

A 36. OTDK



Átmenetifém-oxid tartalmú halloysit nanokompozit fotokatalizátorok fejlesztése

TDK dolgozat

Szerző(k): Tóth Eliza

Környezetmérnöki MSc, II. évfolyam

Témavezető(k): Dr. Zsirka Balázs

Tudományos munkatárs, Analitikai Kémia Kutatócsoport

Lezárva: 2022.11.06

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	3
2	Szakirodalmi áttekintés	5
2.1	Szilikátok a talajban.....	5
2.2	Rétegszilikátok.....	6
2.3	Agyagásványok.....	8
2.3.1	Halloysit tulajdonságai és felhasználása.....	8
2.4	Félvezető fotokatalizátorok és kompozitjaik	9
2.5	Nikkel-oxid, Cink-oxid és agyagásvány kompozitjaik.....	10
2.5.1	Nikkel(II)-oxid.....	10
2.5.2	Cink-oxid.....	11
2.6	Előzetes eredmények bemutatása	12
2.6.1	NiO előállítása	12
2.6.2	Fotokatalitikus eredmények.....	15
3	Kísérleti rész.....	18
3.1	Célkitűzés.....	18
3.2	Anyag és módszer	19
3.2.1	Felhasznált vegyszerek	19
3.2.2	Ni(OH) ₂ és Zn(OH) ₂ együttes előállításának elméleti áttekintése.....	19
3.3	NiO-ZnO előállítása a Ni(OH) ₂ -Zn(OH) ₂ hőkezelésével.....	20
3.4	Halloysit-NiO-ZnO kompozitok előállítása.....	22
3.5	Alkalmazott berendezések paraméterei	23
3.5.1	Termikus analízis (TA).....	23
3.5.2	Röntgendiffrakció (XRD).....	23
3.5.3	Fourier-transzformációs Infravörös spektroszkópia (FTIR).....	23
3.5.4	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia (EDX).....	23
3.5.5	Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia (EDX).....	24
3.5.6	UV-Vis készülék.....	24
3.5.7	Emissziós spektroszkópia	24
3.5.8	Porozitásvizsgálat	24
3.6	Alkalmazott fotokatalitikus tesztek leírása	25
3.6.1	Fotokatalitikus tesztek körülményei.....	25
3.6.2	4-Nitrofenol teszt.....	25
3.6.3	Kumarin gyökbefogó teszt.....	26
4	Kísérleti eredmények.....	27
4.1	Zn(OH) ₂ -100% és ZnO-100% minták vizsgálata	27
4.1.1	Röntgendiffrakció.....	27

4.1.2	Termikus analízis.....	28
4.2	Ni(OH) ₂ – Zn(OH) ₂ és NiO-ZnO minták vizsgálata.....	29
4.2.1	Ni-Zn(OH) ₂ minták FTIR eredményei	29
4.2.2	Ni-Zn(OH) ₂ minták termogravimetriás eredményei.....	31
4.2.3	Ni-ZnO minták röntgendiffrakciós eredményei	34
4.2.4	Porozitásvizsgálat	35
4.2.5	Transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópia (SEM/TEM) és Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia (EDX)	37
4.2.6	Optimális oxid arány meghatározása fotokatalitikus aktivitás alapján	40
4.2.7	Hőkezelés hőmérsékletének meghatározása a fotokatalitikus tesztek alapján.....	42
4.3	Halloysit-Ni-Zn(OH) ₂ kompozitok vizsgálata	46
4.3.1	Infravörös spektroszkópia.....	46
4.3.2	Termikus analízis.....	48
4.4	Halloysit-Ni-ZnO kompozitok vizsgálata.....	51
4.4.1	Röntgendiffrakció	51
4.5	Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata	53
4.5.1	Kumarin gyökbefogó teszt.....	53
4.5.1	4-Nitrofenol teszt.....	54
5	Összefoglalás.....	55
	Irodalomjegyzék	56
	Melléklet.....	60
	M-1. EH-Ni-ZnO kompozitok összetétele.....	60
	M-2. Aktinometria	61
	M-3. Zn(OH) ₂ -100% minták termikus vizsgálata	62
	M-4. EH-100% termikus eredményei.....	63
	M-5. EDX mérések eredményei	63
	M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok	64
	Köszönetnyilvánítás	68

Tartalmi összefoglaló

Napjainkban az agyagásványok használata a korszerű környezettechnológiában és kármentesítés területén is ígéretes lehetőség. A természetes agyagásványok nemcsak előnyös fizikai-kémiai tulajdonságaik és hatékonyságuk, hanem hozzáférhetőségük és környezetbarát jellegük miatt is ígéretes nyersanyagok, melyek potenciálisan fotokatalizátorként és adszorbensként is alkalmazhatók. Az 1:1 típusú agyagásványok kismértékű fotokatalitikus aktivitása átmenetifém-oxidok felületi rögzítésével jelentősen növelhető. Dolgozatom célja halloysit hordozón rögzített nikkel-oxid/cink-oxid vegyesoxid kompozitok laboratóriumi előállítása, szerkezetminősítése és fotokatalitikus aktivitásuk vizsgálata. A vegyesoxidokat különböző összetételben csapadékképzéssel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ és $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prekursoron keresztül hőkezeléssel állítottam elő. Az anyagok termikus stabilitását és így az előállítás hőmérsékletét termikus analízis (TG/DTG) segítségével állapítottam meg. Az előállított prekursorok és vegyesoxid minták szerkezetminősítését röntgen-diffrakció (XRD) és infravörös-spektroszkópia (FTIR-ATR) alkalmazásával végeztem. A fajlagos felületet BET módszerrel, míg a morfológiát és elemösszetételt elektronsugaras vizsgálat (TEM-EDX) eredménye alapján minősítettem. Vizsgáltam a csapadékképzés körülményeit, az oxid kialakításának hőmérsékletét és az optimális Ni-Zn arányt. Az optimális összetételű, kiválasztott vegyesoxiddal alakítottam ki 5-30 m/m% NiO-ZnO tartalmú halloysit kompozitokat. A kompozitok kialakítását és a szerkezetváltozást XRD és FTIR segítségével vizsgáltam, hőstabilitásukat pedig termikus analízissel ellenőriztem. A minták fotokatalitikus aktivitást folyadékfázisú 4-nitrofenol (4-NF) tesztvegyület eltávolításán keresztül vizsgáltam. Az UV bevilágítás hatására a fotokatalizátorok felületén keletkező $\bullet\text{OH}$ gyökök mennyiségét kumarin gyökbefogó alkalmazásával határoztam meg. A folyamatot 4-NF esetében UV-VIS spektroszkópia, a kumarin gyökbefogó esetén emissziós spektroszkópia segítségével követtem nyomon.

Kulcsszavak: nikkel-cink-vegyesoxid, halloysit kompozit, vegyesoxid, szerkezetvizsgálat, fotokatalízis

1 Bevezetés

A környezetünk védelme napjainkban nagyon fontos kérdés, így az ennek érdekében fejlesztés alatt álló környezetbarát technológiák is széleskörben kutatottak. A környezetvédelmi célokra kialakított adszorbenseknek és katalizátoroknak tehát hatékonynak, olcsónak és a környezetre legkevésbé veszélyesnek kell lennie. Ezen kritériumoknak a természetben nagy mennyiségben előforduló, könnyen hozzáférhető és ígéretes fizikai-kémiai tulajdonságokkal rendelkező agyagásványok megfelelnek. Az agyagásványok napjainkban már széleskörben használtak az ipari, agrár és egészségügyi szektorban is. A környezettechnológiában kedvező felületi tulajdonságaiknak köszönhetően adszorbensként, különböző szennyezőanyagok megkötésére, illetve fotokatalitikus aktivitásukból kifolyólag fotokatalizátorként is alkalmazhatók. A fotokatalitikus aktivitás tovább növelhető, ha megfelelő más önmagában is fotokatalitikus anyaggal (pl. átmeneti fénoxidok) kompozitot alakítunk ki. A megfelelő hatékonyságot elérve, a jelen lévő szennyezők (pl. növényvédőszer maradványok és szerves szennyezők) lebonthatók lehetnek. Ezekkel a tulajdonságokkal az előállított kompozitok a kármentesítés területén nagy előrelépést jelenthetnek majd.

Jelen munkám az agyagásvány alapú NiO fotokatalizátorokkal végzett kísérleteim folytatása. A katalitikus aktivitás javítását a NiO aktív katalizátor módosításával, valamint új agyagásvány hordozó alkalmazásával tervezem elérni. Céлом egy új nikkkel-cink vegyesoxid katalizátor felhasználásával laboratóriumi körülmények között halloysit hordozóra rögzített nikkkel-cink vegyesoxid kompozitok előállítása. Az elkészült különböző összetételű minták szerkezetét nagyműszeres analitikai eljárások segítségével minősítem, a fotokatalitikus aktivitásukat heterogén, folyadékfázisú tesztekkel vizsgálom és hasonlítom össze.

2 Szakirodalmi áttekintés

2.1 Szilikátok a talajban

A talaj a földkéreg legfelső szilárd burka, amely intenzív anyag- és energiacsere helyszín. [1] Alkotórészeinek több, mint 95%-a ásvány, amik a szilárd szervesetlen fázist alkotják. Ez a magas százalékos arány jól mutatja az ásványi összetevők kiemelt jelentőségét. Sokféle formában, összetétellel fordulnak elő, különböző fizikai és kémiai tulajdonságokkal rendelkeznek, ezáltal befolyásolják a talaj víz-, illetve tápanyagháztartását, fizikai és kémiai viselkedését, valamint a talaj élővilágát is. A magyar ásványrendszertan szerint kilenc csoportba sorolhatjuk az ásványokat, az összetételükben domináns anion alapján:

- Terméselemek
- Szulfidok
- Oxidok
- Szilikátok
- Foszfátok
- Szulfátok
- Borátok, karbonátok, nitrátok
- Halogenidek
- Organikus ásványok [2,3]

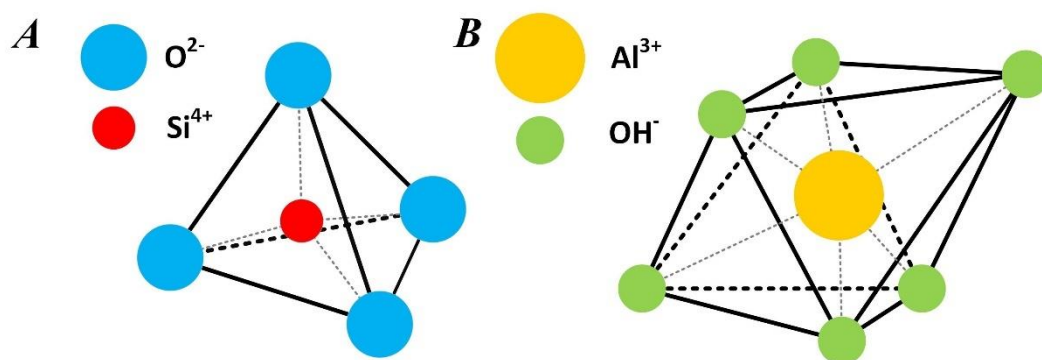
Az ásványok körülbelül egyharmada a szilikátok osztályába sorolható. Jelenleg körülbelül 1200 féle szilikát ásvány ismert. A szilikátok kialakulásának nagy a variációs lehetősége a Si-O-Si kötésben keresendő. A szilícium körül tetraéderes szerkezetben négy oxigénatom tud elrendeződni, valamint ezek az oxigén atomok további tetraéderek középpontjához vagy másik kationhoz képesek kapcsolódni. [4,5]

A tetraéderek egymáshoz kapcsolódása és mértani elrendeződése alapján a szilikátokat az alábbi csoportosítás szerint különböztethetjük meg: [4–6]

- Szigetszilikátok/ neoszilikátok
- Láncszilikátok/ inoszilikátok
- Szalagszilikátok/ inoszilikátok
- Rétegszilikátok/ filloszilikátok
- Gyűrűsszilikátok/ cikloszilikátok
- Térhálósszilikátok/ tektoszilikátok

2.2 Rétegszilikátok

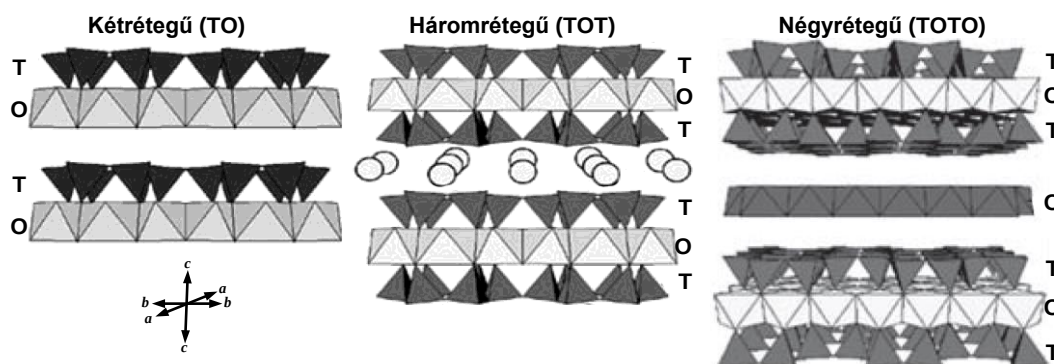
A rétegszilikátokat Si^{4+} ion központú szilikát-anionok (SiO_4)⁻ építik fel (**1. ábra/A**). A szilícium kationhoz a négy oxigén 50%-ban kovalens és 50%-ban ionos kötéssel tetraédes koordinációban kapcsolódik. A SiO_4 ⁻ tetraéderek egy sík mentén hatszögeket alkotva kapcsolódnak egymáshoz, így alkotják a tetraédes síkot. Az összekapcsolódott tetraédes réteg (T) szilikát-anionjai negatív töltésű felületet hoznak létre, ezért ennek kiegyenlítésére a közös apikális oxigéneken keresztül a tetraédes réteghez egy oktaédes réteg (O) kapcsolódik. Az oktaédes réteget hat hidroxil csoport alkotja, amelyekhez központi atomként leggyakrabban Al^{3+} kapcsolódik (**1. ábra/B**), de izomorf szubsztitúcióval cserélődhet más ionokra is: Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , de előfordulhat Mn^{2+} , Co^{2+} , stb. Az izomorf helyettesítés a koordinációtól és az ionmérettől függ. Abban az esetben, ha a központi atom két vegyértékű (pl.: Mg^{2+}), akkor az oktaéder szerkezete a brucit ásvány ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) elvi szerkezetével egyezik meg, ez az ún. brucit szerű, trioktaédes réteg. A központi helyen lehet három vegyértékű Al^{3+} ion is, ebben az esetben a gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ásvány elvi felépítésének megfelelő, úgynevezett dioktaédes szerkezet alakul ki. A tetraédes és oktaédes síkok többféleképpen kapcsolódhatnak egymáshoz és az általuk kialakított rétegkomplexumok több ezerszer is megismétlődhetnek. [4–8]



1. ábra: A: $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetraéder sematikus ábrája B: Alumínium oktaéder sematikus ábrája [7,9] alapján saját szerkesztés

A rétegszilikátokat három csoportra oszthatjuk a rétegek egymáshoz kapcsolódása alapján:

- Kétrétegű (1:1 típus, TO): Egy tetraéderes és egy oktaéderes réteg összekapcsolódásával jönnek létre. A kaolinit és a halloysit ehhez a csoporthoz tartozó agyagásvány.
- Háromrétegű (2:1 típus, TOT): Az oktaéderes réteg mindkét oldalához kapcsolódik egy tetraéderes réteg. Az egyik oldalon az előbbieken is tárgyalt apikális oxigénen keresztül történik a kapcsolódás, a másik oldalon az oktaéderes réteg szabad OH csoportjainak kétharmada apikális oxigénként vesz részt a kötés kialakításában. A csoport képviselője például az illit és a montmorrillonit.
- Négyrétegű (2:1+1 típus, TOTO): A háromrétegű rétegkomplexum közti terében még egy oktaéderes sík található. A kloritok ehhez a csoporthoz tartoznak. [4–6]



2. ábra: Az 1:1, 2:1 és 2:1+1 típusú rétegek felépítése [9]

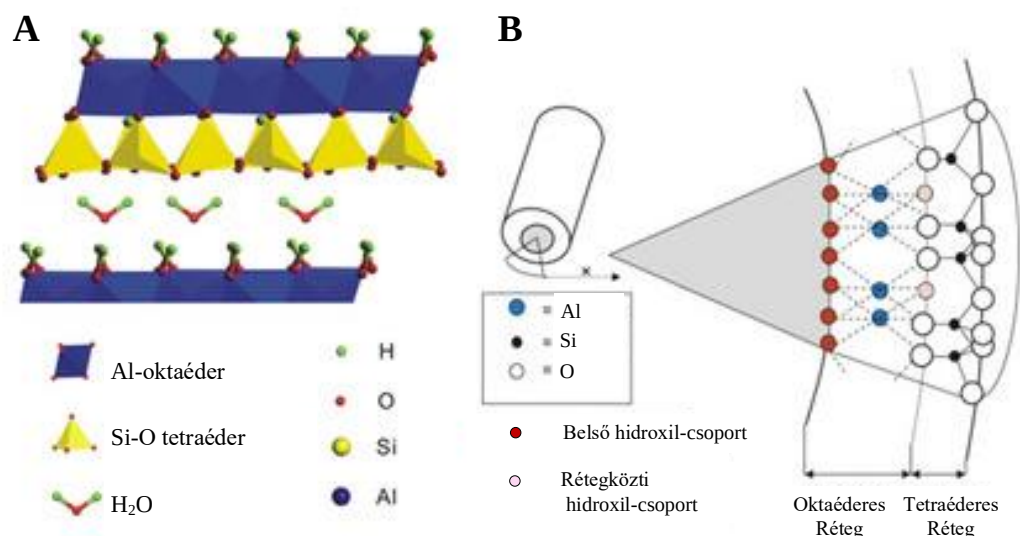
2.3 Agyagásványok

Az agyagásvány a Joint Nomenclature Commitee definíciója alapján a rétegszilikátok közé tartozó anyag, amely víz hatására formázható, szárítás és égetés hatására megkeményedik. Keletkezhet elsődleges ásványok mállása során, vagy agyagos üledék, márgák, palák anyagából. [4,9]

Az agyagásványokat az ember a történelem folyamán sokféle különböző célra felhasználta például: építkezéshez, kerámiák készítéséhez, kozmetikai és orvosi célokra. [20] Az agyagásványoknak a zöld kémiai megoldások fejlesztésében is fontos szerepük van. [10] Az 1:1 típusú filloszilikátok (pl. halloysit, kaolinit) önálló fotokatalitikus aktivitásának bizonyítása új lendületet adott az agyagásvány alapú fotokatalizátorok kutatásának. Az agyagásványok felületmódosításával olcsó és robosztus környezetbarát adszorbensek és katalizátorok fejleszthetők, amelyek hatékonyak lehetnek környezeti szennyezések lebontására. Jelenleg az agyagásványokat főként katalizátor hordozóként alkalmazzák, amikor fotokatalitikus aktivitásukat és alkalmazhatóságukat átmenetifém-oxid, félvezető fotokatalizátorok felületi rögzítésével növelik. [11]

2.3.1 Halloysit tulajdonságai és felhasználása

A halloysit különös figyelmet kapott a kutatásban remek tulajdonságai miatt, például: biokompatibilis, széles körben elérhető, olcsó nyersanyag, a nagy fajlagos felülete és tekercses/csőszerű szerkezete több ipari szektorban való felhasználásának is kedvez. Megtalálható a talajban, kőzetekben kifejezetten a nedves trópusi, illetve szubtrópusi területeken, mállott kőzetekben. [12] A halloysit az 1:1 típusú kaolinit agyagásvány hidratált polimorf módosulata. [9] Szerkezete a kaolinit struktúrájától a rétegkomplexumokat elválasztó monomolekuláris víz rétegben különbözik. Ennek következtében a rétegvastagság $10 \text{ \AA}$, amely megközelítőleg $3 \text{ \AA}$ -mel nagyobb, mint a kaolinit esetében. A rétegek közti víz gyengén kötött ezért szerkezete dehidratálható. A hidratáltság állapotától függően a következő képlettel írható le: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$. Többféle morfológiával is előfordul, melyek közül a tekercses a jellegzetes, de találkozhatunk lapos, illetve gömbszerű formával is. A hengeres szerkezet külső felülete a Si-O-Si kötésekkel felépülő tetraéderes szerkezet, a henger üreges belső felülete pedig az Al-OH oktaéderes szerkezet. A szerkezet szélén további Al-OH és Si-OH csoportok találhatóak **(3.ábra)**. [12][13]



3. ábra: A: halloysit rétegszerkezete, B: tekercses halloysit felépítése [12]

