g/mol}} = 0,04644 \text{ mmol}$$

A sztöchiometriából adódóan 1 mol halloysit 2 mol szerkezeti vizet ad le, így a keletkező víz mennyisége a következő.

$$0,04644 \text{ mmol} \cdot 2 = 0,09288 \text{ mmol}$$

Ebből kiszámolva a mintából keletkező szerkezeti víz mennyisége.

$$0,09288 \text{ mmol} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,6717 \text{ mg}$$

A mintából eltávozott gyakorlati mennyiségű szerkezeti víz kiszámításához a reakció kezdeti (400 °C) és vége (600 °C) között elvesztett százalékban vett tömegből és a bemért tömegből számítottam.

$$\frac{97,06 \% - 90,44 \%}{100} \cdot 19,97 \text{ mg} = 1,3220 \text{ mg}$$

Az elméleti tömeg számolása az alábbi módon történt.

$$\frac{40 \%}{100} \cdot 19,0731 \text{ mg} = 7,6292 \text{ mg}$$

A gyakorlati tömeghez a bemért tömegből vett 100 °C és 300 °C közötti tömegvesztéssel számoltam, amit osztottam a víz moláris tömegével, arányosítottam a cink-oxid és réz-oxid tervezett arányával, majd szoroztam az adott fém-oxidra vonatkozó moláris tömeggel.

$$\frac{20,096 \text{ mg} \cdot \frac{94,41 \% - 80,41 \%}{100}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \cdot 0,9 \cdot 99,39 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 14,4807 \text{ mg}$$

Zn(OH)₂ – ZnO átalakulás

$$\frac{20,096 \text{ mg} * \frac{94,41 \% - 80,41 \%}{100}}{18 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} * 0,1 * 97,56 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,5793 \text{ mg}$$

Cu(OH)₂ – CuO átalakulás

A két hidroxid-oxid reakcióból származó tömeget összesítve összehasonlítható az elméleti és gyakorlati tömeg.

$$14,4807 \text{ mg} + 1,5793 \text{ mg} = 16,0601 \text{ mg}$$

Összehasonlítva a halloysit és oxid elméletileg várt és gyakorlati tömegeinek arányát megkapjuk, hogy a halloysit mennyiségét relatív pontosan visszkapjuk, míg a hidroxidokból származó tömegvesztés nagy hibával mutatkozik csak meg. Ennek az az oka, hogy a felületen kötött víz és a hidroxidos reakció vég-, illetve kezdőpontjai nem elkülöníthetők egymástól.

$$\frac{1,3220 \text{ mg}}{1,6717 \text{ mg}} = 0,791$$

Halloysit elméleti – gyakorlati tömegeinek aránya

$$\frac{16,0601 \text{ mg}}{7,6292 \text{ mg}} = 2,105$$

Oxidok elméleti – gyakorlati tömegeinek aránya

Az alábbi táblázatban összefoglalva láthatóak a számolási eredmények.

Minta (oxid tartalom %)	Elméleti tömegek (mg)		Gyakorlati tömegek (mg)	
	Fém-oxidok	Halloysit	Hidroxidos víz	Halloysit
40	7,6292	1,6717	16,0601	1,3220
50	9,7336	1,4210	13,2867	1,1183
60	11,0105	1,1305	15,3945	0,9136
70	13,4814	0,8364	11,2475	0,8034

2. táblázat Kompozitok elméleti és gyakorlati számolt összetétele

A minták termogravimetrikus elemzése és a hőkezelés körülményei eltérnek, így a két eljárással kapott tömegvesztés arányából következtethetünk az esetleges eltérésekre a körülmények között.

Az ehhez használt számítást a 40 % oxidtartalmú mintán keresztül mutatom be.

Minta (%)	Tömege (g)		Tömegvesztés aránya (%)	
	Kiégetés előtt	Kiégetés után	Kemence	Termomérleg
40	1,1771	1,0339	12,2	14,2
50	1,2032	1,0331	14,1	17,3
60	1,0984	0,9268	15,6	20,6
70	1,2055	0,9905	17,8	19,1

3. táblázat Kompozitok hőkezelés előtt és hőkezelést követően mért tömege

A minta kiégetés előtti tömegével osztottam a kiégetés utáni minta tömegéből, majd megszoroztam 100-zal, és kivontam a kapott értéket 100-ból.

$$100 - \frac{1,0339 \text{ g}}{1,1771 \text{ g}} * 100 = 12,2 \%$$

A termogravimetriás görbéről leolvasva megkapjuk a 350 °C-ig elvesztett tömeget %-ban. Ez az érték 350 °C-on 14,2 % volt.

Az eredményekből látszik, hogy a két módszer között átlagosan ~3 % eltérés van. Ennek oka a felfűtés körülményeiben való eltérések. A kemencében jelentősen nagyobb tömegű mintát égettünk, ezáltal nagyobb felületen történt a hőátadás, valamint a mintát körülvevő tér is jelentősen nagyobb, így a hőáramok is mások a termomérleghez képest. A termomérlegben fix, inert gázáram van jelen, valamint kisebb minta tömeget vizsgáltunk.

7.2 Röntgendiffrakció

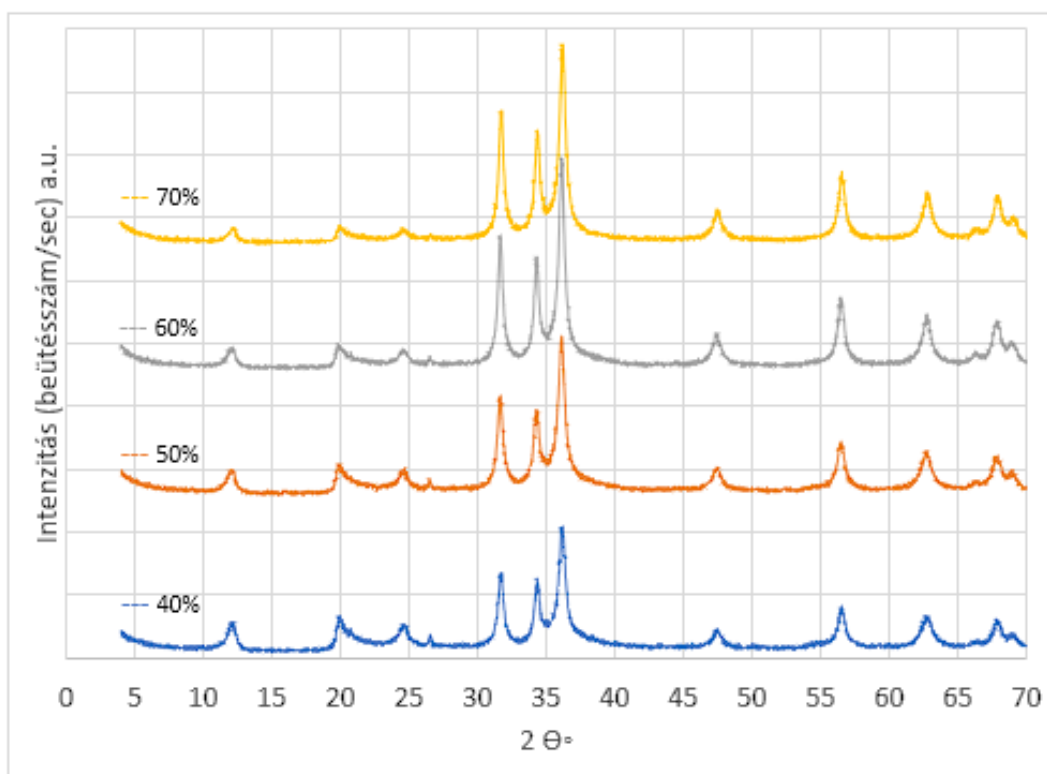
A röntgendiffrakciós vizsgálat célja a készített katalizátorok összetételének és tisztaságának ellenőrzése volt.

A minták preparálása közben lezajló reakciók eredményeképp lehetséges szennyező keletkezik, ami a NaNO₃. Ezt centrifugálással és MiliQ vízzel történő mosással távolítottam el. A mosás eredményességére a nátrium-nitrátra jellemző reflexiók jelenlétéből

következtethetünk $29,2^\circ$ és $38,8^\circ$ 2θ értékeknél. Mivel ezen reflexiók a felvételen nem láthatók, valószínűsíthető, hogy nátrium-nitrát nem maradt a rendszerben.

Emellett azonosíthatók a fém-oxidok is a jellemző reflexiók segítségével. A CuO azonosításához a tenorit 00-048-1548 PDF számú röntgenkártyát használtam. A legintenzívebb csúcsok által beazonosítható a CuO jelenléte a mintában a $32,3^\circ$, $35,5^\circ$ és $38,9^\circ$ 2θ szögeknél. A ZnO azonosításához a cinkit 00-036-1451 PDF számú röntgenkártyáját használtam, amin a három legintenzívebb csúcs a $31,5^\circ$, $35,5^\circ$ és a $35,9^\circ$ 2θ értékeknél található. A felvételeken inkább a ZnO-ra jellemző reflexiók dominálnak, ami érthető, hiszen a kívánt Zn-Cu arány 90-10 %.

A felületmódosító oxidok jelenléte mellett láthatók még a halloysit jellegzetes reflexiói is, amik a $12,2^\circ$, $20,0^\circ$, és $24,8^\circ$ 2θ értékeknél találhatók.



10. ábra A kopmozitok röntgenfelvételei

Az összefoglaló grafikonon jól látható, ahogy az oxidok mennyiségét arányos növeltük, úgy változik az oxidra, illetve a halloysitre jellemző reflexiók aránya.

A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei által megállapíthatom, hogy sikerült szennyezőktől mentes Cu- és Zn- oxidokkal felületmódosított halloysit agyagásvány kompozit rendszert előállítani, valamint a vártan megfelelően változnak a komponensek arányai.

7.3 Fajlagos felület meghatározás

Minta	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	V (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	D_{av} (nm)
60EH 10Cu90Zn	49	2.4	0.2991	0.00100	17.8
50EH 10Cu90Zn	50	2.9	0.2729	0.00116	17.6
40EH 10Cu90Zn	43	2.7	0.2811	0.00118	20.4
30EH 10Cu90Zn	50	3.6	0.2981	0.00151	19.6