2.4 Félvezető fotokatalizátorok és kompozitjaik

A katalizátorok olyan anyagok, amelyek képesek megnövelni a reakciósebességet az aktiválási energia csökkentésével anélkül, hogy elfogynának vagy megváltoznának a reakció során. [14,15]. Katalitikus bontással például lebonthatók az összetett szerkezetű szerves szennyezők [16,17]. A félvezető fotokatalizátorok gerjesztése (aktiválása), tehát az elektron vegyértéksávból vegyértéksávba juttatása fénnyel történik. A megfelelő energiájú foton elnyelésének hatására, a tiszta félvezetők vezetési sávjában minden egyes elektronhoz a vegyértéksávban tartozik egy-egy elektronhiány (lyuk). Az n-típusú félvezető esetén (pl.: TiO₂, ZnO) az áramot főként az elektronok vezetik, p-típusú vezető esetén (pl.: NiO, Cu₂O) inkább az ún. lyukak. A félvezetők oxigéntartalma alapján két csoportot különíthetünk el, ha az előállítás során a szerkezetbe többlet oxigén épül be, akkor oxidációs félvezető jön létre (pl.: NiO, Cu₂O), ha az oxigéntartalom csökken, akkor redukciós félvezető alakul ki (pl.: TiO₂, ZnO, CuO). [18–21] A fémoxid katalizátorokkal probléma lehet, hogy agglomerálódnak, így hatékonyságuk csökken, ez a TiO₂ és ZnO esetében is megfigyelhető jelenség. Ennek kiküszöbölését agyagásványok jelenléte [22] segítheti, köszönhetően nagy adszorpciós képességüknek megnövelik a fotokatalizátor felületén a lebontani kívánt szennyezőanyag koncentrációját, ezzel felgyorsítva a fotokatalitikus reakció sebességét, valamint a fotokatalizátor diszperzióját is megnövelhetik. Néhány agyagásvány, szerkezetének köszönhetően, a fotoreakcióban is részt vehet, segítheti a fényelnyelést a kialakult szinergikus

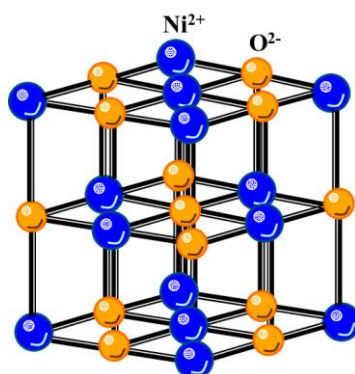
hatásoknak köszönhetően, valamint az elektronok és a lyukak töltésszétválasztásában is segíthet, ezzel szintén növelve a katalizátor hatékonyságát. [23,24]

Az egyik legtöbbet vizsgált félvezető-agyagásvány kompozit fotokatalizátor a kaolinit–TiO₂ kompozit. A TiO₂ jól ismert fotokatalizátor, melynek tulajdonságai tovább javíthatók a agyagásványok jelenlétével. [21] A TiO₂ mellett a ZnO kompozitokkal is nagy figyelmet kaptak, a halloysit jelenléte növeli a ZnO krisztallitok növekedését és jelentős javulást eredményez a fotokatalitikus aktivitásban [25–27]. Többféle agyagásvány is felhasználható ilyen célokra, pl.kaolinit, montmorillonit, valamint többféle fém pl.: vas, réz, ón is lehetnek a kompozit alkotó elemei. [22,28–30] Jelen munkában a Ni-ZnO vegyesoxid, illetve Ni-ZnO-halloysit kompozit katalizátor rendszereket vizsgálom.

2.5 Nikkel-oxid, Cink-oxid és agyagásvány kompozitjaik

2.5.1 Nikkel(II)-oxid

A nikkel(II)-oxid (NiO) egy fekete színű, kristályos anyag, a kristályszerkezete a **4. ábrán** látható. Az egyszerű NaCl-hoz hasonló kőso kristályszerkezetben kristályosodik (**4. ábra**). Hevesen reagál halogénekkal és erős oxidálószerekkel. Savakkal reagálva nikkel-sókat képez. [31,32]



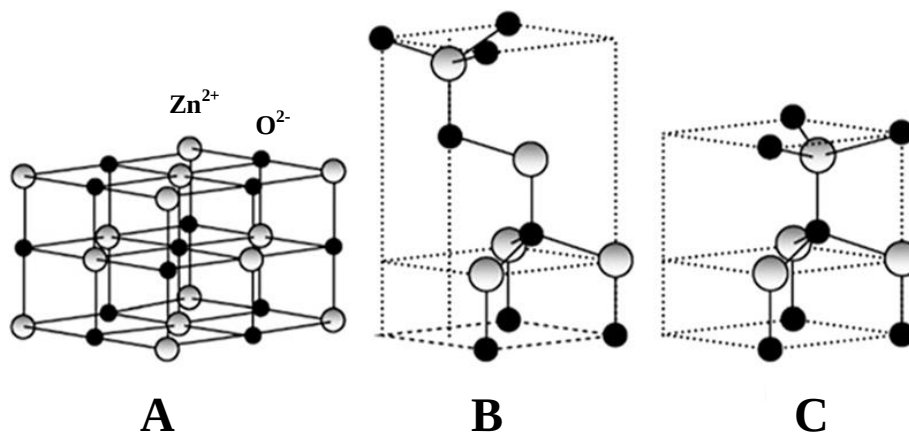
3. ábra: NiO kristályszerkezete [33]

A nikkel-oxid saját vezetékes, p-típusú félvezető az átlagos félvezetőknél (pl. szilícium 1,12 eV) szélesebb tiltott sávval (3,4-4,0 eV) rendelkezik [34]. A széles tiltott sáv érték alapján a NiO fotokatalizátorok nagyobb energiájú UV fénnel (kb. $\lambda=310-365$ nm) gerjeszthetők. Ezt a hátrányukat más félvezetőkkel kombinálva (pl. n-típusú ZnO és TiO₂) ellensúlyozzák, így nagyobb aktivitású kompozit fotokatalizátorok állíthatók elő, amelyek akár látható fénnel is gerjeszthetők lehetnek. [25,35]

A nikkel-oxid vékony filmeknek önmagukban is magas fotokatalitikus aktivitása van, előállítási költsége és toxicitása alacsony, fizikai és kémiai tulajdonságaiban stabil. A NiO nanorészecskék több úton is szintetizálhatók, például szol-gél eljárással, mikrohullámú, hidrotermikus, elektrokémiai módszerrel, hőkezeléssel vagy kicsapattal. A reakció prekursoraként általában Ni-sókat használnak. Az így előállított köztiterméket további hőkezeléssel NiO-dá lehet alakítani. [32,36–38]

2.5.2 Cink-oxid

A cink-oxid egyedi tulajdonságainak köszönhetően széleskörben alkalmazott multifunkciós anyagnak tekinthető. Többféle kristályszerkezetben előfordulhat pl.: wurtzite típusú hexagonális szerkezet vagy köbös forma.[39][40]



5. **ábra:** A cink-oxid lehetséges szerkezetei; A: köbös, B: köbös, C: wurtzite (hexagonális)[40]

Kémiai, mechanikai és termikus stabilitása szobahőmérsékleten nagy. Félvezetőként kategorizálható, széles tiltott sávval rendelkezik (3,37 eV, kb. $\lambda = 368$ nm). Toxicitása alacsony, biokompatibilis ezért a környezettechnológiai alkalmazások szempontjából is kedvező. A NiO-hoz hasonlóan csapadékképzéses, hidrotermális és szol-gél módszerekkel előállítható. A közti termék (Zn(OH)₂) előállítását követően az oxid forma kialakításához ebben az esetben is további hőkezelés szükséges [41].

2.6 Előzetes eredmények bemutatása

Előzetes kutatómunkám során [42,43] vizsgáltam a NiO előállítását, annak körülményeit, valamint fotokatalitikus aktivitását tisztán és különböző összetételű kaolinit-NiO kompozitokban is. Ebben a fejezetben röviden áttekintem az eddigi eredményeket és tapasztalatokat, mivel a jelenlegi kutatómunkám ezekre épül.

2.6.1 NiO előállítása

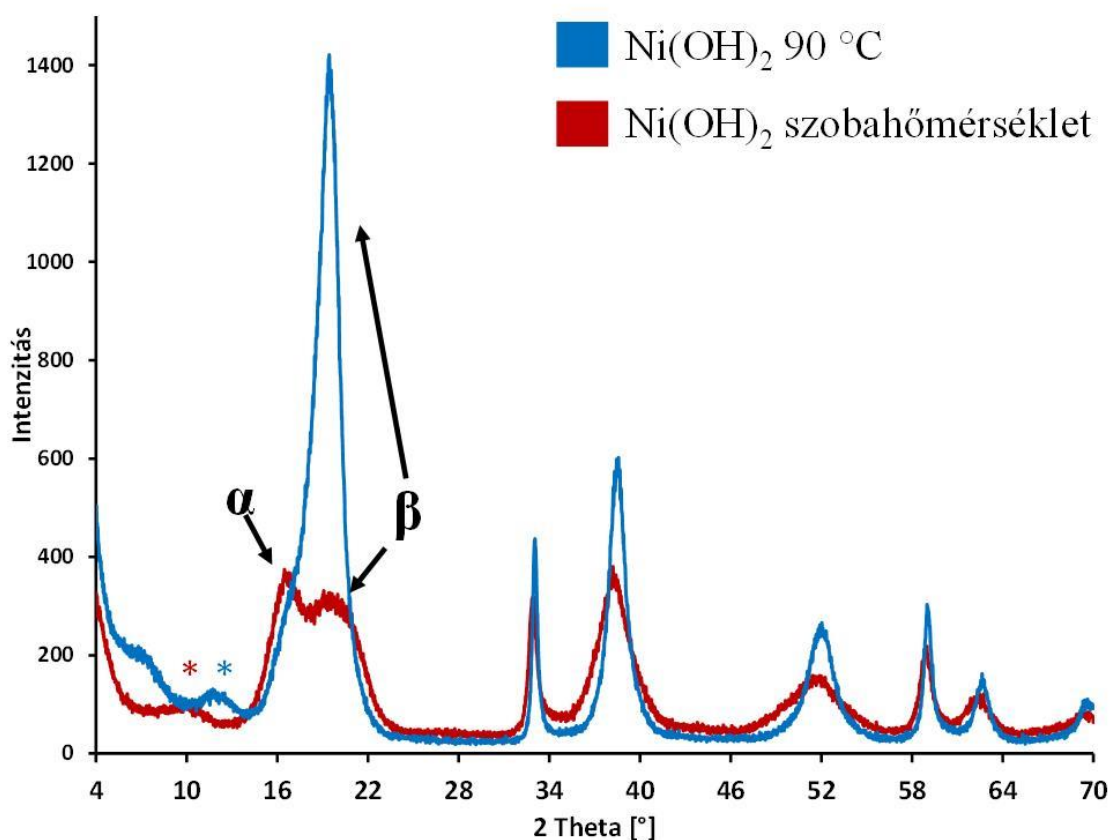
A nikkell(II)-oxidot, csapadékképzéses módszerrel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekursoron keresztül állítottam elő.

Az első lépés a nikkell-hidroxid ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) előállítás volt nikkell(II)-nitrátból ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), mert a nikkell(II)-hidroxid hőbomlása egyszerűbben és alacsonyabb hőmérsékleten megtörténik, mint a nitrát formáé, így kedvezőbb a preparáció szempontjából, valamint a hőkezelési lépésben a nitrátból NO_x gázok keletkezhetnek, amelyek nitrogén szennyezőként a katalizátor szerkezetében visszamaradhatnak, illetve korrozív gázként, roncsolhatják a készüléket is. A $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -nak két polimorf módosulata alakítható ki. A szintézis során mindkét módosulat létrehozását célul tűztük ki. A β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ forma előfordul a természetben is, mint theophrasztit ásvány [44]. Szerkezete a brucittal azonos struktúrájú. Az α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a β változat módosulata, az egymással az 'ab' kristálysík mentén párhuzamos $\text{Ni}(\text{OH})_2$ rétegek között, interkalálódott vízmolekulák találhatók. Ezáltal az α módosulat leírható a α - $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ képlettel.[44–47]

Irodalmi adatok alapján látható, hogy a kapott $\text{Ni}(\text{OH})_2$ minőségére hatással van a szintézis hőmérséklete. Szobahőmérsékleten az α módosulat kialakulása a kedvezményezett. 90°C-os hőmérséklet környékén, már csak a β módosulat lesz a kedvezményezett. Ugyanakkor, az α módosulat nem stabil, állás során (környezeti körülmények között) idővel β formává alakulhat. [44]

A munka során szobahőmérsékleten és 90 °C-on előállított mintát is készítettem, majd szerkezetvizsgálatok segítségével összehasonlítottam. A NiO-ot ezután 400 °C-os, 2 órás hőkezeléssel alakítottam ki, melyek paramétereit a termikus eredmények alapján határoztam meg.

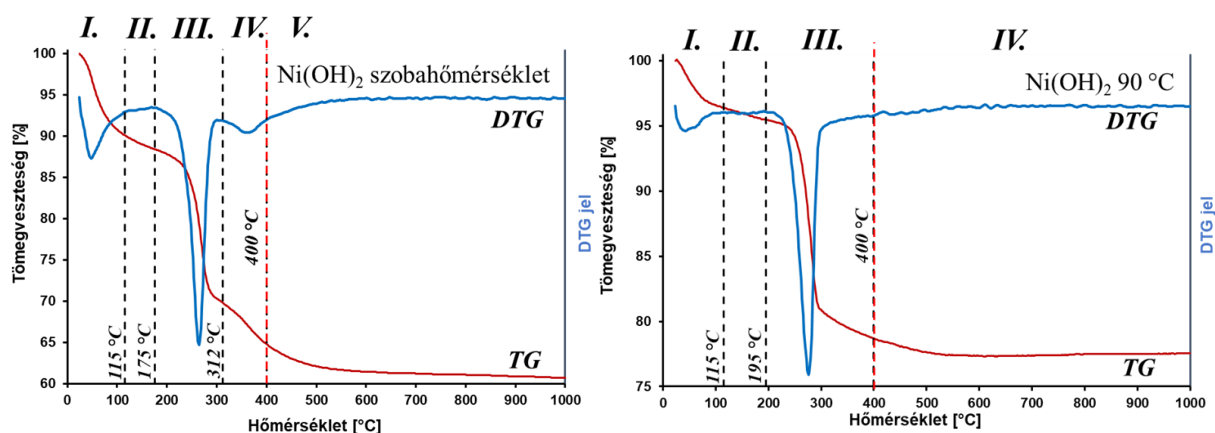
A következő fejezetekben bemutatom a szobahőmérsékleten és 90 °C-on szintetizált $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekursorok és 400°C hőkezeléssel előállított NiO minták eredményeit.

2.6.1.1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ minták röntgendiffrakciós felvételei

6. ábra: A szobahőmérsékleten (piros görbe) és 90 °C-on előállított (kék görbe) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ XRD felvételei. A $\text{NiO}(\text{OH})$ reflexiók *-al vannak megjelölve.

A nagy félértékszélességű, két komponensre bontható reflexió (14-24° 2θ) jelzi a α- és β- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ polimorfok együttes jelenlétét a mintában (**6. ábra** α és β jelöléssel ellátott reflexiók). A 90°C hőmérsékleten preparált minta diffraktogramján (**6. ábra/kék görbe**) a kisebb félértékszélességű reflexió jelzi a dominánsan jelenlévő β- $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -ot (**6. ábra/kék görbe** – β jelölés). Ugyanakkor, a reflexió kis intenzitású válla jelzi a kismértékben jelenlévő α módosulatot (**6. ábra/kék görbe** – α jelölés). A csillaggal jelölt reflexiók, a kis mértékű $\text{NiO}(\text{OH})$ jelenlétét mutatják. Az XRD felvételek igazolják, hogy 90 °C-on a β-módosulat képződése a kedvezményezett, míg a szobahőmérsékletű mintában mindkét módosulat megtalálható (**6. ábra/piros görbe**). Az eredmények egyeznek az irodalmi forrásokban [44][48] megjelölt $\text{Ni}(\text{OH})_2$ prekursor eredményeivel.

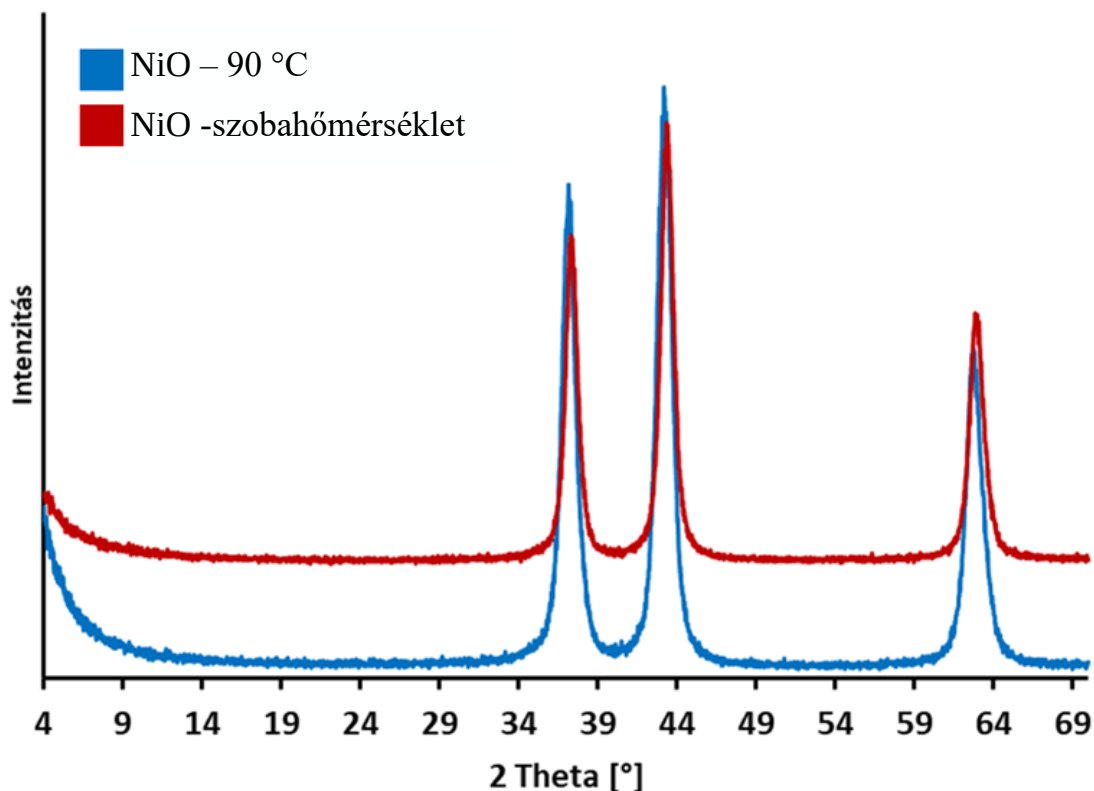
Megállapítható, hogy a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ előállítása sikeres volt, és az anyagi minőséget befolyásolja a szintézis hőmérséklete.

2.6.1.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ minták termikus felvételei

7. ábra: A szobahőmérsékleten és 90 °C-on szintetizált $\text{Ni}(\text{OH})_2$ termikus felvételei

A termikus eredmények alapján megállapítható, hogy a III. / III. és IV. szakaszban, 400 °C-ig történik meg a nikkell(II)-hidroxid, nikkell-oxidá alakulása, látható, hogy a 90 °C-on szintetizált minta termikus eredményei kedvezőbbek, mert az átalakulás sokkal homogénebb és alacsonyabb hőmérsékleten befejeződik, míg a szobahőmérsékleten előállított minta esetében az átalakulás két része bontható és a magasabb hőmérséklet irányába tolódik el. Ebből fakadóan a kompozitok hőkezelési hőmérsékletét 400 °C-nak határoztam meg, hogy a kaolinit szerkezeti roncsolása (ún. termikus dehidroxilációja,[49]) nélkül történjen az átalakulás. Habár mindkét hőmérsékleten előállított prekursor 400 °C hőkezelésével sikeresen tudtam NiO -ot előállítani, az előző munkában a 90 °C-os szintézisutat választottam, mert a termikus felvételek alapján annak kedvezőbb volt az átalakulása. Megjegyzem, hogy a szobahőmérsékleten előállított prekursor (α módosulat), idővel környezeti körülmények között β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -á alakulhat.