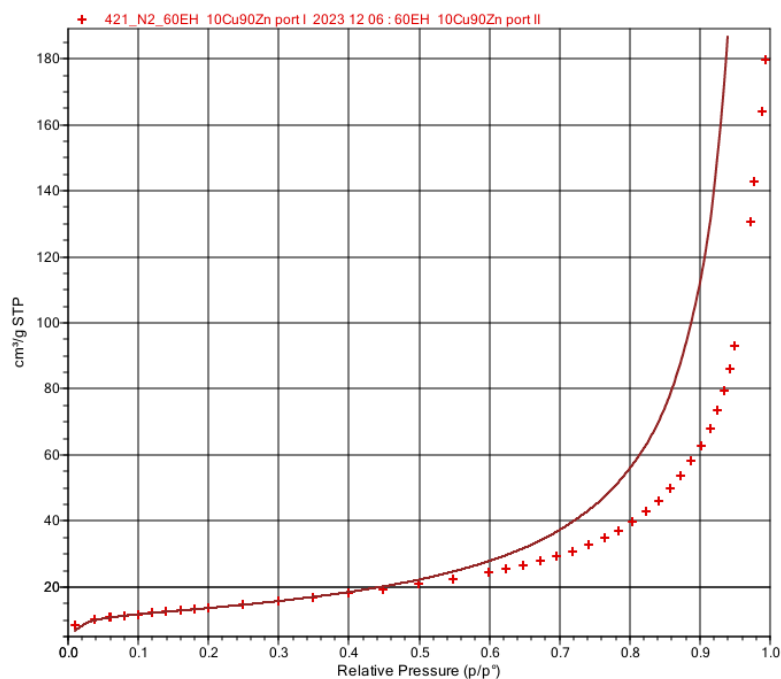
4. táblázat Kompozitok BET felület vizsgálatának eredményei

A fajlagos felület vizsgálat eredményeiből láthatjuk, hogy a fajlagos felület 40 – 50 m^2/g közötti tartományban van, míg a mikro fajlagos felület 2,4 – 3,6 m^2/g közötti tartományban van. A pórustérfogat 0,28 és 0,3 cm^3/g között van, míg az átlagos pórus átmérő 17,6 és 20,4 nm között változott.

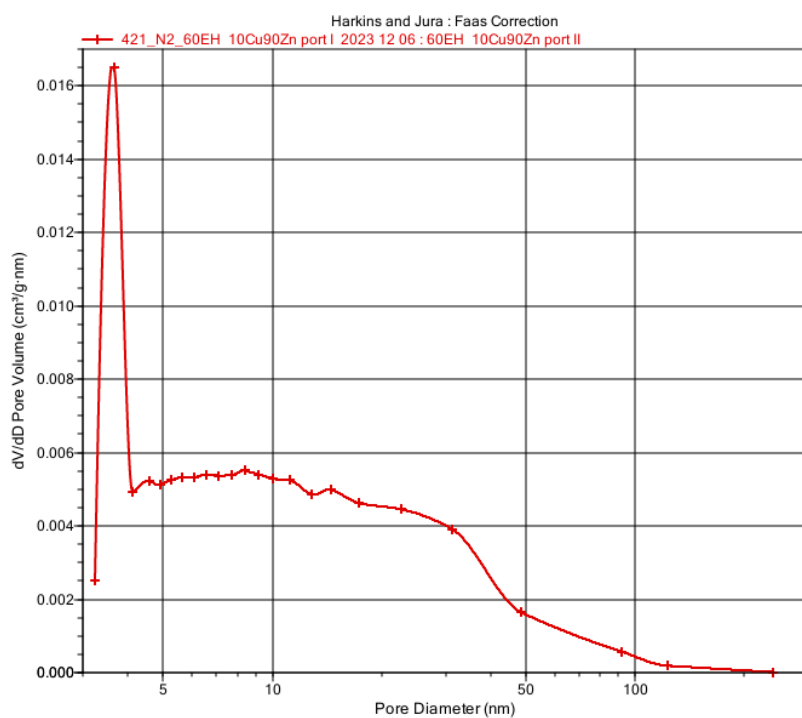
Emellett megállapítható, hogy a fém-oxid mennyiségének növelése nincs jelentős befolyással a fajlagos felületre és pórus térfogatra.

A tiszta fém-oxidok, valamint az általam felhasznált 90-10 arányú tiszta ZnO-CuO minták korábban lemerő fajlagos felület vizsgálatának eredményivel [1] összehasonlítva látható, hogy a halloysittal szinergiát mutat a használt fém-oxid keverék a halloysit mentes mintákhoz képest. A 90:10 arányú ZnO/CuO minta fajlagos felülete 21 m^2/g volt, míg a halloysit felületén képzett 90:10 arányú ZnO/CuO minta fajlagos felülete több, mint duplájára nőtt, ami kedvező tulajdonság a katalizátorként való felhasználás során. Azonban az átlagos pórusátmérő jelentősen kisebb a kompozitok esetében. Ez azt eredményezi, hogy a mikropórusok nehezebben hozzáférhetők, ezáltal hasznos katalizátor felületet veszítünk.

Az összes kompozithoz izotermák kerültek felvételre, amikből kiszámolhatjuk a BET felületet. Szemléltetésképp a 40% vegyesoxid tartalmú minta izotermás grafikonját mutatom be a pórusátmérő gyakoriság görbe mellett (11-12. ábrák).