2.6.1.3 NiO minták röntgendiffrakciós felvételei

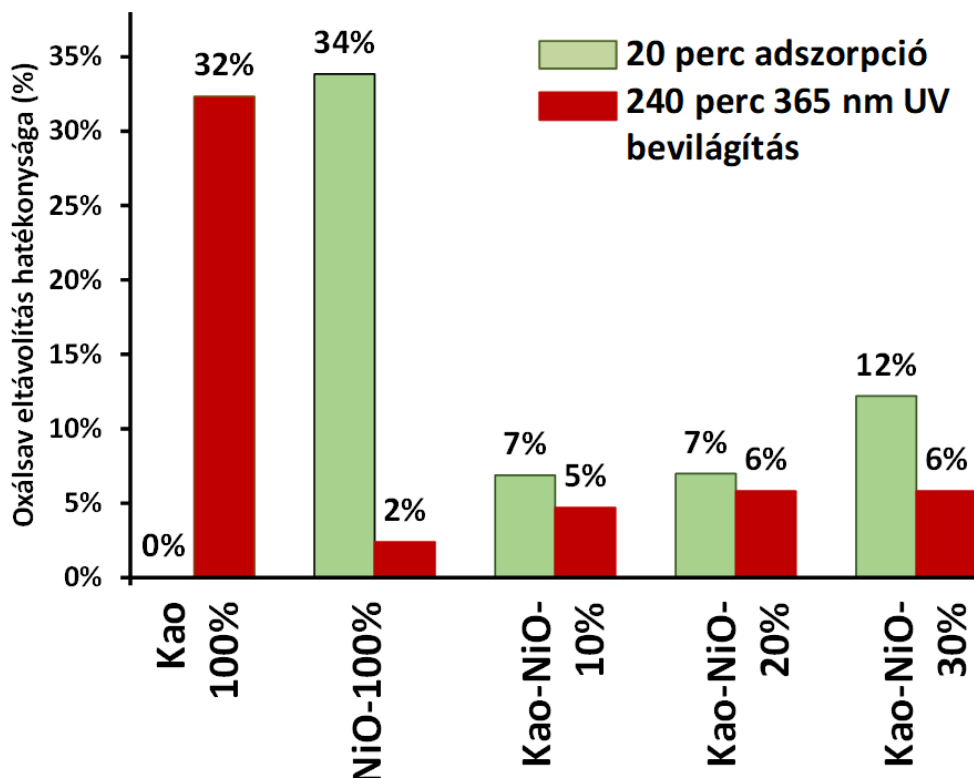


8.ábra: Szobahőmérsékleten (piros görbe) és 90°C-on (kék görbe) szintetizált Ni(OH)₂-ből termikus kezeléssel 400°C-on előállított NiO XRD felvételei

A 400°C-os hőkezelés és 2 óra izoterm hűntartás hatására a Ni(OH)₂ hóbomlása lejátszódik és a mintában a 00-047-1049-es PDF kártya alapján NiO (Bunsenit) fázis lesz azonosítható (**8.ábra**). Az XRD felvételek alapján, ahogyan az irodalmi források [44,50] alapján vártuk csak NiO van jelen, más szennyező fázis nem azonosítható. A két különböző polimorf összetételű prekursor hőkezelésével előállított NiO minták XRD felvételén nem figyelhető meg jelentős különbség.

2.6.2 Fotokatalitikus eredmények

A fotokatalitikus aktivitást folyadék fázisban vizsgáltam, oxálsav tesztvegyülettel. A kísérleteknél kezdetben nem volt ismert a szintetikus NiO minta gerjesztéséhez szükséges fényforrás energiája, ezért azt a jellemző irodalmi érték szerint ($\lambda=310\text{-}365\text{ nm}$) [25,35] közelítettük, ami alapján a NiO 365 nm-es UV lámpával már gerjeszthető (aktiválható) lehetett.



9. ábra: Fotokatalitikus teszt eredményei oxálsavval

Jól látható, hogy a kezeletlen kaolin adszorpciója elhanyagolható (0%), fotokatalitikus aktivitása közepes (32%), ami az irodalmi adattal [27] összhangban van. Az adszorpció eredmény összefüggésben van a meghatározott kis fajlagos felülettel is. A NiO-100% minta adszorpciója jelentős (34%), viszont a fotokatalitikus aktivitása nagyon kicsi, elhanyagolható (2%). A porozitásvizsgálat során a szintetikus NiO 100% értéke kiemelkedett (137 g/m^2), valószínűleg ennek köszönhető a jó adszorpció képessége. A kompozitok fotoaktivitása is nagyon alacsony volt, tekintve, hogy a NiO az alkalmazott kísérleti körülmények között nem volt gerjeszthető. Megállapítottam, hogy a $\lambda_{\text{max}}=365 \text{ nm}$ -es lámpa energiája nem elegendő a gerjesztéshez.

A kísérlet folytatásaként band-gap mérésekkel meghatároztuk, hogy a nagyobb energiájú (pl. közepes nyomású higanygőz lámpa, $\lambda < 300 \text{ nm}$) alkalmas lehet a NiO gerjesztésére, viszont az előkísérleteknél azt tapasztaltuk, hogy a kísérleti körülmények, a reaktor kialakítása és anyagi minősége nem megfelelőek a magasabb energiájú gerjesztéshez (ezen alacsony hullámhossz tartományon a Pyrex reaktorüveg szinte teljes mértékben elnyeli a beérkező fényt).

A tapasztalatok alapján a NiO alapú mintákat a továbbiakban ZnO-dal módosítom, amellyel eltolható lehet a gerjesztési energia a kisebb energiájú (közele UV vagy akár látható fény) tartománya felé, [51] csökkenthető a ZnO katalizátorok fotokorróziója, [52] ami a fotokatalizátorok fejlesztésének egyik fő irányvonala, illetve a már kialakított reaktor és lámpa rendszer is alkalmazható marad a következő kísérletekhez. ZnO-dal történő módosítás mellett, a kis fajlagos felülettel ($12 \text{ m}^2/\text{g}$) rendelkező kaolin hordozót jobb felületi és morfológiai tulajdonságokkal rendelkező halloysitra cserélem, ami felhasználásával szintetizáltam a Ni-ZnO-halloysit kompozitokat.

3 Kísérleti rész

3.1 Célkitűzés

A dolgozatomban célja szintetikus, vegyesoxid NiO-ZnO félvezető fotokatalizátorok valamint halloysit hordozón kialakított nikkell-oxid-cink-oxid kompozitok laboratóriumi előállításának kidolgozása és hatékonyságuk vizsgálata. Jelen dolgozatomban, az általam már korábban vizsgált kaolinit-NiO kompozitok kialakításának [43] eredményeire épül, melyeket az előző fejezetben foglaltam össze. Céltom volt a korábbiakban előállított kaolinit-NiO gerjeszthetőségét a vegyesoxid képzéssel, tehát Zn hozzáadásával a kisebb energiák (látható fény-közeli UV hullámhossz tartomány) felé eltolva javítani [16] és a kaolinit nagyobb fajlagos felületű halloysit hordozóra cserélésével a kompozit fotokatalitikus aktivitását megnövelni.

A fém-oxidok előállításánál alapvető törekvés volt, hogy a szintézis során minimalizáljuk a lehetséges, keletkező szennyezőket és a lehető legtisztább formában állítsuk elő. A szintézisek megtervezése irodalmi adatok alapján történt. A $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ oldatból kiindulva egy csapadékképződési reakció alkalmazásával $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Zn}(\text{OH})_2$ prekursoron keresztül, termikus kezelés kombinációjával végeztem a fém-oxidok előállítását. A folyamatot termikus analízis (TA) segítségével ellenőriztem.

Egy természetes, bányászott halloysit felhasználásával különböző nikkell-cink-oxid tartalmú (5-30 m/m%) kompozitokat állítottam elő. A halloysit hordozó és az előállított vegyesoxid kompozitok szerkezeti tulajdonságait nagyműszeres analitikai módszerek (röntgen diffrakció: XRD, infravörös spektroszkópia: FTIR) alapján minősítettem. Az anyagok termikus stabilitását és így az előállítás hőkezelési hőmérsékletét termikus analízis (TG/DTG) segítségével állapítottam meg, kiindulva a korábbi munkám során a kaolinit-NiO kompozitok hőkezelésénél szerzett tapasztalatokból. Az általam szintetizált Ni-ZnO félvezető fotokatalizátor minták, valamint a halloysit hordozó és kompozitjai fotokatalitikus aktivitását folyadékfázisú 4-nitrofenol és kumarin tesztvegyület $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$ -es bevilágítása során vizsgáltam, az eredményeket UV-VIS spektrofotometria és emissziós spektroszkópia segítségével követtem nyomon.

3.2 Anyag és módszer

3.2.1 Felhasznált vegyszerek

A laboratóriumi munka során a következő vegyszereket használtam fel.

1. táblázat: Felhasznált vegyszerek

Név	Képlet	Tisztaság	Gyártó
nikkel(II)-nitrát-hexahidrát	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	96%	Chem Lab
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
4 – nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	99%	Alfa Aesar
kumarin	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	99+%	Acros Organics
vas(III)-klorid	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Analitikai reagens	Reanal
kálium-oxalát	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Analitikai reagens	Reanal
kálium-[trioxalato-ferrát(III)]	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Saját szintézis	
kénsav	H_2SO_4	Analitikai reagens	Reanal
1,10-fenantrolin	$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$	Analitikai reagens	Reanal
nátrium-acetát	NaCH_3COO	Analitikai reagens	Reanal

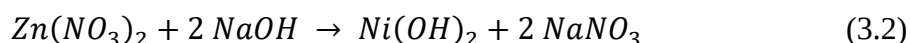
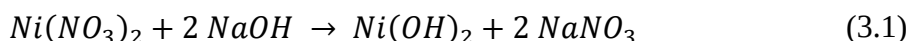
3.2.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ és $\text{Zn}(\text{OH})_2$ együttes előállításának elméleti áttekintése

A szakirodalom áttekintését követően [39,44], a NiO-ZnO együttes előállítására egy csapadék képződéses módszert, majd egy azt követő hőkezelés kombinációját alkalmaztam. Az együttes előállítás lényege, hogy fotokatalitikus szempontból olyan összetételbeli optimumot találjunk, amely működőképessége, jobb, mint a $\text{NiO-100\%}$ mintának és nagyságrendileg megközelíti a $\text{ZnO-100\%-ot}$. A Ni tartalmazó ZnO vegyesoxid kompozitok ellensúlyozhatják a ZnO kedvezőtlen, fotokorrózióra hajlamos tulajdonságát is. Ennek érdekében különböző összetételben kerültek előállításra a vegyesoxidok.

Az első lépés a nikkel-hidroxid és cink-hidroxid prekursor előállítás, nikkel(II)-nitrátból ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) és cink-nitrátból ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Az előállításhoz szükséges bemérési mennyiségeket és a várható oxid mennyiségét a 2. táblázat tartalmazza. A vegyes hidroxid prekursor kialakítása fontos, mert a hőkezelési lépésben a nitrátból NO_x gázok keletkezhetnek, amelyek nitrogén szennyezőként a katalizátor szerkezetében visszamaradhatnak, illetve

korrozív gázként, roncsolhatják a készüléket is. Emellett, a hidroxidok hőbomlása egyszerűbben és alacsonyabb hőmérsékleten megtörténik, mint a nitrát formáé, így kedvezőbb a preparáció szempontjából is.

A szintézishez a kicsapatásos módszert választottuk. Nátrium-hidroxid bázis és nikkel-nitrát, és cink-nitrát fém sók reakciójából az alábbi egyenlet szerint vált ki a zöldes színű Ni(OH)_2 - Zn(OH)_2 (továbbiakban: Ni-Zn(OH)_2) csapadék.



A kicsapatásos szintézis lépései a következők:

Az összetételnek megfelelő nitrát oldatok bemérése a reaktorba, majd sztöchiometrikus mennyiségű nátrium-hidroxid adagolása. Az oldatot 30 percig szükséges kevertetni, majd centrifugálás és háromszori MilliQ vizes mosás szükséges a NaNO_3 eltávolítása céljából. A lecentrifugált terméket szabad levegőn, szobahőmérsékleten ki kell szárítani. Ezt a kísérleti tervet 100% Ni(OH)_2 előállításához a korábbiakban használtam, így az ott szerzett tapasztalatoknak megfelelően a NaOH -ot feleslegben adagoltam, hogy a hidroxid prekursor visszaoldódását elkerüljem.

3.3 *NiO-ZnO előállítása a Ni(OH)_2 - Zn(OH)_2 hőkezelésével*

A nikkel(II)-hidroxid és cink-hidroxidból előállítottam hőkezeléssel NiO-ZnO -ot. A hőkezelés paramétereit az előkísérleti fázisban 400 °C felfűtés, majd ezt követő 2 órás izoterm szakasznak határoztam meg, a korábbi a 100%-os NiO előállítási kísérletek tapasztalatai és az irodalmi adatok alapján. Az irodalmi adatok és a Ni(OH)_2 és Zn(OH)_2 termikus analízise alapján (2.6.1.2 *Ni(OH)₂ minták termikus felvételei* 2.6.1.2 és 4.1.2 4.1.2 *Termikus analízis*) 400°C-on a **3.3 és 3.4 egyenletek** által szemléltetett átalakulás már megtörténik [39,41,44]. Az előállított vegyesoxid mintákat fotokatalitikus teszteknek vetettem alá, kumarin gyökbefogó és 4-nitrofenol tesztvegyülettel. Az így kapott eredményeket a 4.2.6 *Optimális oxid arány meghatározása fotokatalitikus aktivitás alapján* fejezetben részletesen kifejtem. A kapott fotokatalitikus bontás eredményei a kutatócsoportban, előzőleg szintetizált, 350 °C-on kiégetett mintákéhoz képest elmaradtak, ugyanez a tendencia megfigyelhető volt a $\text{ZnO-100\%}$ minta esetében is. A megfigyelések és a laborban ismert korábbi eredmények alapján a halloysit-kompozitok hőkezelési hőmérsékletét, a 350 °C, 2h izoterm szakaszra változtattam, amellyel

jelentős javulás volt elérhető. A hőkezelés hőmérsékletének megválasztását a 4.2.7-as fejezetben támasztom alá kísérleti adatokkal.

Munkám során különböző összetételű (0,1%-50% Ni tartalmú Ni-ZnO) vegyesoxidokat állítottam elő (**3. táblázat**), az előző fejezetben ismertetett módon. A dolgozatban az előállított vegyesoxidok és prekursorok jelölése a következő nevezéktan alapján történik:

Hőkezelés előtti prekursor, hidroxid forma: **Ni-Zn(OH)_{2-x₁-x₂}**%, ahol „x₁” a Ni, „x₂” a Zn aránya a vegyesoxidban., pl.: Ni-Zn(OH)₂-1-99%

Hőkezelés utáni vegyesoxid: **Ni-ZnO-x₁-x₂**%, ahol „x₁” a Ni, „x₂” a Zn aránya a vegyesoxidban, pl.: Ni-ZnO-1-99%.

Amennyiben a szárítás/kiégetés hőmérséklete az adott fejezet szempontjából jelentőséggel bír, a név után írva jelenik meg a hőfok (a szobahőmérsékletű szárítás esetén az „szh” rövidítést használok) pl.: Ni-Zn(OH)₂-1-99%-80C vagy Ni-ZnO-1-99%-350C.

A nikkel-hidroxid átalakulása [53]:



A cink-hidroxid átalakulás [39]:



2. táblázat: Az NiO-ZnO vegyesoxid komponenseinek aránya

<i>Jelölés</i>	<i>0,1 M Ni(NO₃)₂ [ml]</i>	<i>0,1 M Zn(NO₃)₂ [ml]</i>	<i>0,2 M NaOH [ml]</i>	<i>Vegyesoxid elméleti mennyisége [mg]</i>
ZnO-100%	0	48,79	48,79	400
Ni-ZnO-0,1-99,9%	0,054	48,744	48,797	400
Ni-ZnO-1-99%	0,536	48,3045	48,840	400
Ni-ZnO-5-95%	2,678	46,353	49,031	400
Ni-ZnO-25-75%	40,166	12,20	52,364	400
Ni-ZnO-50-50%	26,777	24,396	51,174	400
NiO-100%	53,5546	0	53,5546	400

3.4 Halloysit-NiO-ZnO kompozitok előállítása

A kísérleti tervet különböző (5-30%) tömegszázalékos összetételű halloysit-NiO-ZnO kompozitokra állítottam össze. A melléklet **M-1.1.táblázata** tartalmazza a különböző arányú kompozitokhoz szükséges vegyszerek és anyagok mennyiségét.

A kompozit előállítását 500 mg halloysit kimérésével kezdtem, amelyhez hozzáadtam a táblázatban megadott mennyiséget a 0,1 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_3$ és $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ oldatból, majd ehhez adagoltam a **M-1.1.táblázatban** megadott mennyiségű 0,2 mólos NaOH-ot, az elkészített reakcióelegyet 30 percig kevertettem. Kevertetés után az oldatot falcon csőbe helyeztem, centrifugáltam, és a NaNO_3 eltávolítása céljából háromszor átmostam MilliQ vízzel (kb. 35 ml/mosás). A kompozitok hőkezelését a 4.2.7 *Hőkezelés hőmérsékletének meghatározása a fotokatalitikus tesztek alapján* című fejezetben megindokolt előkísérletek alapján 350 °C, 2 óra izoterm szakasznak határoztam meg.

A dolgozatban a hőkezelés előtti mintákra **EH-Ni-Zn(OH)₂-y%** megnevezéssel hivatkozom, míg a hőkezelést követően pedig **EH-Ni-ZnO-y%** jelöléssel. Ahol az „EH” a halloysitot jelöli, „y” a kompozitban 5-30 m/m% között változó Ni-ZnO arányát adja meg. A halloysit kompozitokban a Ni:Zn arány fix, 1:99, melynek kiválasztását a 4.2.6 *Optimális oxid arány meghatározása fotokatalitikus aktivitás alapján* című fejezetben mutatok be részletesen.

3.5 Alkalmazott berendezések paramétereit

3.5.1 Termikus analízis (TA)

A laboratóriumi méréseket a Kutatócsoportban megtalálható Netzsch STA-409 CD termomérlegén végeztem. Kerámia mintatartóba kb. 29 mg mennyiségű mintát mértem be, amit dinamikus argon atmoszférában (99,998% tisztaság), 10°C/perc fűtési sebességgel fűtöttünk 1000°C-ig. A felvételek során a TG, DTG és DSC görbét regisztráltuk. A felvett DSC görbék műszer (alapvonal) probléma miatt nem voltak értékelhetők, ezért a munkámban azt nem használtam.

3.5.2 Röntgendiffrakció (XRD)

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

3.5.3 Fourier-transzformációs Infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az FTIR méréseket egy gyémánt ATR egységgel és platina leszorító tűskével ellátott Bruker Vertex 70 FTIR-ATR készüléken végeztem, amely detektorként szobahőmérsékletű DTGS detektorral működött. A spektrumokat az analitikai infravörös tartományban (4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹) 2 cm⁻¹ felbontással, 512 spektrum átlagolásával rögzítettem. A megporított mintáimat külön előkészítés nélkül mértem a gyémánt ATR egységben.

3.5.4 Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia (EDX)

A szükséges TEM mérések a Pannon Egyetem, Bio - nanotechnológiai és Műszaki Kémiai Kutatóintézet, Környezeti Ásványtan Kutatócsoport, Elektronmikroszkópos laboratóriumjában (Nanolabor) egy FEI Talos F200X típusú X-FEG elektronforrással rendelkező, 200 kV gyorsítófeszültséggel üzemeltetett elektronmikroszkóp alkalmazásával készültek. Az energia-disziperzív röntgen spektroszkópiái (EDX) mérésekhez pedig SuperX EDX detektort alkalmaztunk.

3.5.5 Pásztázó elektronmikroszkópia (SEM) és Energiadiszipperzív röntgenspektroszkópia (EDX)

A SEM-EDX méréseket a Pannon Egyetem Műszaki Tudományok Kutató-Fejlesztő Központjában (Anyagmérnöki Intézeti Tanszék) végezték egy Thermo Fisher Scientific Apreo S LoVac készüléken, 20 kV gyorsítófeszültség alkalmazásával. A képek másodlagos (SE) és visszaszórt elektron (BSE) módban készültek.

3.5.6 UV-Vis készülék

Az UV-Vis fényelnyelési színeképeket felvételéhez a kutatócsoportban megtalálható Thermo Nicolet Evolution 500 készüléken határoztam meg. A készüléket a látható tartományban wolfram lámpával, míg az UV tartományban deutérium lámpával alkalmaztam, a spektrumokat $190\text{--}525\text{ cm}^{-1}$ tartományban rögzítettem, $0,5\text{ cm}$ -es kvarc küvettában, 1 nm -es felbontással. Az alapvonal korrekcióhoz MiliQ vizet használtam, ami a 4-nitrofenol és kumarin oldatok oldószere is volt.

3.5.7 Emissziós spektroszkópia

A vizsgált fotokatalizátort 1 mg katalizátor/ 1 ml kumarin tesztvegyület koncentrációban bemérve végeztem a fotokatalitikus tesztet. A keletkezett $\bullet\text{OH}$ gyök meghatározása emissziós módszerrel, UV-Vis fluoreszcencia spektroszkópiával került meghatározásra. A spektrumokat a Pannon Egyetem, Természettudományi Központ, Környezeti és Szervetlen Fotokémiai Kutatócsoportjában található Perkin Elmer LS 50B típusú (mérési tartomány: $360\text{--}600\text{ nm}$, letapogatási sebesség: 5 nm/s , koaddíció: 2, gerjesztés: 332 nm) spectrofluoriméteren lett megmérve.