11. ábra 40% vegyesoxid tartalmú kompozit BET izotermás görbéje

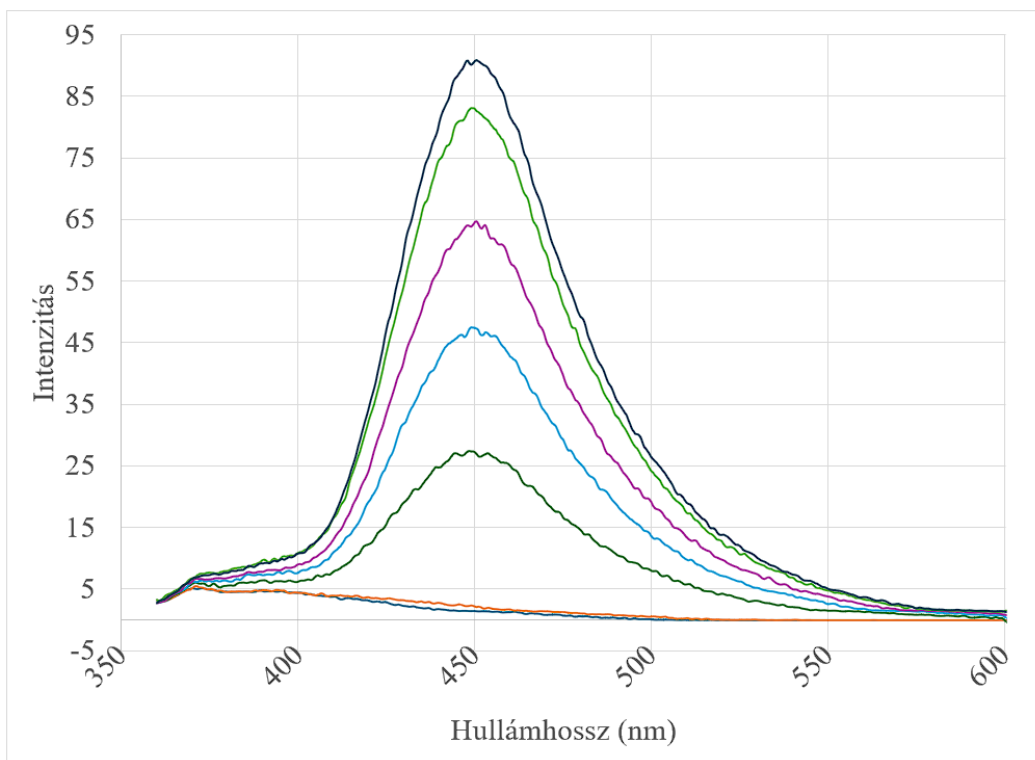


12. ábra 40% vegyesoxid tartalmú kompozit pórus gyakoriság görbéje

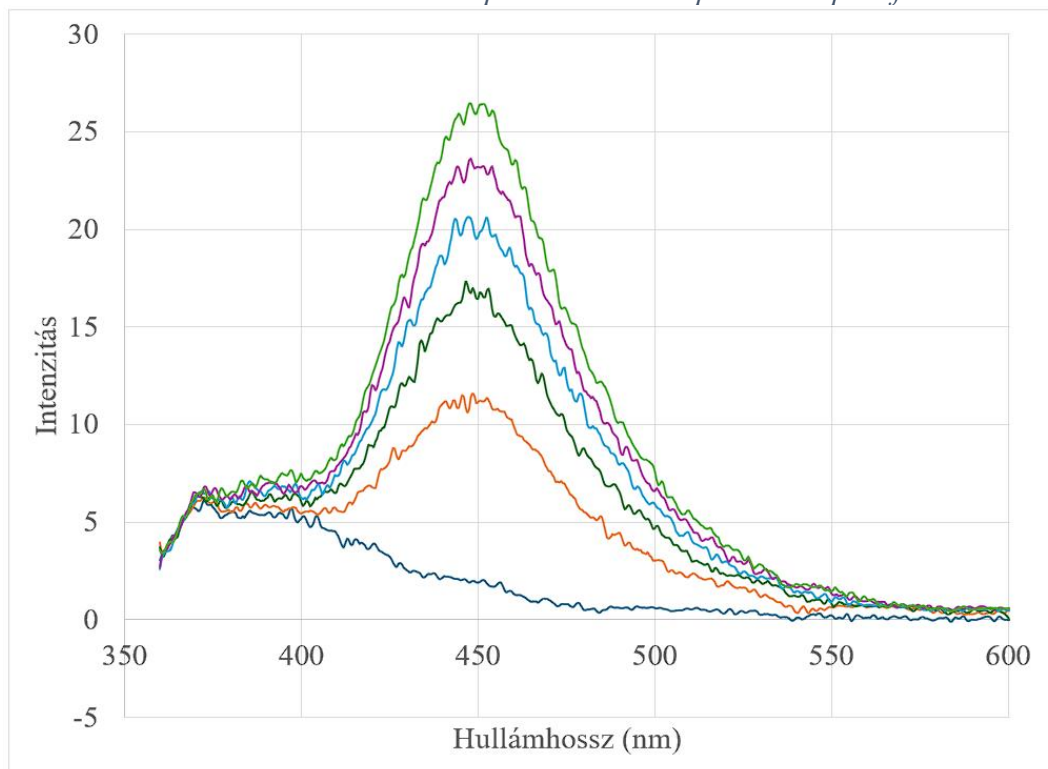
7.4 Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata

Az elkészített kompozitok fotokatalitikus hatásfokának vizsgálatához kumarin gyökbefogó tesztvegyületet alkalmaztam. A fotokatalízis során UV fénnel történő bevilágítás hatására