3.5.8 Porozitásvizsgálat

A N_2 adszorpció/deszorpció izotermák felvétele a Pannon Egyetem, Bio-, Környezet- és Vegyészmérnöki Kutató Fejlesztő Központ, a Fenntarthatósági Megoldások Kutatólaboratóriumában egy Micrometrics ASAP 2000 típusú berendezéssel készült, cseppfolyós nitrogén felhasználásával. A fajlagos felület a BET, a pórustérfogat és a pórusméret eloszlás BJH elmélet alapján került meghatározásra. A mérések előtt a minták előkészítése 160

°C-os hőkezeléssel, vákuum alatt történt. A mintatartó edényben a vákuum $15 \leq \mu\text{mHg}$ alá csökkent a minta előkészítésének befejezésekor.

3.6 Alkalmazott fotokatalitikus tesztek leírása

3.6.1 Fotokatalitikus tesztek körülményei

A fotokatalitikus tesztek 60 ml-es pyrex üveg reaktorban, levegőztetés nélkül állandó kevertetés mellett végeztem. A kevertetést mágneses keverővel biztosítottam. A reaktor és a lámpatávolsága fix, minden esetben 14 cm volt. A lámpa emissziójának maximuma $\lambda_{\text{max}} = 365$ nm, pozíciója nem változott a kísérletek során. A laboratóriumban található üveg reaktorokba időegység alatt belépő fotonok mennyiségét aktinometria segítségével meghatároztuk. A fényérzékeny kálium-trioxalato-ferrát(III) oldat koncentrációját követve, ismert kvantumhasznosítási tényező mellett kiszámítható a reaktorban időegység alatt elnyelt fotonok mennyisége. Az aktinometrázás eredményei az *M-2. Aktinometria* című fejezetében láthatók.

3.6.2 4-Nitrofenol teszt

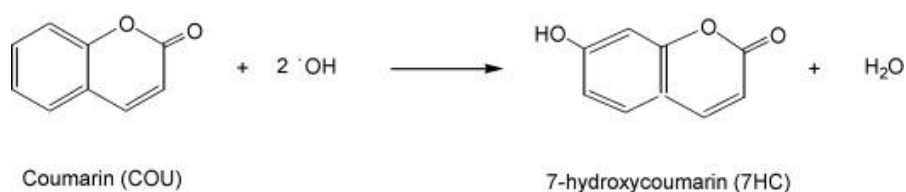
A folyadék fázisú fotokatalitikus vizsgálatokhoz 20 ppm-es koncentrációjú 4-nitrofenol (4-NF) tesztvegyületet alkalmaztam. A 4-nitrofenol vagy para-nitrofenol kis molekulatömegű aromás gyűrűt és nitrocsoportot tartalmazó szerves vegyület, amely modell vízszennyező vegyületként is alkalmazható agyagásványok és kompozitjaik fotokatalitikus aktivitásának vizsgálatára.[54] A vizsgálatok során a mintákat 1 mg/ml koncentrációban reaktor edénybe mértem be (50 ml 20 ppm 4-NF oldalt + 50 mg katalizátor), majd mágneses keverővel kevertettem. Az UV bevilágítást 20 perces sötét adszorpció szakasz előzte meg. Ezt követően bekapcsoltam az UV lámpát, a bevilágítás 5 órán keresztül történt, óránkénti mintavétellel. A mintákat PTFE 0,2 μm porusátmérőjű fecskendőszűrőn átszűrtem mielőtt az UV-Vis elnyelési színeképüket rögzítettem.

Az átalakulás aránya UV-Vis spektrofotométer segítségével követhető nyomon. A 4- NF tesztvegyület pH indikátor, az izobesztikus pontja 348 nm-nél található, az itt megfigyelhető intenzitáscsökkenésből a pH-tól függetlenül számítható az oldat koncentráció változása, a Lambert-Beer törvény alapján.

3.6.3 Kumarin gyökbefogó teszt

A kumarin széleskörben alkalmazott általános gyökbefogó tesztvegyület, amellyel meghatározható az $\bullet\text{OH}$ gyökképződés mértéke. Bizonyított, hogy a kialakított reaktív gyökök kulcselemei a szerves komponensek mineralizációjának, így ezzel a tesztel általános kép kapható a bontási hatékonyságról, tehát az eredmények nem tesztvegyület specifikusak [17].

A kumarin erősen lumineszcens 7-hidroxi-kumarinná alakul $\bullet\text{OH}$ gyök jelenlétében. A kumarin tehát alkalmazható heterogén fázisú fotokatalízis tesztvegyületeként, ahol a létrejött 7-hidroxi-kumarin fluoreszcenciáját vizsgálva meghatározható a katalizátor bevilágításakor a folyadékfázisban keletkezett $\bullet\text{OH}$ gyökök mennyisége.



10. ábra: Kumarin reakciója hidroxil gyökkel, 7-hidroxikumarin kialakulása[55]

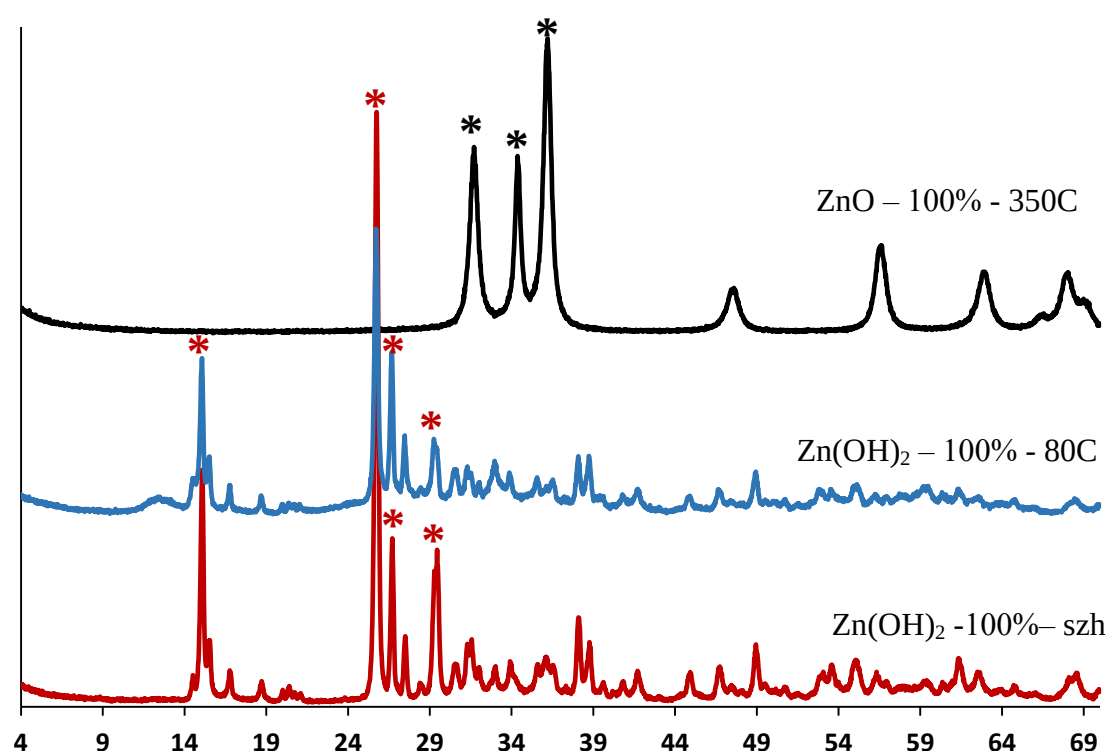
A bevilágítás előtt kevertetés melletti sötét adszorpciós szakasz 20 percig tartott, majd ezt követően 5 órán keresztül $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ UV fénnel történt bevilágítás, amely alatt óránként történt mintavétel. A mintát $0,45 \mu\text{m}$ PTFE szűrőn szűrtem le, mielőtt az UV-Vis elnyelési és emissziós színeképüket rögzítettem volna.

4 Kísérleti eredmények

Az alábbi fejezetben mutatom be a kísérleti eredményeimet és azok értékelését, először az általam szintetizált 100%-os cink-oxid minta, majd a Ni-Zn(OH)_2 és Ni-ZnO minták, végül pedig a halloysit- Ni-ZnO kompozitok eredményeit mutatom be.

4.1 Zn(OH)_2 -100% és ZnO -100% minták vizsgálata

4.1.1 Röntgendiffrakció



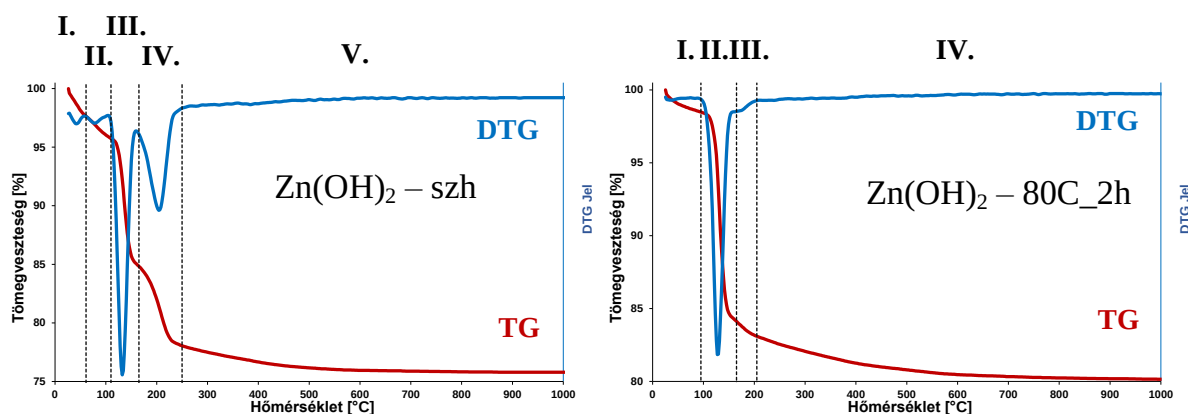
11. ábra: Röntgendiffrakciós felvétel a Zn(OH)_2 -100% és ZnO -100% mintákról.

Intenzív reflexiók kiemelve: piros csillag: Zn(OH)_2 , fekete csillag: ZnO

A 11. ábra mutatja be a Zn(OH)_2 - ZnO átalakulás spektrális változását. A különböző hőmérsékleten szárított Zn(OH)_2 -100% minták estében a Zn(OH)_2 jelenlét a 00-020-1435 és a 00-038-0385 PDF kártyák igazolják [39], az ábrán piros csillaggal jelöltem meg ezek közül a legnagyobb intenzitásúakat, amelyek $15,1^\circ$, $25,7^\circ$, $26,7^\circ$ és $29,7^\circ$ 2θ értékeknél láthatók. A tiszta Zn(OH)_2 -on kívül a mintában található ZnO (cinkit), a 00-036-1451 PDF kártya alapján, illetve kis mennyiségben ZnCO_3 szennyezés (PDF: 00-008-0449). A ZnO -100%-os minta felvételen jól láthatók a nagy relatív intenzitású reflexiók, $31,5^\circ$, $34,1^\circ$ és $35,9^\circ$ 2θ értékeknél,

ezek a ZnO (cinkit) jelenlétét igazolják (**11. ábra/ fekete** csillaggal jelölt reflexiók) [56][57][58]. Összegezve, megállapítható, hogy a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prekursor és annak 350°C hőkezelésével a ZnO-100% minta előállítása is sikeres volt az XRD felvételek alapján. Az összehasonlíthatóság érdekében, a 350°C hőkezelési hőmérséklet választását a következő fejezet, valamint a vegyesoxidok termikus viselkedése (4.2.14.2.2Ni-Zn(OH)₂ minták termogravimetriás eredményei) alapján határoztam meg.

4.1.2 Termikus analízis



12. ábra: A szobahőmérsékleten és 80°C -on szárított $\text{Zn}(\text{OH})_2$ minták termikus felvételei

A termikus felvételek alapján megállapítható, hogy szárítási hőmérséklettől függetlenül a $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO-dá történő átalakulása 300°C alatt minden minta esetében megtörténik. A 80°C -on 4h és 10h időtartamig történő kezelés eredményei a Melléklet M-3. *Zn(OH)₂-100% minták termikus vizsgálata c. fejezet /M-3.1. ábráján* kerültek összefoglalásra, az összes $\text{Zn}(\text{OH})_2$ minta termikus adatait pedig a melléklet M-3.1 **táblázata** tartalmazza.

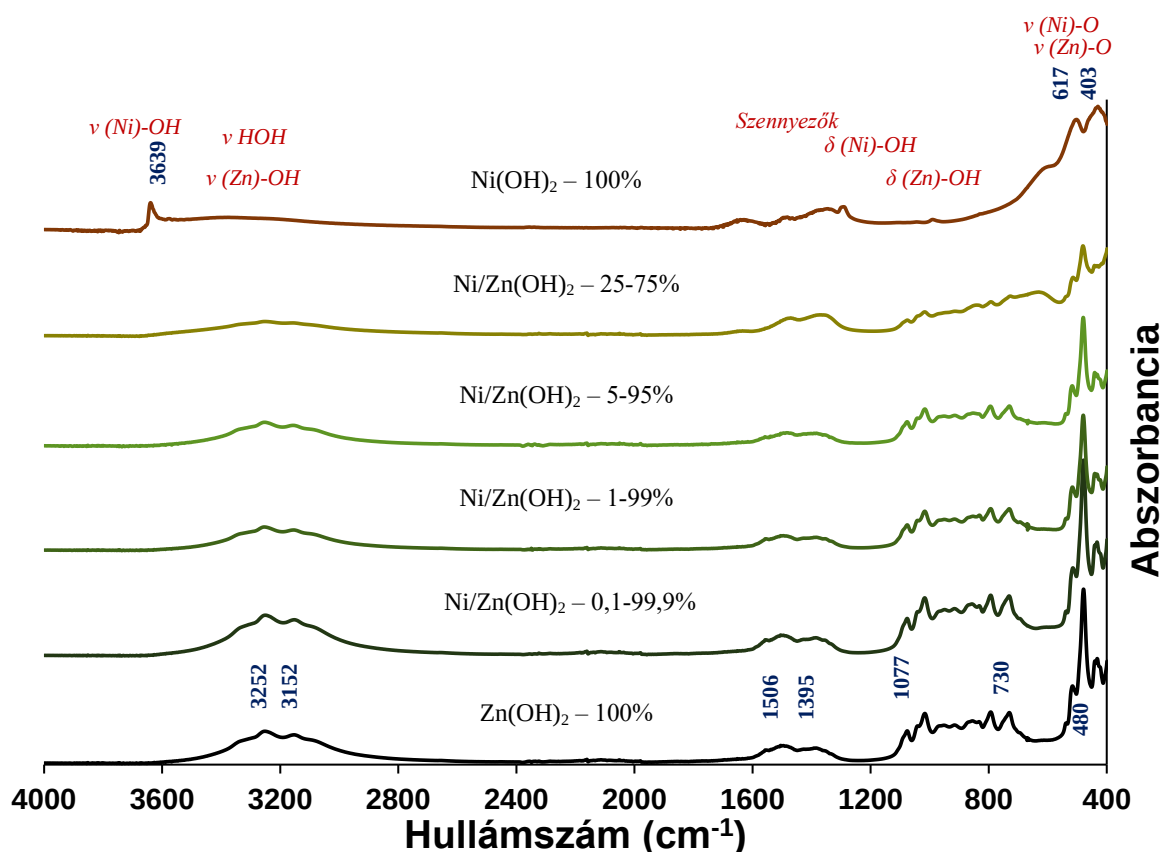
A $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prekursor előállítását első esetben szobahőmérsékleten végeztem, majd korábbi mérési tapasztalatok alapján készültek olyan sarzsok is, amelyek különböző ideig 80°C -os szárítást kaptak (alapesetben a minták szobahőmérsékleten száradnak). A termikus felvételeken látható (**12. ábra, M.3.1. táblázat**), hogy minél tovább tart a 80°C -os kezelés a III. szakaszban végbemenő tömegcsökkenés annál kisebb, mert már a szárítás hőmérsékletén megtörténik a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ prekursor szilárd fázisú átalakulása ZnO-dá [58], ezáltal a teljes folyamat is befejeződik alacsonyabb hőfokon (205°C), míg szobahőmérsékletű szárítást követően a hőbomlás 250°C -ig eltart, utóbbi esetben az átalakulás markánsan két külön szakaszra bomlik (III. szakasz $110\text{--}165^\circ\text{C}$ és IV. szakasz $165\text{--}250^\circ\text{C}$). Elmondható, hogy a saját mérési eredmények az irodalmi értékekkel összhangban vannak [58]. A különböző prekursorokból

előállított ZnO mintákat fotokatalitikus tesztekkel is vizsgáltam, melynek eredményeit a 4.5 *Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata* fejezet foglalja össze. Következésképpen, a fotokatalitikus eredmények alapján elmondható, hogy a prekursor további 80 °C-on történő szárítása nem befolyásolja az oxid forma fotokatalitikus aktivitását, így a szobahőmérsékletű szintézissel energia is megspórolható.

4.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – $\text{Zn}(\text{OH})_2$ és NiO-ZnO minták vizsgálata

A következőkben a vegyesoxid szintézist mutatom be. Ebben a fejezetben bemutatásra kerülnek a $\text{Ni-Zn}(\text{OH})_2$ Ni-ZnO minták szerkezetvizsgálati és előzetes fotokatalitikus eredményei is.

4.2.1 $\text{Ni-Zn}(\text{OH})_2$ minták FTIR eredményei

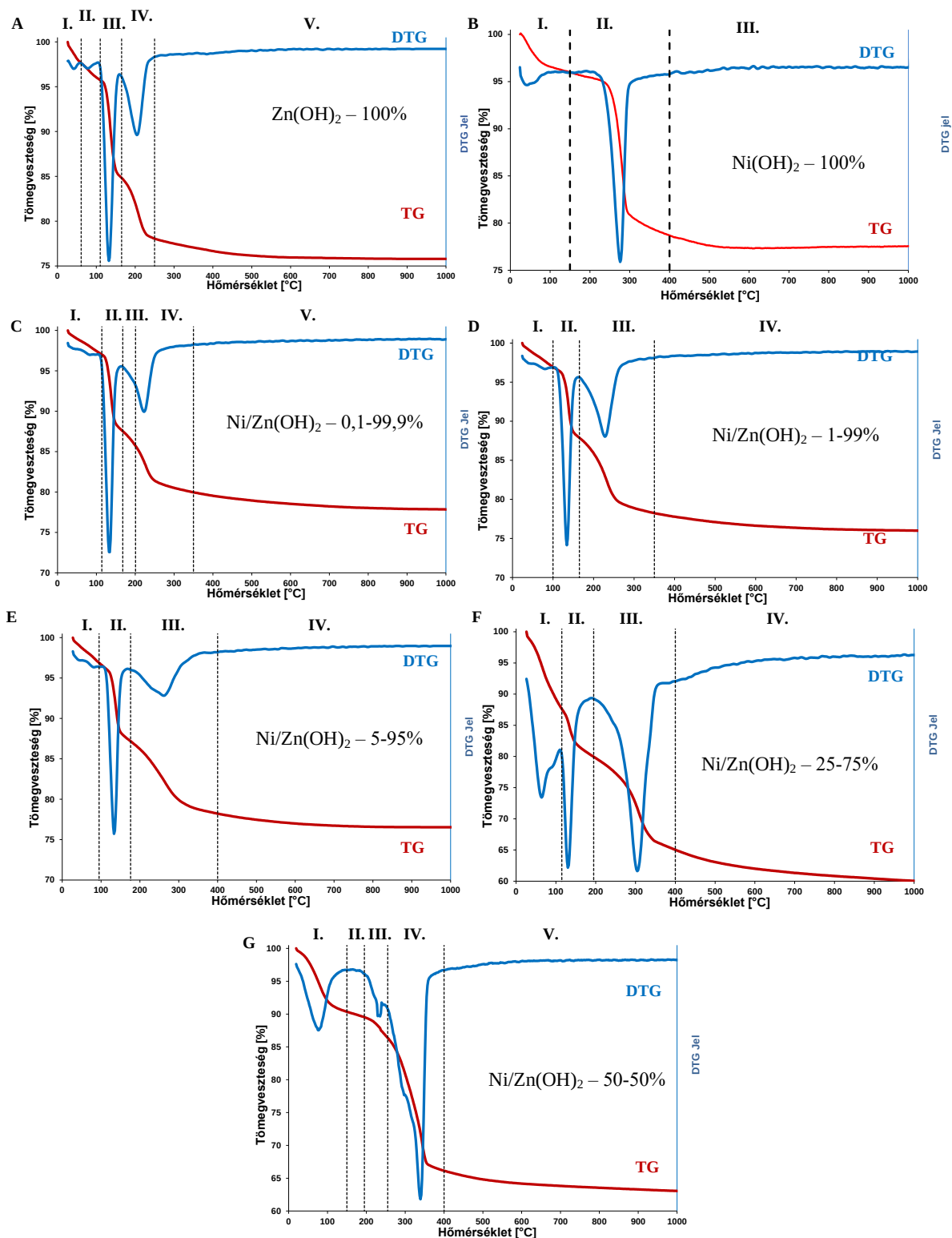


13. ábra: $\text{Ni-Zn}(\text{OH})_2$ minták FTIR felvételei

A 13. ábrán a különböző összetételű vegyesoxidok infravörös felvétele látható. A 3252 és 3153 cm^{-1} sávmaximumnál megfigyelhető nagy félérték szélességű csúcsok a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -hoz tartozó OH csoport vegyértékrezgéséhez tartoznak, átfedésben a felületi vízhez tartozó nagy

félértékszélességű vegyértékrezgéssel [59]. Zn(OH)_2 -hoz tartozó OH csoport deformációs rezgései a $600\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ tartományban, 730 és 1077 cm^{-1} sávmaximállyal figyelhetők meg. A Ni(OH)_2 -hoz tartozó hidroxid csoportok vegyértékrezgései 3639 cm^{-1} -nél jelentkeznek [60][61]. A nitrát szennyezés jelenlétét a 830 , 1394 és 1481 1506 , 1395 , cm^{-1} -nél megfigyelhető csúcsok indikálják, míg a karbonát szennyezés rezgései ezzel átfedésben, az $1300\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkezhetnek. A 617 cm^{-1} alatti sávban jelennek meg mind a Zn(OH)_2 -hoz és a Ni(OH)_2 -hoz tartozó deformáció rezgések. Az FTIR adatok alapján megállapítható, hogy a vegyesoxid prekursorok előállítása sikeres volt. [59]