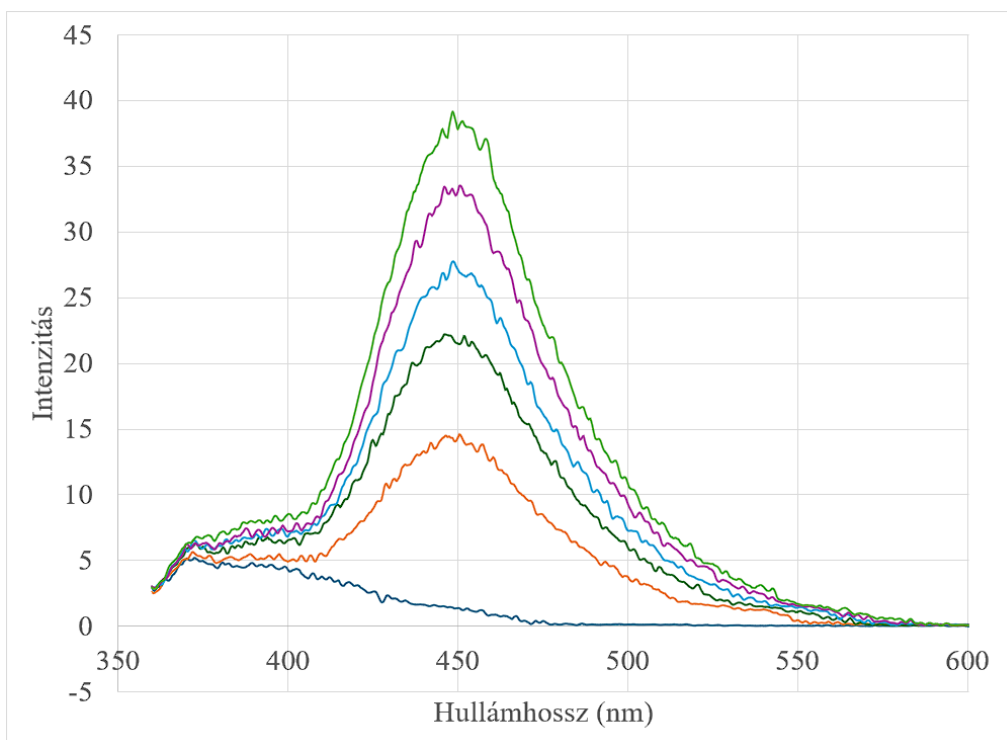
keletkező hidroxil gyökök mennyiségét indikálja a kumarin. A keletkezett hidroxil gyökök mennyisége összefügg a fotokatalizátor hatásfokával.



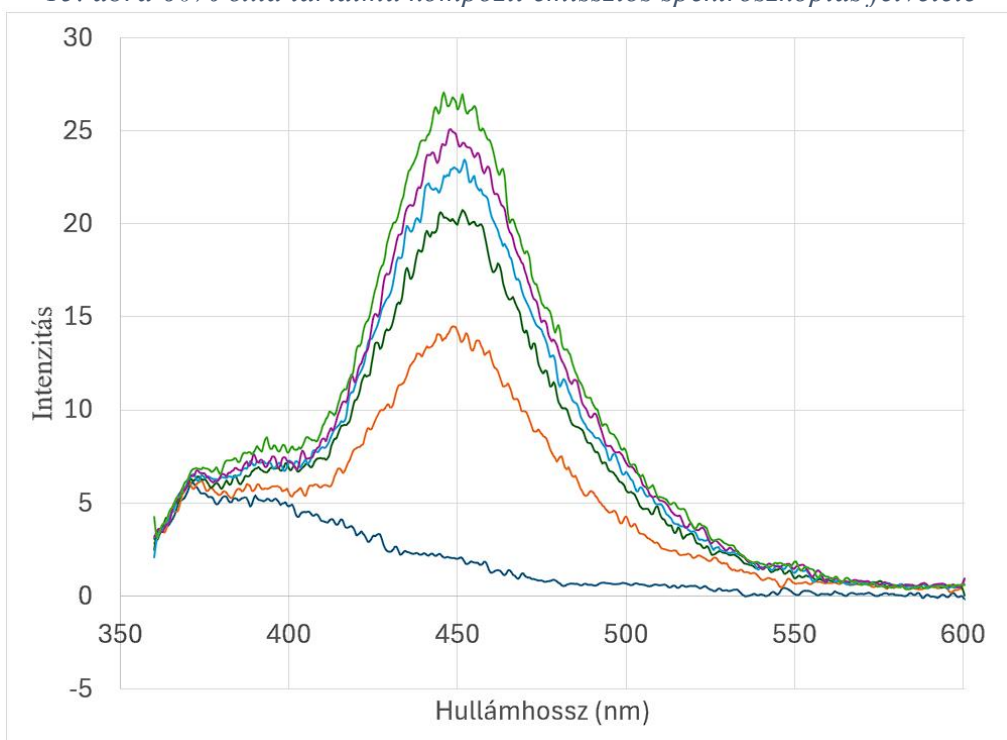
13. ábra 40% oxid tartalmú kompozit emissziós spektroszkópiás felvétele