4.2.2 Ni-Zn(OH)₂ minták termogravimetriás eredményei



14. ábra: Különböző összetételű Ni-Zn(OH)₂ minták termikus felvételei

3. táblázat: Ni(OH)₂ – Zn(OH)₂ kompozitok termikus adatai

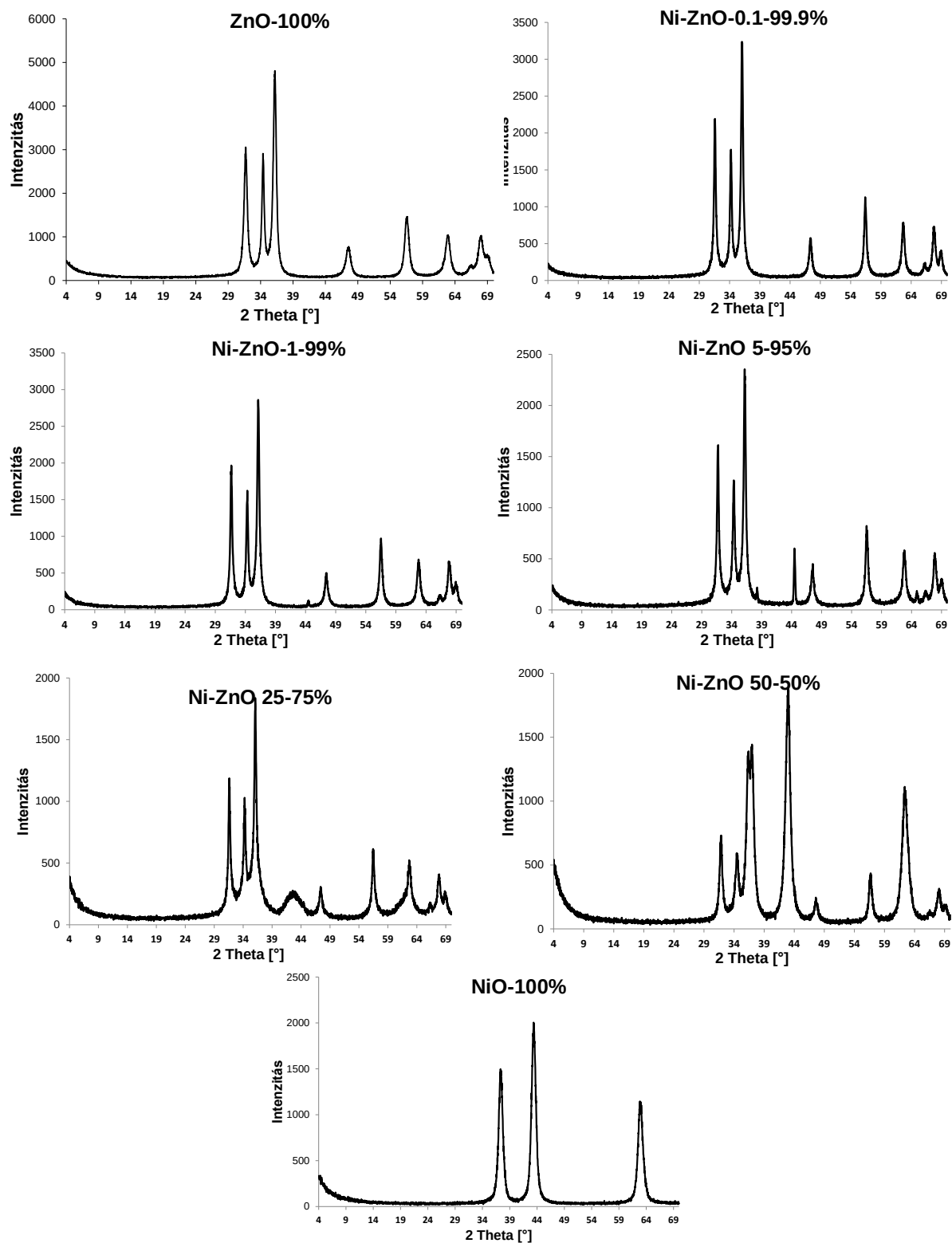
	T _{kezdeti} (°C)	T _{vég} (°C)	Tömegvesztés lépésként (%)	Tömegvesztés lépésként (mg)
Ni-ZnO 0,1-99,9%	27	114	2,86	0,847
	114	168	9,49	2,811
	168	201	1,83	0,5
	201	350	5,74	1,7
	350	1016	2,13	0,6
	Bemért tömeg: 29,622 mg Teljes tömegvesztés: 22,05% (6,5 mg)			
Ni-ZnO 1-99%	24	100	3,06	0,890
	100	165	9,07	2,638
	165	350	9,63	2,8
	350	1016	2,26	0,7
	Bemért tömeg: 29,084 mg Teljes tömegvesztés: 24,03% (7,0 mg)			
Ni-ZnO 5-95%	28	95	3,11	0,907
	95	176	9,70	2,830
	176	400	8,96	2,6
	400	1016	1,69	0,5
	Bemért tömeg: 29,172 mg Teljes tömegvesztés: 23,46% (6,8 mg)			
Ni-ZnO 25-75%	26	115	11,97	3,486
	115	195	7,67	2,234
	195	400	14,90	4,3
	400	1015	5,03	1,5
	Bemért tömeg: 29,120 mg Teljes tömegvesztés: 39,57% (11,5 mg)			
Ni-ZnO 50-50%	19	150	9,65	2,818
	150	195	0,83	0,242
	195	255	3,15	0,9
	255	400	20,24	5,9
	400	1015	3,11	0,9
	Bemért tömeg: 29,2 mg Teljes tömegvesztés: 36,98% (10,8 mg)			

A vegyesoxidok TG felvételein látható (14. ábra), hogy a tapadó víz, felületi nedvesség távozása után (I. szakasz), 100-150 °C-tól kezdődik a Zn(OH)₂ majd a Ni(OH)₂ átalakulása. A Zn(OH)₂ a 3.4 egyenlet alapján jellemzően 100-250 °C között alakul át, amely további két szakaszra osztható. Alacsonyabb hőmérsékleten 100-200 °C között megtörténik az hóbomlás jelentős része, a tömegcsökkenés 10% körüli érték. A Zn(OH)₂-100% minta esetében a IV. szakaszban megfigyelt második kisebb tömegcsökkenéssel járó hóbomlási lépcső a

vegyesoxidok esetében valószínűsíthetően a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ átalakulásával egyszerre történik. A 200-400 °C tartományban, a tömegcsökkenés hasonló értékű, mint az előző szakaszban, tehát ez is arra utal, hogy a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hőbomlása mellett még $\text{Zn}(\text{OH})_2$ is átalakul. A Ni-ZnO-5-95% vegyesoxid minta eredményének kivételével látható, hogy a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ átalakulásához rendelt szakasz tömegcsökkenési aránya a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ tartalom növekedésével együtt nő. A hőbomlási lépcsők összhangban vannak az irodalomban megfigyelt értékekkel [62][63].

Megállapítható, hogy a hőbomlás 400 °C-ig minden esetben lejátszódik, ugyanakkor a növekvő Ni-tartalom a magasabb hőmérséklet irányába tolja el a vegyesoxid prekurzorok hőstabilitását. A preparáció szempontjából így kedvezőbb lehet a kisebb Ni-tartalmú vegyesoxid, amely alacsonyabb hőmérsékleten kialakítható. A Ni-Zn(OH)₂-1-99% vegyesoxid minta esetében látható, hogy az átalakulás már 350 °C fok alatt végbemegy, amely a későbbi hőkezelési hőmérséklet megállapításának kulcseleme. A hőkezelési hőmérséklet kiválasztását a 4.2.7 fejezetben mutatom be.

4.2.3 Ni-ZnO minták röntgendiffrakciós eredményei



15. ábra: A különböző Ni:Zn arányú vegyesoxidok röntgendiffrakciós felvételei

A **15. ábrán** látható a ZnO-100%, NiO-100%, valamint a különböző arányú Ni-ZnO vegyesoxid minták hőkezelés (400 °C, 2h) utáni felvétele.

A ZnO – 100%-os minta esetében látható reflexiók (34,71°; 34,39°; 36,21°; 47,59°; 56,55°; 62,95°) az irodalmi adatok alapján [56] ZnO (cinkit) fázis jelenlétét igazolják.

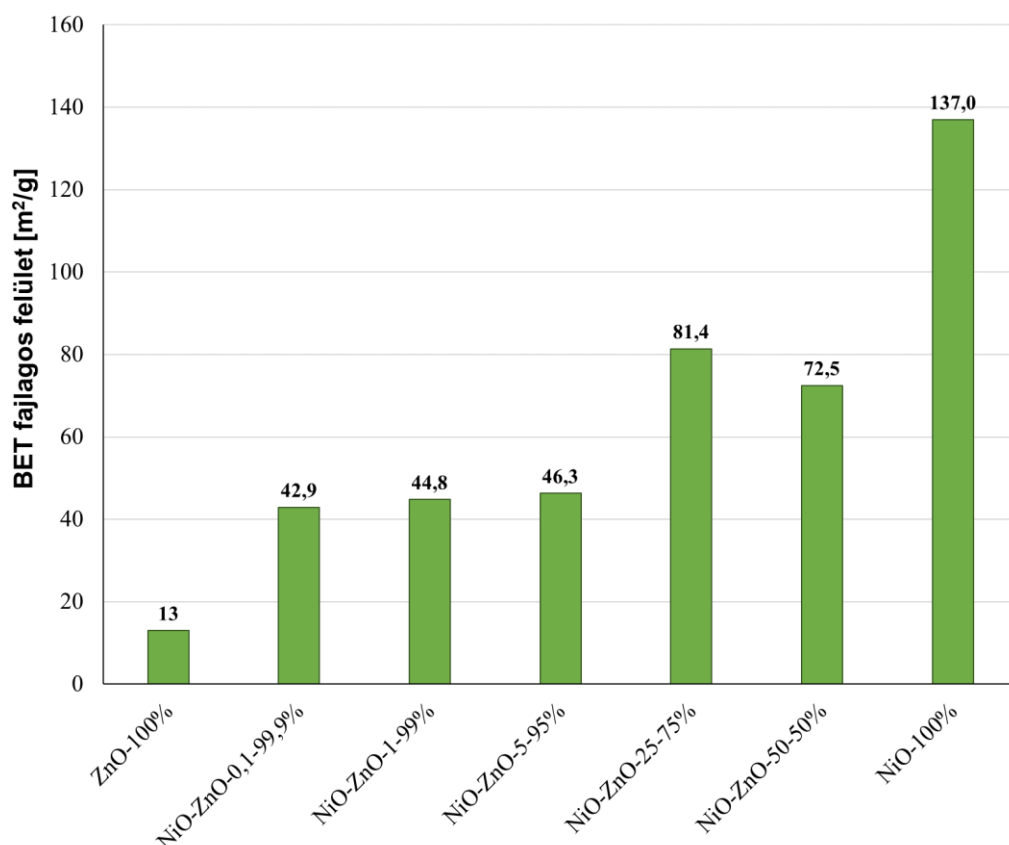
A NiO – 100% mintában a 00-047-1049-es PDF kártya alapján NiO (Bunsenit) fázis azonosítható, a jellegzetes 37,41°; 43,43°; 62,97° foknál megjelenő reflexiók alapján. Az XRD felvételeken látható, ahogyan az irodalmi források [44,50,64] alapján vártuk csak NiO van jelen, más szennyező fázis nem azonosítható.

A vegyesoxidok esetében megfigyelhető, hogy a cink-oxid tartalom csökkenésével a hozzá tartozó reflexiók intenzitása is csökken, illetve ezzel ellentétesen a NiO tartalom növekedésével nő a NiO-ra jellemző reflexiók intenzitása, amely 37,41°; 43,43° és 62,97° 2 θ értékeknél (00-047-1049-es PDF kártya) is tapasztalható, különösen a Ni-ZnO-50-50% minta esetében [65].

Az eredmények alapján a vegyes hidroxid prekursor hőkezelésével sikeresen állítható elő NiO-ZnO vegyesoxid.

4.2.4 Porozitásvizsgálat

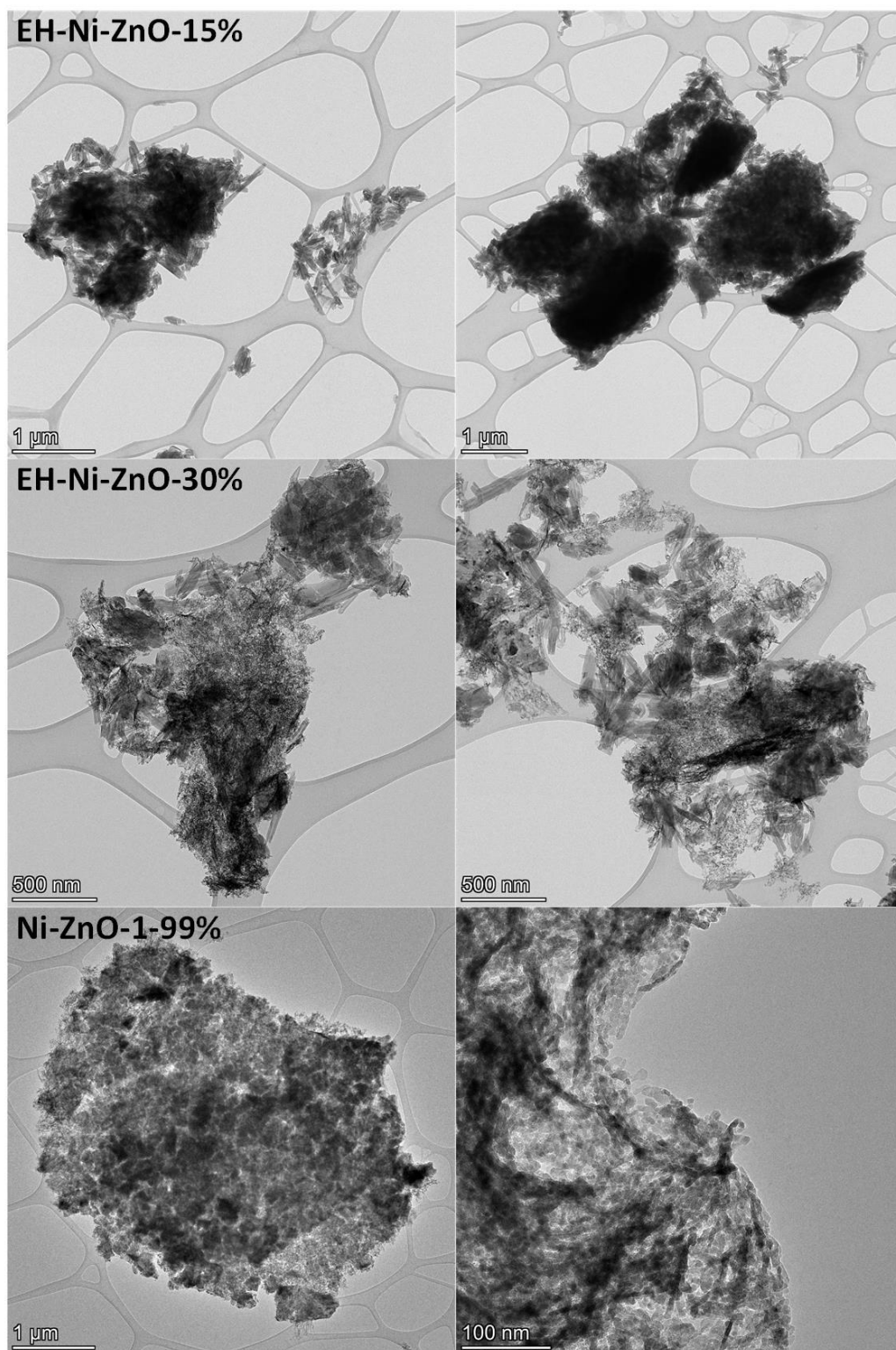
A porozitásvizsgálat során a meghatározásra került a minták BET fajlagos felülete, amelyeket a **16. ábrán** foglaltam össze. Ezek a paraméterek meghatározzák a minták reakció felületét, így a későbbi, katalitikus felhasználás szempontjából kiemelten fontos az ismeretük.



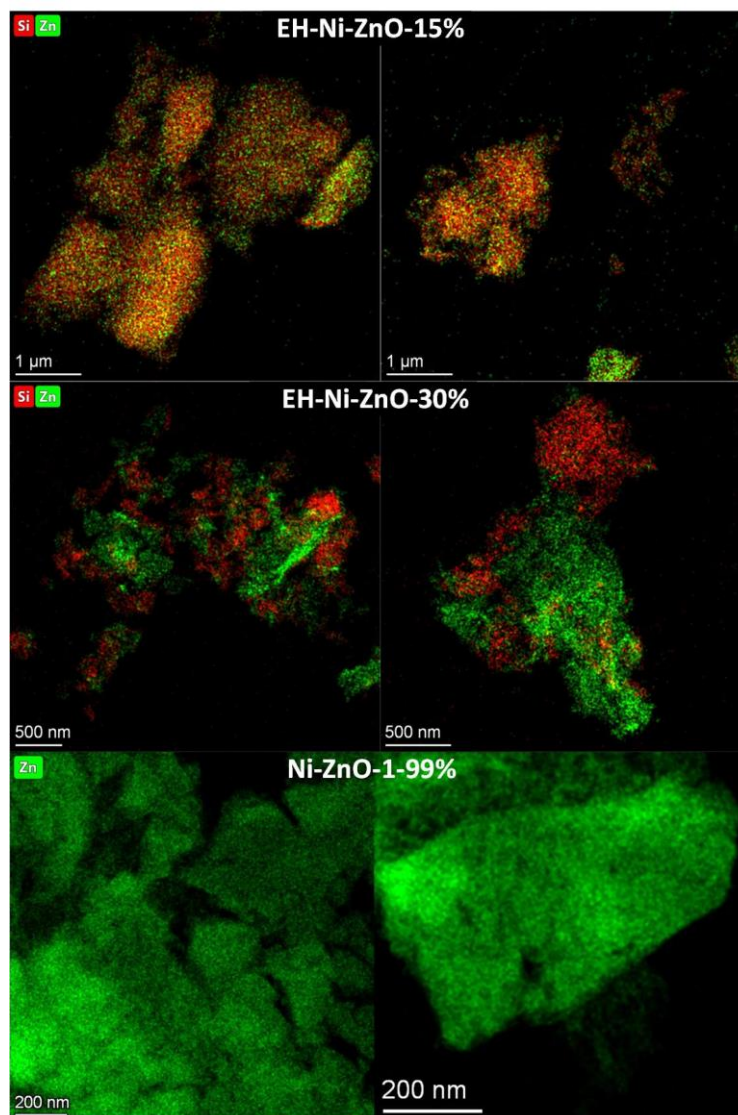
16. ábra: A vegyesoxidok fajlagos felülete a ZnO 100% és NiO 100% mintákhoz viszonyítva

Az **16. ábrán** látható, hogy a NiO-100% minta fajlagos felülete kiemelkedően nagy, 137 m²/g, ehhez képest a ZnO-100% értéke 13 m²/g, tehát csak a tizede. Az ábra jól szemlélteti, hogy már nagyon kis mennyiségű NiO jelenléte esetén (0,1% vagy 1%) több mint háromszorosára nő a fajlagos felület, tehát a vegyesoxidok a NiO előnyös felületi tulajdonságát már kis mennyiségű nikkal jelenléte mellett is hordozzák. Ez a katalitikus aktivitás szempontjából kiemelten értékes lehet.