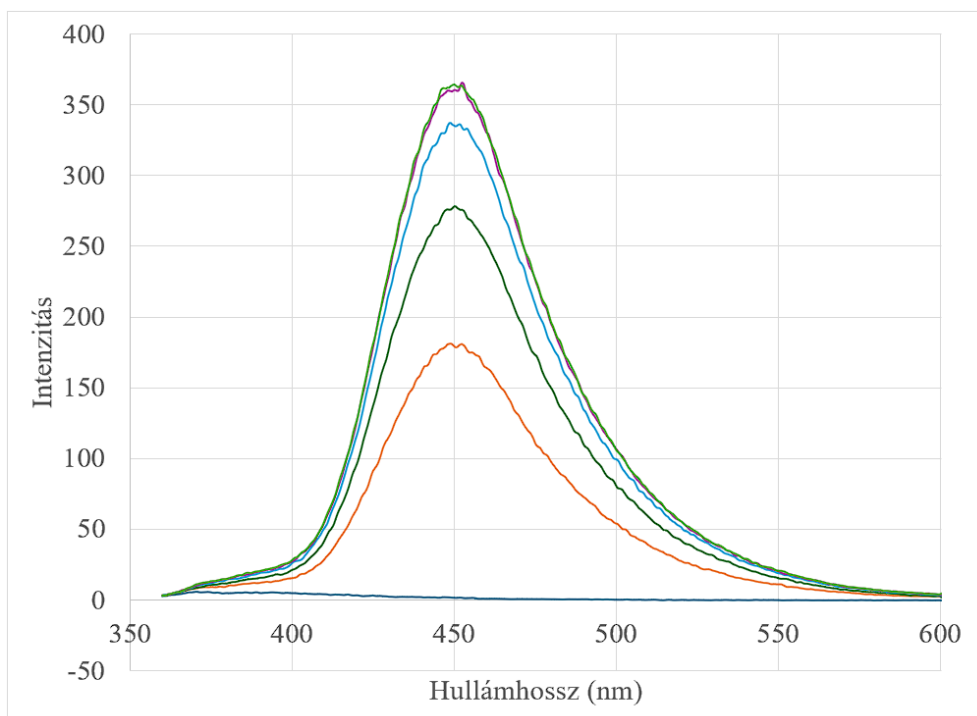
14. ábra 50% vegyesoxid tartalmú kompozit emissziós spektroszkópiás felvétele



15. ábra 60% oxid tartalmú kompozit emissziós spektroszkópiás felvétele



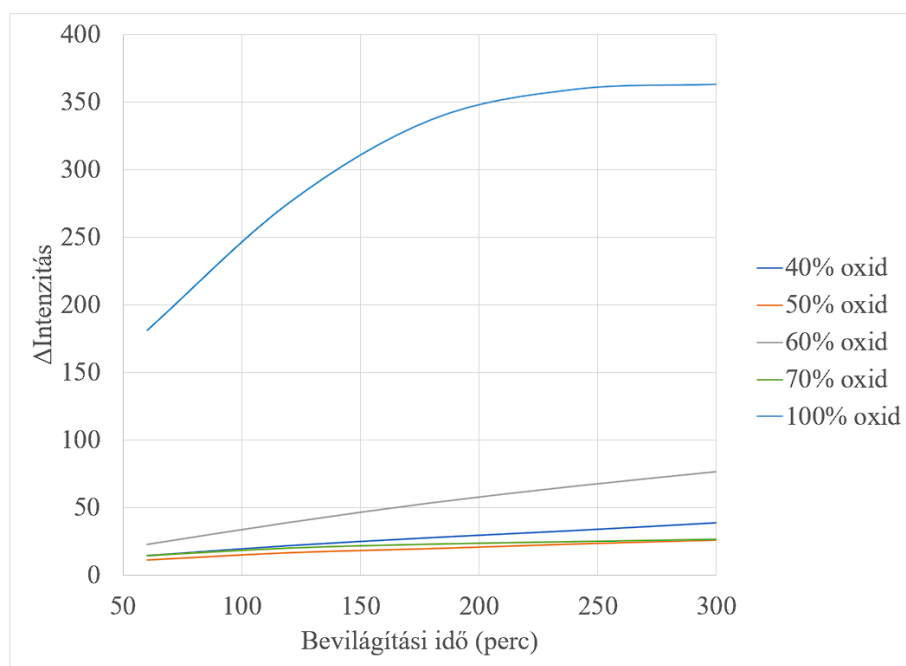
16. ábra 70% oxid tartalmú kompozit emissziós spektroszkópiás felvétele