4.2.5 Transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkópia (SEM/TEM) és Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia (EDX)



17. ábra: A 15%-os és 30% Ni tartalmú halloysit-Ni-ZnO kompozitokról és az 1-99% arányú Ni-ZnO vegyesoxidról készült TEM felvétel

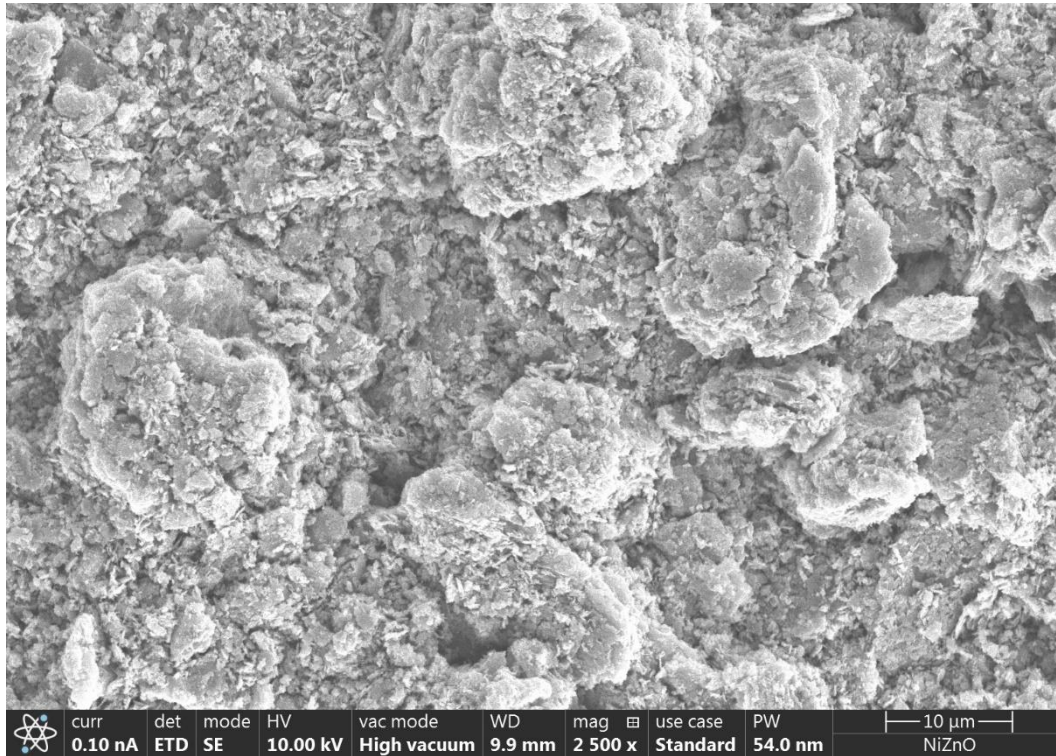


18. ábra: A 15%-os és 30% Ni-ZnO tartalmú halloysit-vegyesoxid kompozitokról és az 1-99% arányú Ni-ZnO vegyesoxidról készült EDX elemeloszlás térképek (Zn: zöld, Si: piros).

A Ni-ZnO-1-99%-ról készült TEM felvételen (**17. ábra**) megfigyelhető a kb. 15-20 nm-es krisztallitok és azok aggregációja. Az EDX vizsgálat során a domináns Zn tartalom mellett csak kimutatási határ közelében, bizonytalanul mérhető Ni tartalom volt azonosítható (**18. ábra**, EDX elemeloszlás térképek, **M-5.1. ábra**). A hibalehetőség csökkentése érdekében a minta mérési térfogatának növelésével, kiegészítő SEM-EDX vizsgálatot is végeztünk (**19. ábra**, **M-5.2. táblázat**), amely megerősítette a kis mennyiségű Ni jelenlétét, illetve alátámasztotta a Ni-ZnO krisztallitok, és aggregátumaik jelenlétét.

A halloysit-vegyesoxid kompozitokról készült TEM felvételeken jól látható az halloysitra jellemző tekerces szerkezet megjelenése, a kialakult szerkezetek 500 nm nagyságrendbe sorolható. A halloysit fő alkotó eleme a szilícium, ezért az elemeloszlástérképen a szilíciummal

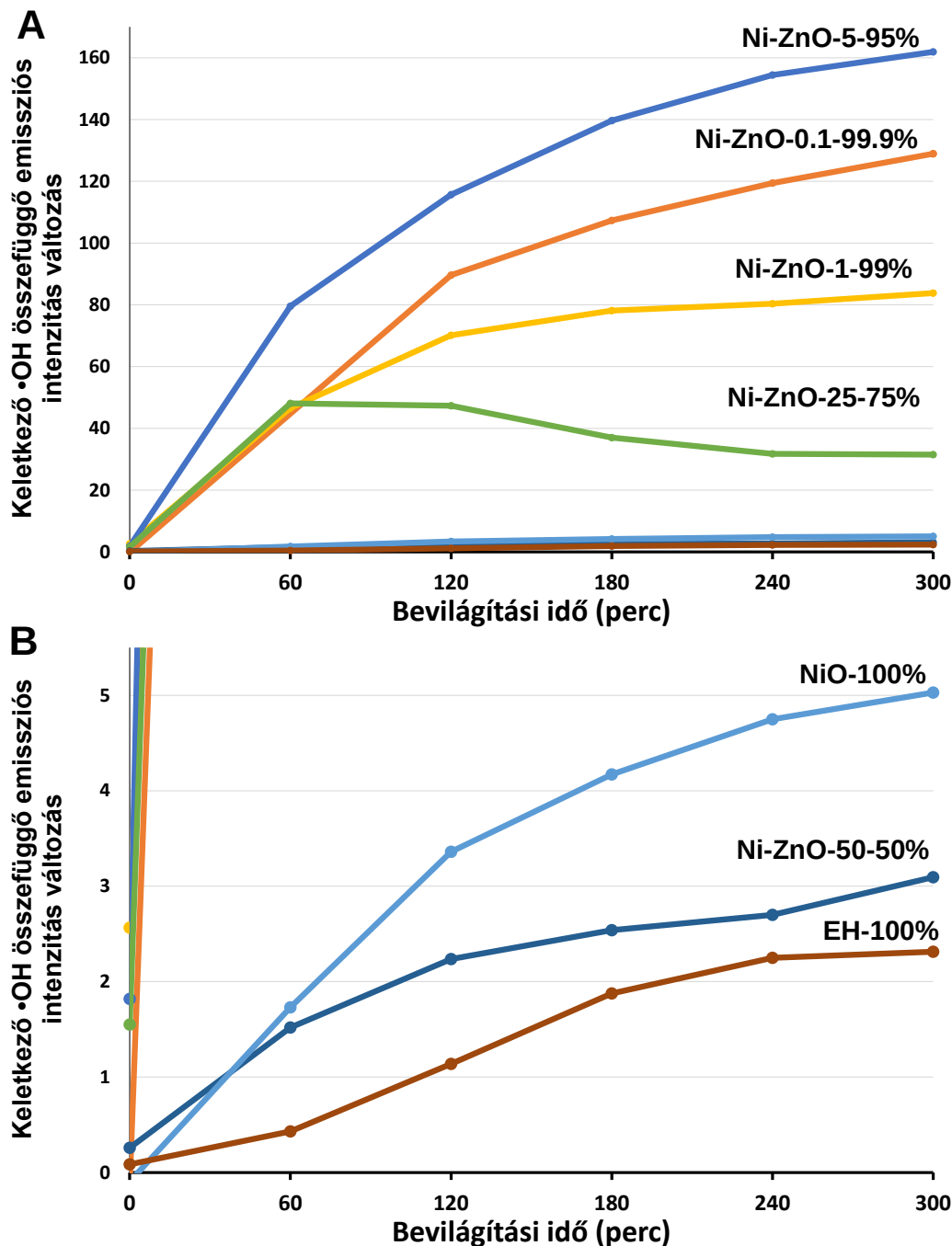
jelölt területek bizonyítják a halloysit jelenlétét. A EH-Ni-ZnO-15%-os kompozit esetében az elemeloszlás térkép alapján látható, hogy a vegyesoxid szép egyenletesen alakult ki a halloysit hordozó felületén, míg nagyobb Ni koncentráció (30%) esetén már azok önálló aggregációja is azonosítható.



19. ábra: A Ni-ZnO-1-99% arányú vegyesoxidról készült SEM felvétel

4.2.6 Optimális oxid arány meghatározása fotokatalitikus aktivitás alapján

4.2.6.1 Kumarin teszt



20. ábra: 400 °C-on hőkezelt vegyesoxidok fotokatalitikus aktivitásának ellenőrzése kumarin tesztvegyülettel,

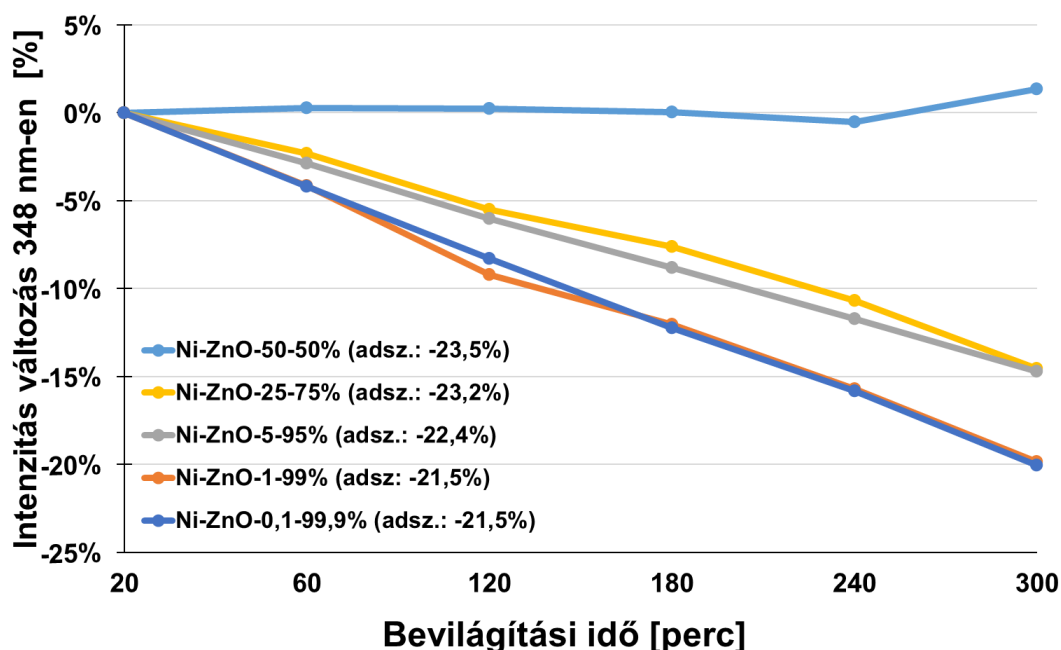
A: Teljes spektrum, B: Nagyítás 0-5-ig

Az általam előállított vegyesoxidok először általánosan alkalmazott kumarin gyökbefogó vegyülettel teszteltem. Az eredmények a katalizátorok jelenlétében, UV bevilágítás hatására

keletkező hidroxil gyökök mennyiségét jelzik (**20. ábra**), a teljes mérési spektrumok a melléklet *M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok* című fejezetében áttekinthetők. A **20. ábra** „A” részén látható, hogy a 400 °C-on kezelt vegyesoxidok esetében kumarin tesztvegyülettel az Ni-ZnO-5-95% minta teljesít a legjobban, ezt követi a Ni-ZnO-0,1-99,9% és Ni-ZnO-1-99% minta. A **20. ábra** felnagyított „B” részén megfigyelhető, hogy az EH-100% tiszta halloysit és NiO-100%, illetve a Ni-ZnO-50-50% minták fotokatalitikus aktivitása a vegyesoxidokhoz képest elhanyagolható. Az alacsonyabb Ni-tartalmú vegyesoxidokkal ugyanakkor jelentős javulás érhető el a NiO-100%-hoz képest, ami sikeres, a kísérleti célkitűzéseket megvalósító szintézisre utalhat.

4.2.6.2 4-Nitrofenol teszt

A kumarin gyökbefogó mellett 4-NF tesztvegyülettel is vizsgáltam a vegyesoxidokat. A 4-NF-lal végzett vizsgálatok esetében aromás tesztvegyület bontása vizsgálható, amely egy adott vegyületre vonatkozó, nem általános eredményt ad. Az optimális vegyesoxid összetételt, tehát ezen vizsgálat alapján határozom meg. Az eredményeket a **21.ábrán** mutatom be.



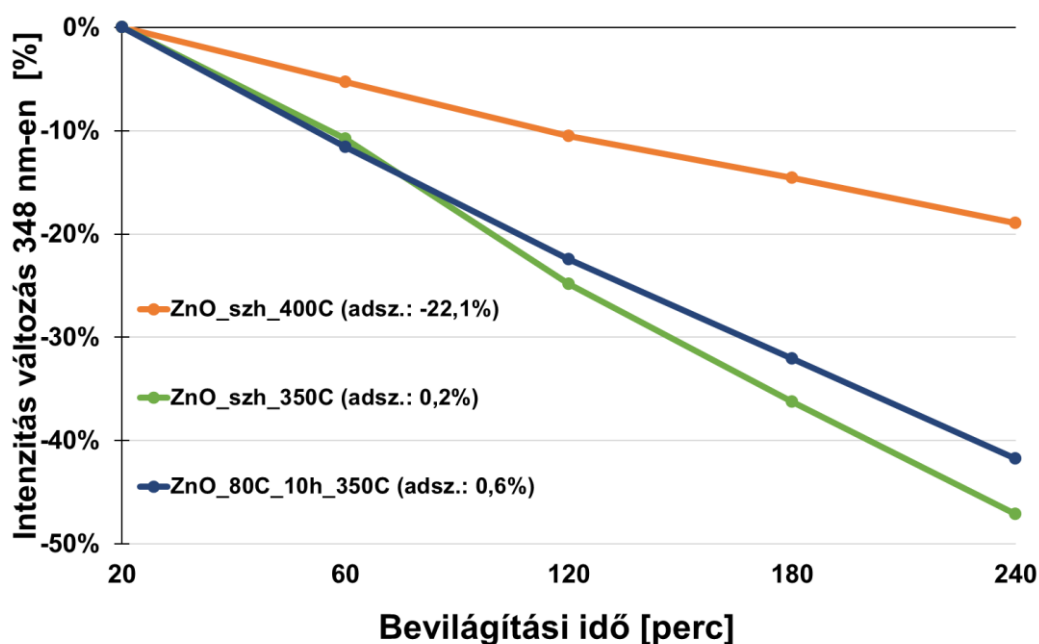
214. ábra: Fotokatalitikus teszt eredményei 4-NF tesztvegyülettel

Az előállított 400 °C-on kezelt vegyesoxidok közül a Ni-ZnO-1-99% és az Ni-ZnO-0,1-99,9% -os minta teljesített a legjobban. Az 1%-nál nagyobb, növekvő nikkeltartalom rontja a 4-NF bontási hatékonyságát, így a 0,1% vagy 1% Ni tartalmú kompozitok várhatóan

kedvezőbben teljesítenek majd egy valós vegyület degradációjában. Az Ni-ZnO-1-99%-hez szükséges 1:99, Ni:Zn arányt preparatív szempontból könnyebb pontosan előállítani, ezért a halloysit kompozitok kialakításához ezt az arányt választottam.

4.2.7 Hőkezelés hőmérsékletének meghatározása a fotokatalitikus tesztek alapján

4.2.7.1 ZnO-100% minták eredményei 4NF tesztvegyülettel

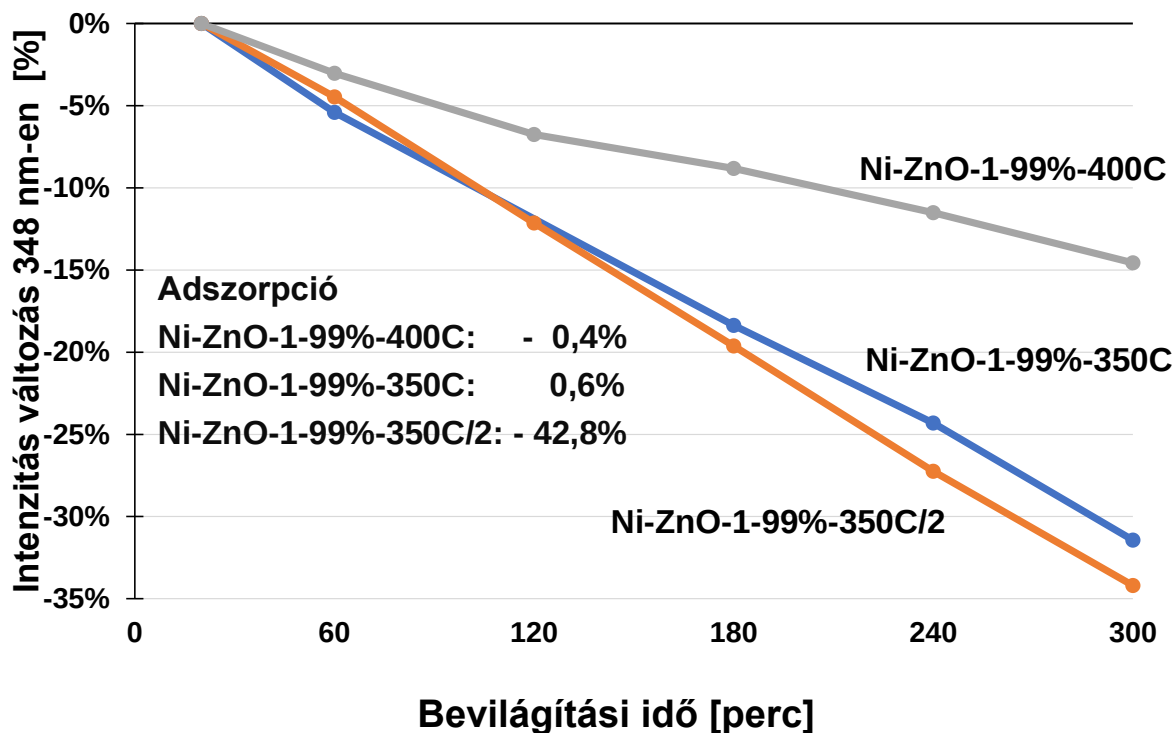


22. ábra: A különböző hőmérsékleteken szárított és kiégetett ZnO-100% minták fotokatalitikus eredményei 4-NF tesztvegyülettel (* a 300 perces eredmények mérési hiba miatt nincsenek feltüntetve az ábrán)

A **22. ábrán** megfigyelhető, hogy a szobahőmérsékleten szárított, 350 °C-on kiégetett minta, teljesít a legjobban, szorosan mellette halad a 80 °C-on szárított, majd 350 °C-on égetett minta. Tekintve, hogy a szobahőmérsékletű kezelés kismértékben jobban teljesít, mint a 80 °C-on kezelt minta, így a szobahőmérsékletű szárítást választottam, mert ezzel nem csak a hatékonyság javítható, de kikerülhető egy kiegészítő lépés és energia is spórolható vele. A 350 °C és a 400 °C-on kiégetett minták esetében egyértelműen látható, hogy a 350 °C-os sarzsok jobban teljesítettek, ebből kiindulva, a kialakított és 4-NF teszt alapján legjobbnak ítélt Ni-ZnO-1-99%-os vegyesoxid mintából is készült egy 350 °C-on kiégetett sarzs, aminek fotokatalitikus eredményeit a **23. ábra** szemlélteti.

4.2.7.2 Ni-ZnO-1-99% minták eredményei 4-NF tesztvegyülettel

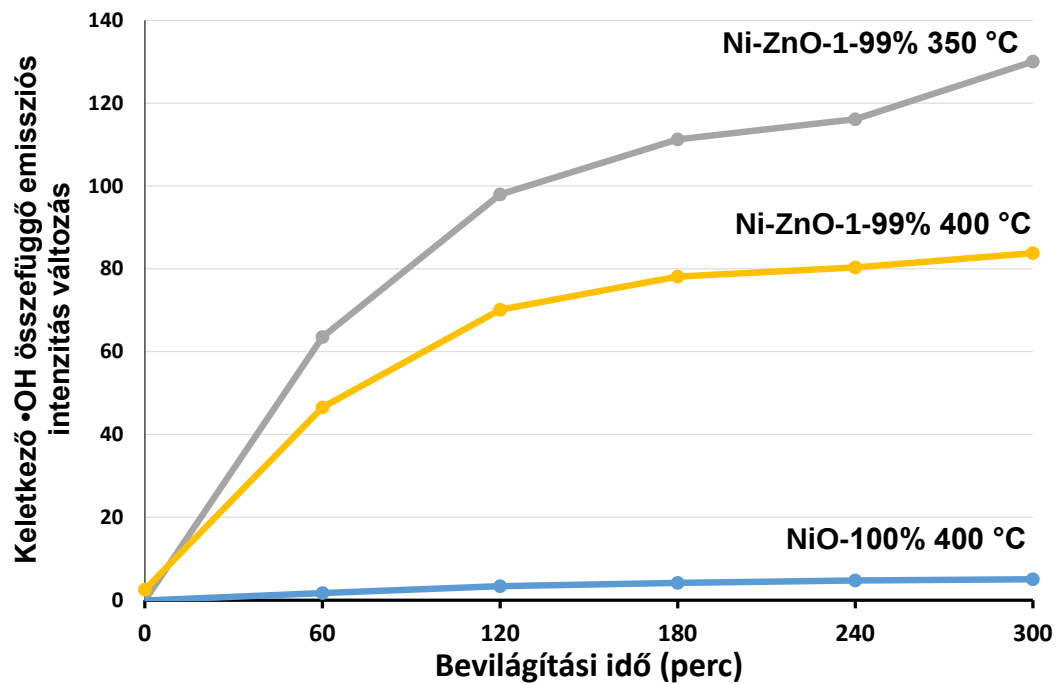
A 2.6 fejezetben megindokoltam, hogy a kaolinit- NiO kompozitok kialakításakor miért 400 °C-os hőkezelést alkalmaztam. A jelenlegi vegyesoxid kialakításához is a korábbiakban meghatározott paramétereket (400 °C, 2h) választottam. A vegyesoxid minták közül a 4-NF tesztek alapján legjobban teljesítő Ni-ZnO-1-99% minta került kiválasztásra, ez alapján a halloysit kompozitokba a nikkel-oxid és cink-oxid aránya fixálásra került. A 100%-os ZnO minta vizsgálata során kiderült, hogy a 400 °C-on hőkezelt minta fotokatalitikus hatékonysága elmarad a 350 °C-on kezelt mintákétól (**22. ábra**) [59]. Ezen megállapítás alapján a hőkezelés hőmérsékletét 400 °C-ról 350 °C-ra módosítottam, amely a 100%-os ZnO esetében látható javulást hozott, ahogy az a **22. ábrán** bemutatásra került. Az eredményt figyelembe véve a Ni-ZnO-1-99% összetételű mintából is előállítottam egy 350 °C-on hőkezelt sarzsot. A különböző hőfokon kiégetett vegyesoxid minták összehasonlítása a **23. ábrán** látható, a teljes spektrumok a melléklet M-6. *4-NF és Kumarin spektrumok* c. fejezetben találhatók. A 350 °C-os hőkezeléssel közel kétszer akkora bontási hatékonyság érhető el. Ezen eredmények alapján tehát a hőkezelési hőmérsékletet a halloysit kompozitok esetében is **350 °C-nak választottam meg**, a 4.2.2 *Ni-Zn(OH)₂* minták termogravimetriás eredményei fejezet is alátámasztja, hogy a Ni-ZnO-1-99% minta esetében az oxid forma kialakulása 350 °C-ig közel teljes mértékben lejátszódik, valamint a 4.3.2 *Termikus analízis* fejezet igazolja azt is, hogy 350 °C-on még nem kezdődik el a halloysit roncsolódása.



23. ábra: Ni-ZnO-1-99% vegyesoxid 4-NF tesztvegyülettel vizsgált fotokatalitikus eredményei különböző hőfokon történő kiégetés után. Megjegyzés: a „/2” jelölés ismételt mérésre utal.

4.2.7.3 Ni-ZnO-1-99% minták eredményei kumarin tesztvegyülettel

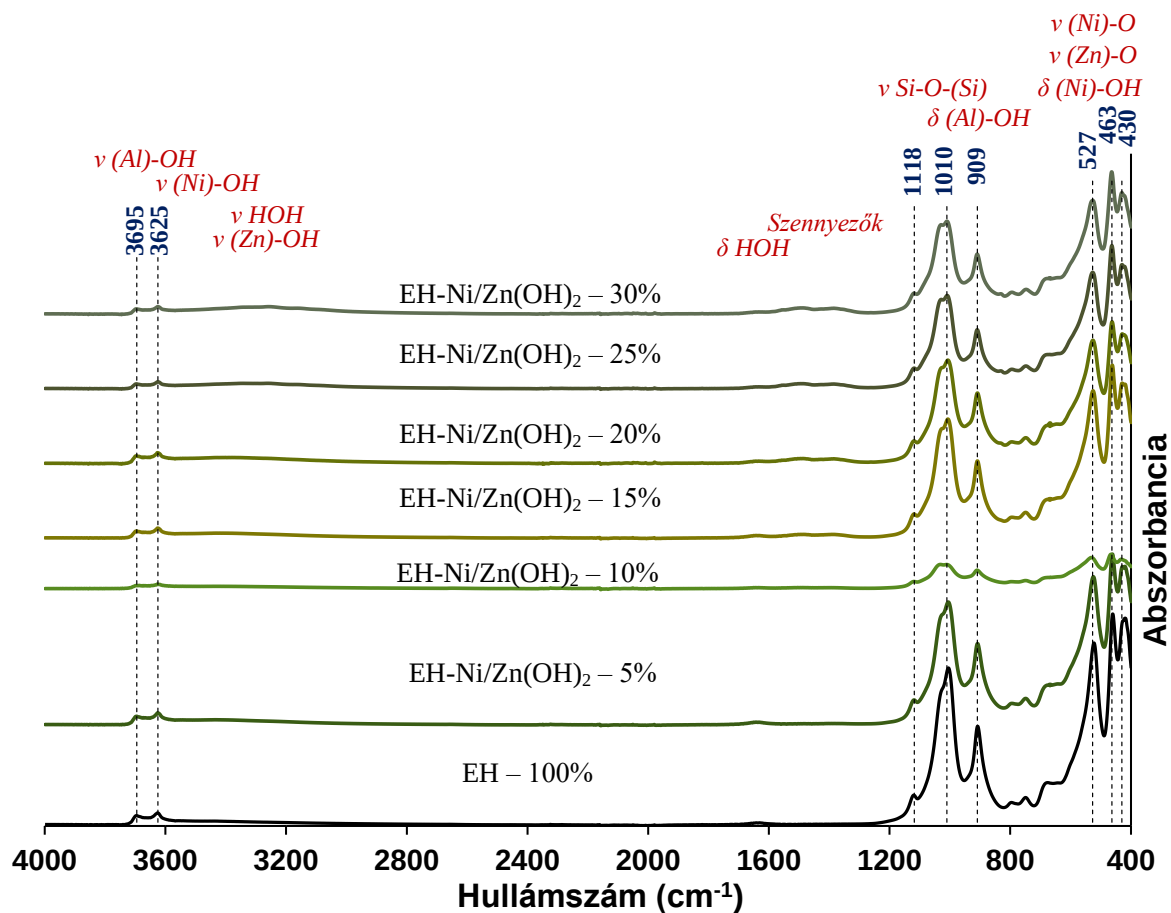
4-NF tesztvegyület mellett kumarin gyökbefogóval is igazolható, hogy a 350 °C-on kiégetett Ni-ZnO-1-99% minta jobban teljesít, mint a 400 °C-os, tehát a fotokatalitikus aktivitás szempontjából a vegyesoxidok 350 °C-on történő hőkezelése az előnyösebb. A •OH képződésben megfigyelt szignifikáns különbségeket a 24. ábra mutatja.



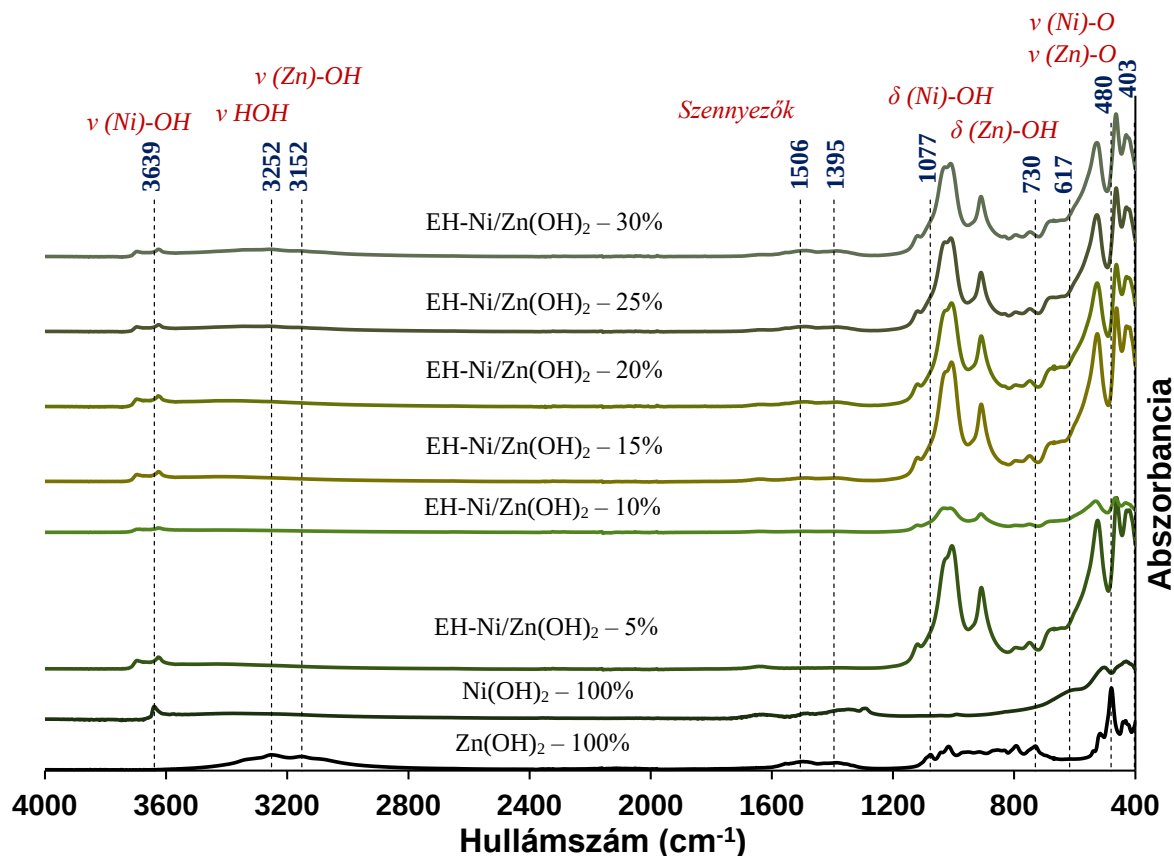
24. ábra: Különböző hőmérsékleten (350 °C, 400 °C) hőkezelt Ni-ZnO-1-99% minta kumarin tesztvegyülettel elért eredményei

4.3 Halloysit-Ni-Zn(OH)₂ kompozitok vizsgálata

4.3.1 Infravörös spektroszkópia



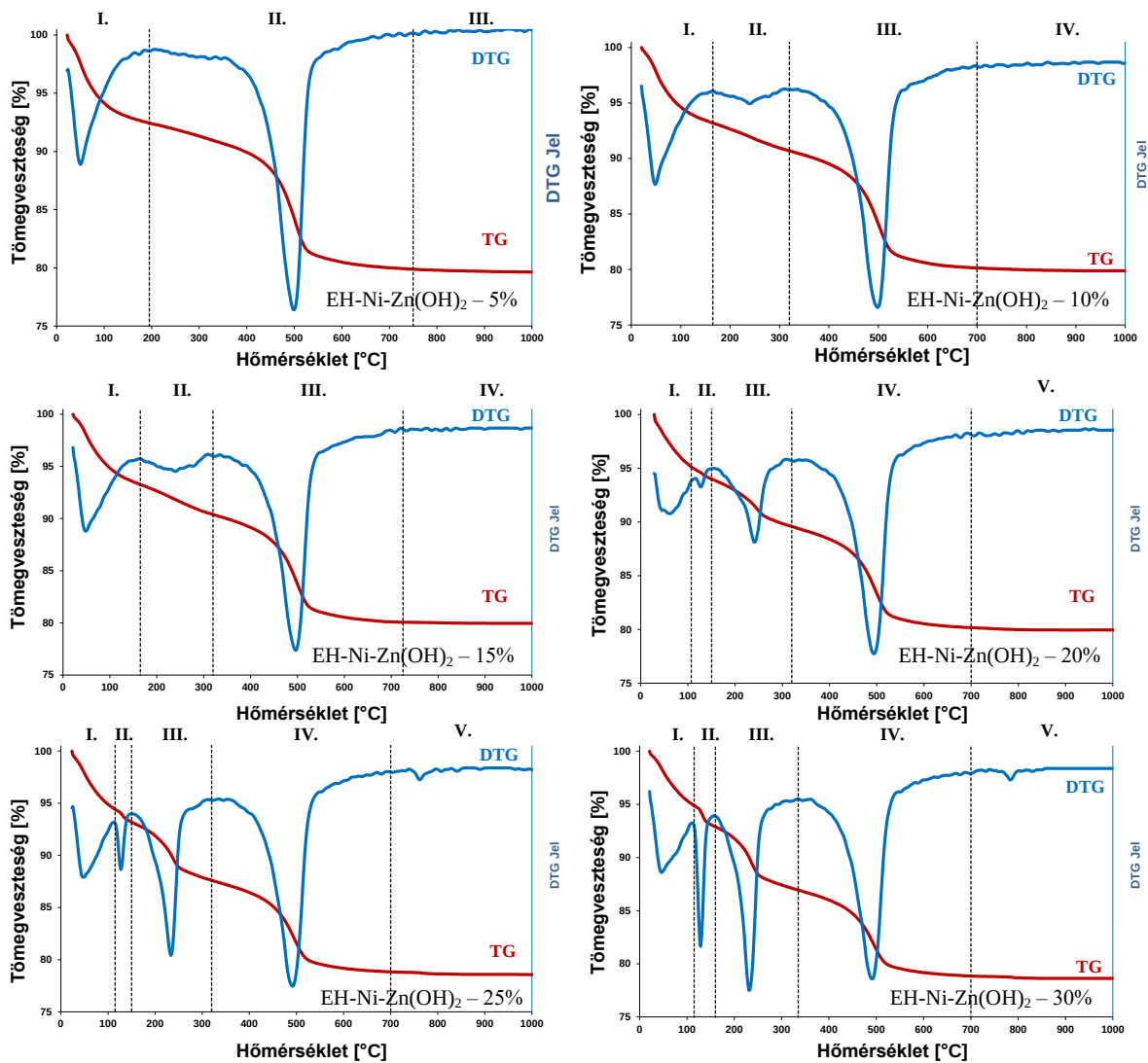
25. ábra: Halloysit -NiZn(OH)₂ kompozitok FTIR spektrumai az EH - 100% mintához viszonyítva



26. ábra: Halloysit – Ni-Zn(OH)₂ kompozitok FTIR spektrumai a Zn(OH)₂-100% és Ni(OH)₂-100% mintákéhoz viszonyítva

A halloysitra jellemző 3695 cm⁻¹ és 3625 cm⁻¹-nél az oktaédres felület belső felületi- és belső hidroxilcsoportok vegyértékrezgései, míg 1118 cm⁻¹ és 1010 cm⁻¹ sávmaximumoknál a tetraédres réteg Si-O vegyértékrezgései láthatók (**25. és 26. ábra**). 909 cm⁻¹-nél az (Al)-OH csoport deformációs rezgése figyelhető meg [13][27][66]. Ezek a rezgések az összes kompozitban megfigyelhetők (lásd: **25. ábra**), a vegyesoxid tartalom növekedésével látható a halloysitra jellemző elnyelési sávok intenzitásának csökkenése. Ehhez hasonlóan megfigyelhető, hogy a 4.2.1 Ni-Zn(OH)₂ minták FTIR eredményei bemutatott Ni(OH)₂ és Zn(OH)₂ rezgései is megjelennek a halloysit-vegyesoxid kompozit mintákban (**26. ábra**).

4.3.2 Termikus analízis



27. ábra: Az EH-Ni-Zn(OH)₂ kompozitok termikus felvételei

4. táblázat: Az EH-kompozitok termikus adatai

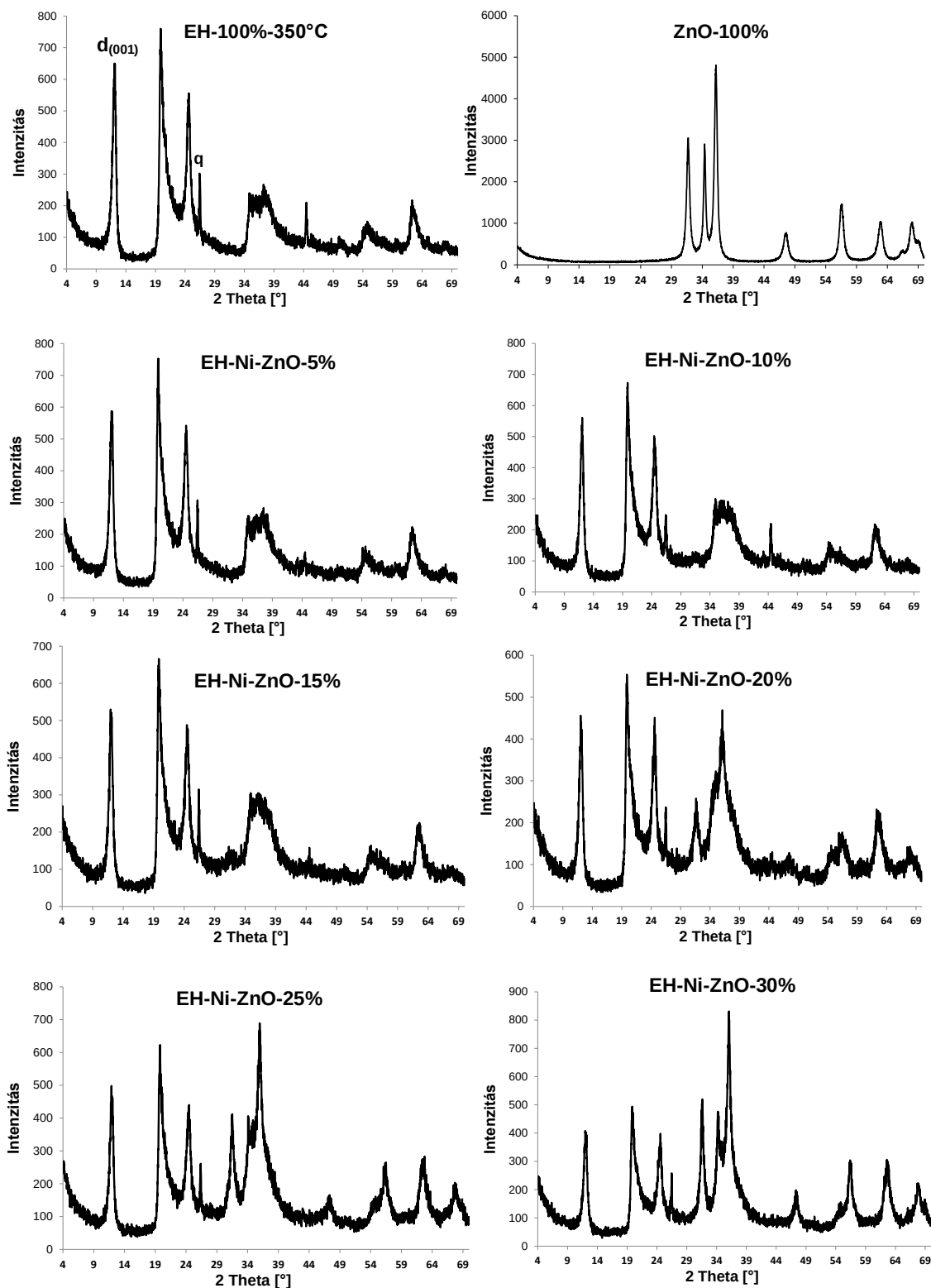
	$T_{\text{kezdeti}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{vég}} (^{\circ}\text{C})$	Tömegvesztés lépésenként (%)	Tömegvesztés lépésenként (mg)
EH- Ni-Zn(OH) ₂ 5%	22	195	7,56	2,248
	195	750	12,56	3,735
	750	1016	0,25	0,074
	Bemért tömeg: 29,736 mg			
	Teljes tömegvesztés: 22,46% (6,7 mg)			
EH- Ni-Zn(OH) ₂ 10%	20	165	6,80	2,026
	165	320	2,51	0,748
	320	700	10,55	3,143
	700	1016	0,27	0,080
	Bemért tömeg: 29,794 mg Teljes tömegvesztés: 20,13% (6,0 mg)			
EH- Ni-Zn(OH) ₂ 15%	21	165	6,74	2,001
	165	320	2,87	0,852
	320	725	10,33	3,067
	725	1015	0,11	0,033
	Bemért tömeg: 29,686 mg Teljes tömegvesztés: 20,05% (6,0 mg)			
EH- Ni-Zn(OH) ₂ 20%	28	107	4,87	1,454
	107	150	1,13	0,337
	150	320	4,41	1,3
	320	700	9,41	2,8
	700	1016	0,21	0,1
	Bemért tömeg: 29,854 mg Teljes tömegvesztés: 20,03% (6,0 mg)			
EH- Ni-Zn(OH) ₂ 25%	23	115	5,58	1,655
	115	150	1,23	0,365
	150	320	5,59	1,7
	320	700	8,77	2,6
	700	1015	0,28	0,1
	Bemért tömeg: 29,656 mg Teljes tömegvesztés: 21,45% (6,4 mg)			
EH- Ni-Zn(OH) ₂ 30%	21	115	5,11	1,517
	115	160	2,00	0,594
	160	335	5,96	1,8
	335	700	8,08	2,4
	700	1015	0,24	0,1
	Bemért tömeg: 29,696 mg Teljes tömegvesztés: 21,39% (6,4 mg)			