17. ábra 100% oxid tartalmú kompozit emissziós spektroszkópiás felvétele

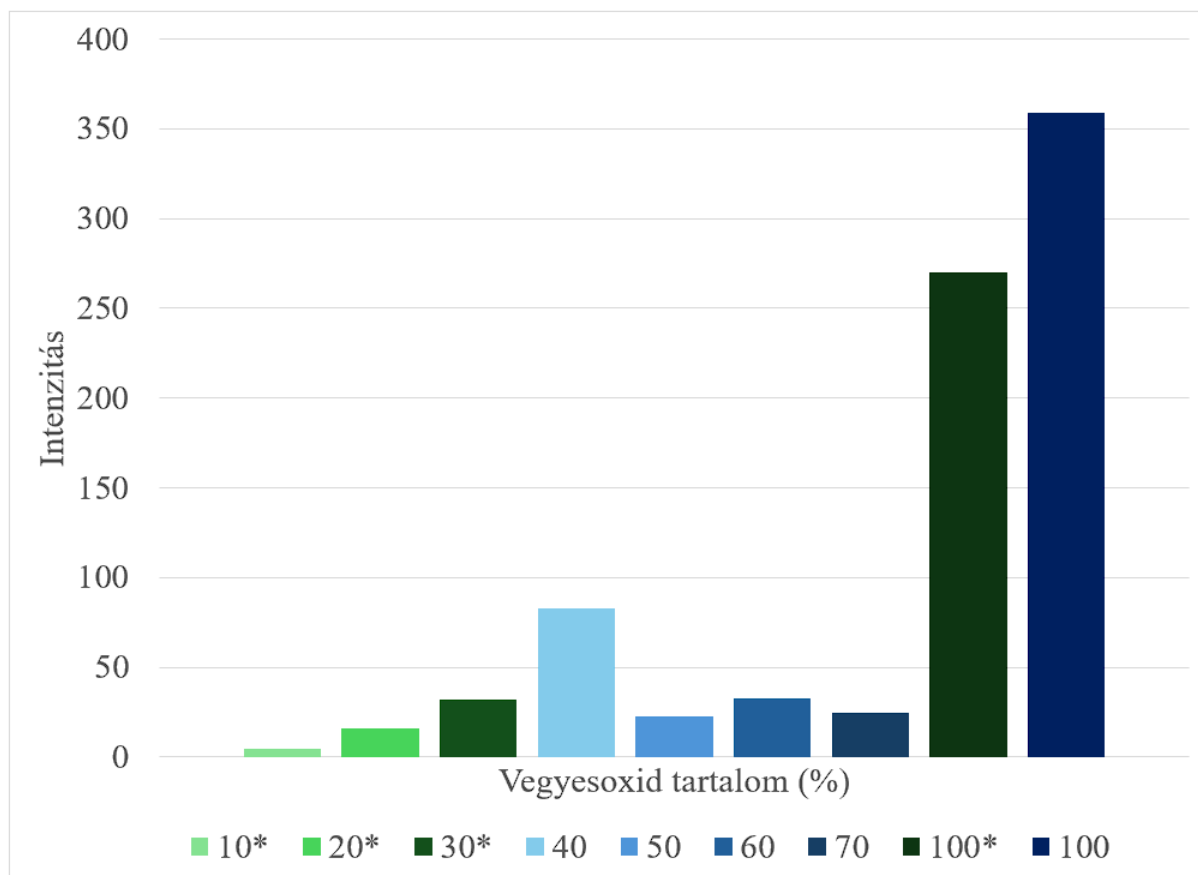
Látható, hogy az oxid mennyiségének növelésével a csúcsmaximumokhoz tartozó intenzitás értékek csökkennek, ami arra utal, hogy a fotokatalitikus hatások kisebbek. Emellett az is megfigyelhető, hogy a tiszta vegyesoxid hatásfoka jelentősen nagyobb a kompozitokénál. Továbbá a tiszta vegyesoxidnál 240 perc bevilágítás után a hidroxil gyökképződés lelassult.

A kompozitok hatásfokát a könnyebb átláthatóság miatt a 18. ábrán összefoglaltam.



18. ábra Különböző összetételű kompozitok 449 nm-en óránként mért intenzitása

A 19. ábrán látható görbék alapján lehetőség nyílik a legideálisabb fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkező összetétel meghatározására.



19. ábra A 449 nm-en mért intenzitás értékek 5 óra bevilágítás után különböző összetételű kompozitokra. A *-gal jelölt összetételek korábbi kísérletek eredményei [1]

A 18. ábra alapján elmondható, hogy a halloysitet tartalmazó kompozitok közül a 40 % vegyesoxidot tartalmazó anyagrendszer rendelkezik a legnagyobb hatásfokkal. Erre az eredményre két párhuzamos preparáció során is eljutottunk, ezzel bizonyítottuk, hogy a kompozit készési eljárás reprodukálható. Ezt támasztja alá a két tiszta vegyesoxidot tartalmazó minta eredménye is, figyelembe véve, hogy a két minta esetén látható különbséget az eltérő lámpa elrendezés okozhatja.

8. Összefoglalás

A kutatás során sikeresen előállítottam a tervezett 40-50-60-70 % vegyesoxid tartalmakkal felületmódosított halloysit fotokatalizátort. A kompozit rendszerek mellett készített tiszta vegyesoxid rendszer biztosította a fotokatalízis hatásfokának alapvonalát.

A dolgozat egyik célja az agyagásvány hordozó és vegyesoxid arány optimumának meghatározása volt, melyhez korábbi munka eredményeit is felhasználtam. A korábbi munka eredményei azt mutatták, hogy a vegyesoxid mennyiség növelése nagyobb hatásfokot eredményez fotokatalízis során. Ezt a mintasorozatot átfedéssel folytatva azonban azt az eredményt kaptam, hogy a vegyesoxid mennyiségének egy optimuma van 40 % m/m-nál. Az ennél több vegyesoxidot tartalmazó minták hatásfoka mind csökkenő tendenciát mutatott a vizsgálatok során.

Az agyagásvány hordozó nélküli vegyesoxid minta hatásfokát azonban a 40 % vegyesoxid tartalmú minta sem érte el, de a korábbi minták eredményeit reprodukálni tudtam ugyanazzal az eljárással, valamint a kompozit rendszer egyéb kedvező tulajdonságokkal is bír a tiszta vegyesoxid fotokatalizátorral szemben. Az egyik legnagyobb problémaforrás a tiszta vegyesoxid esetében az agglomeráció, ami csökkenti a katalizátor fajlagos felületét, és ezzel hatásfokát is. Ennek kiküszöbölésére nagyszerű megoldást jelent a halloysit hordozó, mivel a halloysit felületén egyenletesen eloszlatva tudjuk szintetizálni a vegyesoxidot. Emellett a BET mérések által láthatjuk, hogy a tiszta vegyesoxidhoz képest a kompozit rendszer jelentősen kedvezőbb fajlagos felülettel rendelkezik, azonban a mikropórus átmérő kisebb, tehát katalízis során nehezebben hozzáférhetővé válhatnak a mikropórusok, ezáltal hasznos felületet veszít a katalizátor.

Irodalomjegyzék

- [1] P. Boros and B. Zsirka, "Rézzel módosított cink-oxid tartalmú halloysit nanokompozit fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata."
- [2] F. Bergaya and G. Lagaly, "Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science," *Developments in Clay Science*, vol. 1, no. C. pp. 1–18, 2006. doi: 10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- [3] F. Bergaya, M. Jaber, and J.-F. Lambert, "CLAYS AND CLAY MINERALS."
- [4] S. Szakáll, *Szilikátok 1. Nezo-, szoro- és cikloszilikátok SZAKÁLL SÁNDOR ÁSVÁNYRENDSZERTAN A kristályrajzokat készítette: Fehér Béla Kilencedik rész: Szilikátok 1. (Nezo-, szoro- és cikloszilikátok), 2011. 2011.*
- [5] Z. Cao, Q. Wang, and H. Cheng, "Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts," *Chinese Chemical Letters*, vol. 32, no. 9, pp. 2617–2628, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.cclet.2021.01.009.
- [6] B. Ren, F. Min, L. Liu, J. Chen, C. Liu, and K. Lv, "Adsorption of different PAM structural units on kaolinite (0 0 1) surface: Density functional theory study," *Appl Surf Sci*, vol. 504, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144324.
- [7] R. Zhao, X. Zhang, Y. Su, Z. Liu, and C. Du, "Unprecedented catalytic activity of coal gangue toward environmental remediation: Key role of hydroxyl groups," *Chemical Engineering Journal*, vol. 380, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.122432.
- [8] Q. Zhang, Z. Yan, J. Ouyang, Y. Zhang, H. Yang, and D. Chen, "Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants," *Appl Clay Sci*, vol. 157, pp. 283–290, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.clay.2018.03.009.
- [9] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, and B. Delvaux, "Halloysite clay minerals - a review".
- [10] M. Massaro, R. Noto, and S. Riela, "Past, present and future perspectives on halloysite clay minerals," *Molecules*, vol. 25, no. 20. MDPI AG, Oct. 01, 2020. doi: 10.3390/molecules25204863.
- [11] C. Bretti *et al.*, "Thermodynamics of Proton Binding of Halloysite Nanotubes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 14, pp. 7849–7859, Apr. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01127.

- [12] P. Pasbakhsh, H. Ismail, M. N. A. Fauzi, and A. A. Bakar, "Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes," *Polym Test*, vol. 28, no. 5, pp. 548–559, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.polymertesting.2009.04.004.
- [13] P. Yuan, D. Tan, and F. Annabi-Bergaya, "Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects," *Applied Clay Science*, vol. 112–113. Elsevier Ltd, pp. 75–93, Aug. 01, 2015. doi: 10.1016/j.clay.2015.05.001.
- [14] R. Ameta, M. S. Solanki, S. Benjamin, and S. C. Ameta, "Photocatalysis," in *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology*, Elsevier Inc., 2018, pp. 135–175. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00006-1.
- [15] S. E. Braslavsky *et al.*, "Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC recommendations 2011)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 83, no. 4, pp. 931–1014, Mar. 2011, doi: 10.1351/PAC-REC-09-09-36.
- [16] D. Kibanova, M. Trejo, H. Destailats, and J. Cervini-Silva, "Photocatalytic activity of kaolinite," *Catal Commun*, vol. 12, no. 8, pp. 698–702, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2010.10.029.
- [17] D. J. McDougall, "Thermoluminescence of Geological Materials," in *Science*, vol. 156, 1967.
- [18] P. Szabó, B. Zsirka, D. Fertig, E. Horváth, T. Csizmadia, and J. Kristóf, "Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures," *Catal Today*, vol. 287, pp. 37–44, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2017.01.051.
- [19] E. Grabowska, M. Marchelek, M. Paszkiewicz-Gawron, and A. Zaleska-Medynska, "Metal oxide photocatalysts," in *Metal Oxide-Based Photocatalysis: Fundamentals and Prospects for Application*, Elsevier, 2018, pp. 51–209. doi: 10.1016/B978-0-12-811634-0.00003-2.
- [20] B. K. Meyer *et al.*, "Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices," *Phys Status Solidi B Basic Res*, vol. 249, no. 8, pp. 1487–1509, 2012, doi: 10.1002/pssb.201248128.
- [21] C. Carel, M. Mouallem-Bahout, and J. Gaudé'laboratoire, "Re-examination of the non-stoichiometry and defect structure of copper(II) oxide or tenorite, Cu₂O or CuO 16z 16e A short review," 1999.
- [22] M. Nesa, M. A. Momin, M. Sharmin, and A. H. Bhuiyan, "Structural, optical and electronic properties of CuO and Zn doped CuO: DFT based First-principles calculations," *Chem Phys*, vol. 528, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.chemphys.2019.110536.

- [23] P. Chen, P. Zhang, Y. Cui, X. Fu, and Y. Wang, "Recent progress in copper-based inorganic nanostructure photocatalysts: properties, synthesis and photocatalysis applications," *Materials Today Sustainability*, vol. 21. Elsevier Ltd, Mar. 01, 2023. doi: 10.1016/j.mtsust.2022.100276.
- [24] Ü. Özgür *et al.*, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, no. 4. pp. 1–103, Aug. 15, 2005. doi: 10.1063/1.1992666.
- [25] S. Harish *et al.*, "Controlled structural and compositional characteristic of visible light active ZnO/CuO photocatalyst for the degradation of organic pollutant," *Appl Surf Sci*, vol. 418, pp. 103–112, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.082.