Az EH-Ni-Zn(OH)₂ kompozitok termikus felvételei III.-V. szakaszra oszthatók, a nikkel tartalom függvényében. Az első lépcsőben a tapadóvíz távozik a minták felületéről. A

következő szakaszban/szakaszokban kezdődik a vegyesoxid kialakulása. Az EH-Ni-Zn(OH)₂-5% minta esetében a vegyesoxid tartalom annyira alacsony, hogy külön tömegvesztésként meg sem jelenik az oxidforma kialakulása. Az EH-Ni-Zn(OH)₂-10%-os mintától már a Ni-ZnO tömegvesztési lépcsője elkülönül a II. szakaszban, majd két szakaszra oszthatóvá válik 20%-os vegyesoxid tartalom felett (II.-III. szakasz), a tömegvesztés a kompozit vegyesoxid tartalmának növekedésével együtt nő. Az utolsó előtti szakaszban kb. 320-700 °C között történik a halloysit termikus dehidroxilációja. A termikus eredmények alapján elmondható, hogy 350 °C alatt a vegyesoxid kialakul, illetve az EH-100% minta termikus vizsgálati eredménye (melléklet **M-4.1. ábra**), is alátámasztja, hogy a halloysit termikus dehidroxilációja 350 °C-on még nem kezdődik el, így a halloysit roncsolása nélkül állítható elő a kívánt kompozit [27][13]. Az eredmények alapján véglegesíthető, hogy a halloysit-Ni-ZnO kompozit fotokatalizátorok kialakításához a megválasztott **350 °C (2h) hőkezelés alkalmazható.**

4.4 Halloysit-Ni-ZnO kompozitok vizsgálata

4.4.1 Röntgendiffrakció

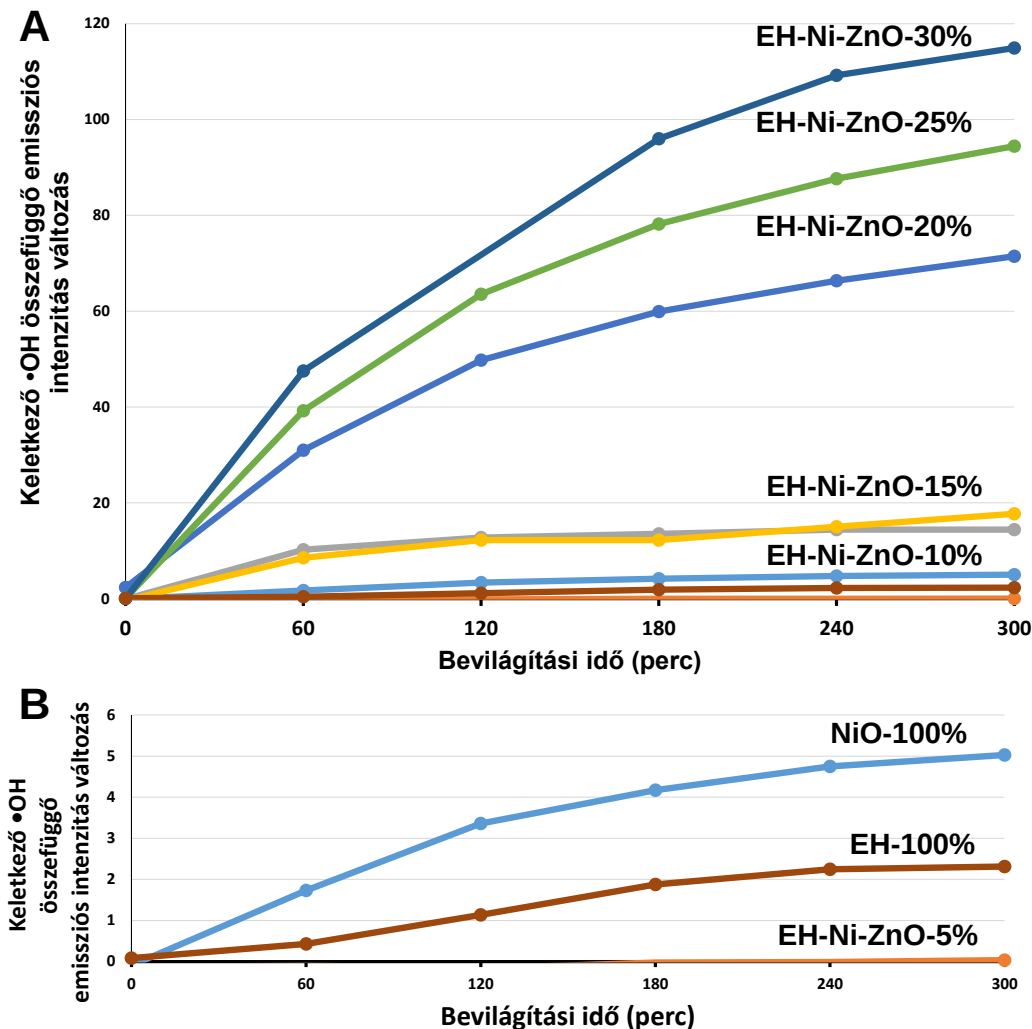


28. ábra: A halloysit Ni-ZnO kompozitok röntgen felvétele az EH-100% és ZnO-100% mintákhoz képest

Az EH-100% minta XRD felvételén a halloysitot a 350°C hőkezelést követően a 12,15° 2 θ -nál megjelenő $d_{(001)}$ -es reflexiójával azonosítottam (**28. ábra**), ahol a bázislap távolság 7,3 Å, tehát a szerkezete a hőkezelés hatására majdnem teljes mértékben dehidratálódott. A halloysit mellett megjelenő kvarc (**28. ábra/q**) szennyezés jelenlétét a 26,6° 2 θ -nál látható 100%-os relatív intenzitású analitikai reflexió indikálja. Az azonosítás a teljes diffraktogramm illesztésével a 00-029-1487 (halloysit 7Å) és 00-033-1161 (kvarc) PDF kártyák felhasználásával történt, amit itt nem mutatok be külön. A felvételeken látható, hogy a EH-100%-350°C, tehát a tiszta 350 °C-on hőkezelt halloysit minta esetében detektálható reflexiók [27][13], az összes kompozit felvételén megjelennek, A vegyesoxid tartalom jelenlétének megfigyeléséhez jelen esetben csak a cink-oxid reflexióit használtam, mert a nikkel csak nagyon kis százalékban volt jelen (Ni:Zn, 1:99). A vegyesoxid tartalom növekedésével a cink-oxid esetében megfigyelt reflexiók egyre dominánsabbak, tehát jól igazolják a vegyesoxid egyre növekvő arányát a halloysit kompozitban.

4.5 Fotokatalitikus aktivitás vizsgálata

4.5.1 Kumarin gyökbefogó teszt

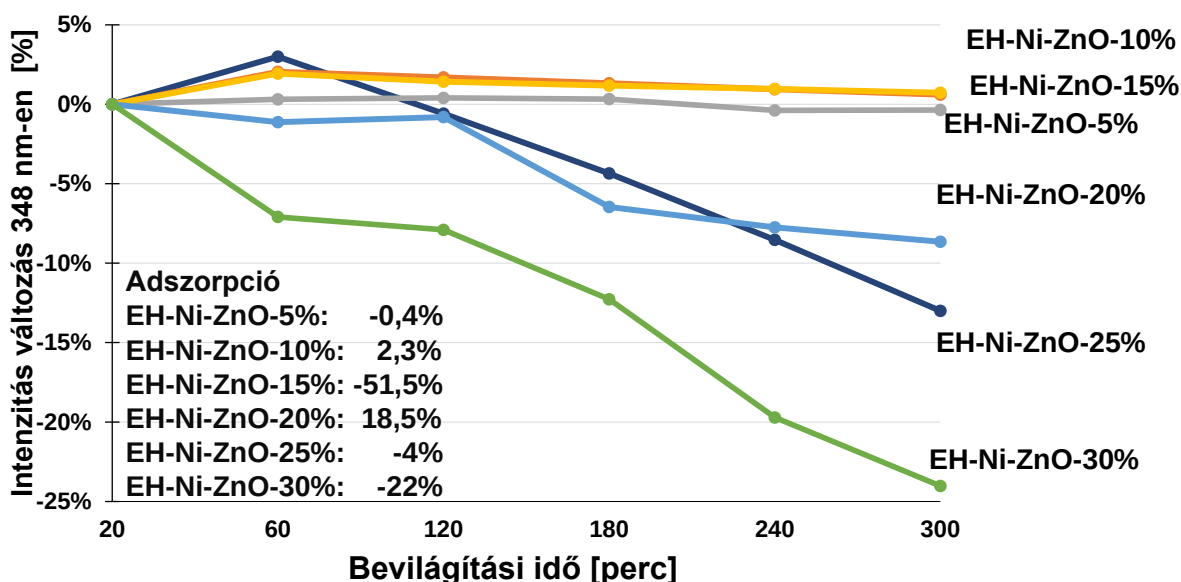


29. ábra: Kumarin gyökbefogóval vizsgált EH-Ni-ZnO különböző arányú kompozitok eredményei **A:** Az összes kompozit egy diagramon, **B:** 0-6-ig nagyítva

A 29. ábrán látható, hogy kompozitok aktivitása a vegyesoxid tartalommal párhuzamosan növekszik, tehát a legjobban teljesítő a 30% Ni-ZnO vegyesoxid tartalmú, kiemelendő, hogy ez az eredmény nagyságrendileg megközelíti a halloysit nélküli 1-99% Ni-ZnO vegyesoxidot, ami ígéretes eredmény, mert a halloysit agyagásvány elérhető, olcsó széleskörben használt alapanyag, így a drágább, nehezebben hozzáférhető fémekből kevesebbet kell használni, ugyanahhoz a hatékonysághoz. A méréshez tartozó teljes spektrumok megtekinthetők a melléklet M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok című fejezetében.

4.5.1 4-Nitrofenol teszt

A fotokatalitikus aktivitás vizsgálata folyadék fázisban történt, 4-NF tesztvegyülettel. Céлом meghatározni a 4-NF tesztvegyület lebontásának hatékonyságát a vegyesoxid katalizátor jelenlétében. Az eredményeket a **30. ábrán** mutatom be, a hozzájuk tartozó spektrumok pedig a melléklet M-6. *4-NF és Kumarin spektrumok* című fejezetében találhatók.



30. ábra: Az EH-Ni-ZnO különböző összetételű kompozitok eredményei 4-NF tesztvegyülettel

Az **30. ábrán** látott eredményekből látható, hogy a legjobban az EH-Ni-ZnO-30% minta teljesített, kiugróan jobb eredményekkel, mint a többi esetben, összhangban a kumarin gyökbefogó vegyülettel végzett tesztek eredményeivel. A jó eredmény ellenére az eltávolítás hatásfoka a legjobban teljesítő minta esetében is csak 25% körüli. Ugyanakkor az is látható, hogy az előzőekben elvégzett 4-NF tesztvegyülettel kapott eredményekkel a kumarin teszt is összhangban van. Összegezve elmondható, hogy az EH-Ni-ZnO-30%-os minta az optimális a kompozitok közül.

5 Összefoglalás

Dolgozatomban bemutattam a NiO és NiO/ZnO tartalmú halloysit alapú agyagásvány kompozitok előállítására területén végzett munkámat. A TDK munkám célkitűzéseit teljesítettem, a NiO és kompozitjai fotoaktivitását ZnO vegyesoxid képzéssel és halloysit hordozó alkalmazásával jelentősen tudtam javítani.

A laboratóriumi munka során sikeresen előállítottam a Ni-Zn(OH)₂ prekuzort, aminek előállítási körülményeit vizsgálva megállapítottam, hogy a megfelelő szerkezet kialakításához elegendő a szobahőmérsékletű szintézis, nincs szükség 80 °C-os szárításra. A közti termékből hőkezeléssel előállítottam Ni-ZnO vegyesoxidot, a mintákat nagyműszeres analitikai eljárások (FTIR, XRD, porozitásvizsgálat) segítségével minősítettem, a hőkezelési hőmérsékleteket és a fotokatalitikus aktivitást pedig termikus felvételek (TG, DTG), valamint folyadékfázisú 4-nitrofenol tesztvegyület és kumarin gyökbefogó teszt alapján $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$ -es UV besugárzás mellett állapítottam meg. A vegyesoxidok összetételét vizsgálva megállapítottam, hogy már nagyon kis mennyiségű Ni jelentősen javítja azok porozitását és fotokatalitikus aktivitását. A kezdeti 400 °C-os szintézis hőmérsékletet 350°C-ra módosítottam, így jelentős javulást értem el a keletkező •OH gyökök és a 4-nitrofenol tesztvegyület degradációjában. A 4-nitrofenol tesztvegyülettel végzett kísérletek alapján az 1% NiO – 99% ZnO összetételű vegyesoxidot találtam optimálisnak.

Az eredményeim alapján a halloysit-Ni/ZnO vegyesoxid minták szintézisét 350°C-on, 1%-os Ni tartalmú kompozittal végeztem és állítottam elő 0-30 m/m% Ni-ZnO tartalmú kompozitokat. Megállapítottam, hogy a tiszta halloysit és NiO mintához képest jelentős javulás érhető el a fotokatalitikus aktivitásban, amely a vegyesoxid tartalommal arányosan nő. A jövőben célszerű vizsgálni a kompozitok stabilitását és újrahasználatosságát, valamint napfény általi gerjeszthetőségét is.

Eredményeim alapján a halloysit alapú Ni-ZnO vegyesoxid kompozitok sikeresen alkalmazhatók folyadékfázisú, aromás gyűrűt és nitrocsoportot tartalmazó szerves szennyezők bontásában, így potenciálisan alkalmazhatók lehetnek környezeti szennyezők eltávolításában.

Irodalomjegyzék

- [1] T. Horváth, Talajok nyomelem és ásványos összetételének vizsgálata röntgenanalitikai módszerekkel Doktori (PhD) Értekezés. Veszprémi Egyetem., Veszprémi Egyetem, 2005.
- [2] J. Kovács, Az ásványok rendszerezése (ásványrendszertan), (n.d.) Vol. 3 Ásványtani alapismeretek. <http://tamop412a.ttk.pte.hu/files/kornyezettan9/www/out/html-chunks/ch03s02.html>.
- [3] Ásványtani alapismeretek, (n.d.). <https://tudasbazis.sulinet.hu/hu/termesztudomanyok/foldrajz/termeszetfoldrajz/asvanytan/asvanytani-alapismeretek>.
- [4] P. Stefanovits, G. Filep, G. Füleky, Talajtan, 1999. https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011_0001_521_Talajtan/ch02s02.html.
- [5] S. Szakáll, Ásvány- és közettan alapjai, n.d. https://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/0033_SCORM_MFFAT6101/adatok.html.
- [6] B. Zsirka, Kaolinit-csoportba tartozó agyagásványok nanostruktúráinak előállítás, szerkezeti és felületi jellemzésük = Synthesis, structural and surface characterization of clay nanostructures belonging to the kaolin group minerals. Doktori (PhD) Értekezés, Pannon Egyetem, 2017. <https://doi.org/10.18136/PE.2017.669>.
- [7] Soil Mineralogy - Clay Mineralogy, (n.d.). <https://www.elementaryengineeringlibrary.com/civil-engineering/soil-mechanics/soil-mineralogy-clay-mineralogy>.
- [8] V. Veronika, Módosított felületű kaolinit agyagásványok komplex analitikai vizsgálata Doktori (PhD) értekezés. Pannon Egyetem, 1 (2008) 8–12, 23–24.
- [9] F.Bergaya, B.K.G. Theng, G.Lagaly, Handbook of Clay Science, Elsevier Ltd., 2006.
- [10] J.M. Adams, R.W. McCabe, Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts, in: 2006: pp. 541–581. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01017-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01017-2).
- [11] P. Szabó, B. Zsirka, D. Fertig, E. Horváth, T. Csizmadia, J. Kristóf, degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the, Catal. Today. (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.051>.
- [12] M. Massaro, R. Noto, S. Riela, Past, Present and Future Perspectives on Halloysite Clay Minerals, Molecules. 25 (2020) 4863. <https://doi.org/10.3390/molecules25204863>.
- [13] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals — a review, Clay Miner. 40 (2005) 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- [14] A.J. Haider, R. Al- Anbari, H.M. Sami, M.J. Haider, Enhance Preparation and Characterization of Nickel-Oxide as Self-Cleaning Surfaces, Energy Procedia. 157 (2019) 1328–1342. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.298>.
- [15] D.M. Horner, D.K. Toerien, D. René, 7.4 Mechanism of reaction and catalysis, (n.d.). <https://www.siyavula.com/read/science/grade-12/rate-and-extent-of-reaction/07-rate-and-extent-of-reaction-04#:~:text=A catalyst lowers the activation,energy than the activation energy>.
- [16] G. Yang, Q. Liu, Y. Fu, H. Ma, C. Ma, X. Dong, X. Zhang, X. Zhang, Improved photocatalytic reactivity of ZnO photocatalysts decorated with Ni and their magnetic recoverability, J. Mater. Res. 30 (2015) 1902–1913. <https://doi.org/10.1557/JMR.2015.115>.
- [17] H. Czili, A. Horváth, Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles, Appl. Catal. B Environ. 81 (2008) 295–302. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2008.01.001>.
- [18] S. Laursen, S. Poudyal, Chapter 8 - Photo- and Electro-Catalysis: CO₂ Mitigation Technologies, Elsevier B.V., 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63259-3.00008-2>.

- [19] M.O. Ansari, R. Kumar, S.P. Ansari, M.S.A. Hassan, A.A. Barakat, M.A. El-Fetough, Nanocarbon and its Composites, 1-Nanocarbon aerogel composites, Woodhead Publishing, 2019.
- [20] M. Rahman, Concepts of semiconductor photocatalysis -Introductory Chapter: Fundamentals of Semiconductor Photocatalysis. Concepts of Semiconductor Photocatalysis, 2019.
- [21] K. Mogyorósi, Titán-dioxid nanorészecskék és titán-dioxid/rétegszilikát adszorbens - fotokatalizátor rendszerek előállítása és minősítése. Doktori (PhD) Értekezés. Szegedi Tudományegyetem., (2003).
- [22] D. Papoulis, Halloysite based nanocomposites and photocatalysis : A Review, Appl. Clay Sci. 168 (2019) 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.009>.
- [23] D. Jiang, Z. Liu, L. Fu, H. Jing, H. Yang, Efficient Nanoclay-Based Composite Photocatalyst : The Role of Nanoclay in Photogenerated Charge Separation, J. Phys. Chem. 122 (2018) 25900–25908. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08663>.
- [24] J. Liu, G. Zhang, Recent advances in synthesis and applications of clay-based photocatalysts: a review, Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 8178–8192. <https://doi.org/10.1039/C3CP54146K>.
- [25] R. Vinoth, P. Karthik, K. Devan, B. Neppolian, M. Ashokkumar, TiO₂–NiO p–n nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity under diffused sunlight, Ultrason. Sonochem. 35 (2017) 655–663. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.005>.
- [26] K. Mamulová Kutlaková, J. Tokarsky, P. Peikertová, Environmental Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite / ZnO with high photocatalytic activity, Appl. Catal. 162 (2015) 392–400. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.018>.
- [27] B. Zsirka, V. Vágölgyi, K. Györfi, E. Horváth, R.K. Szilágyi, E. Szabó-Bárdos, S. Balogh, J. Kristóf, Compositional , structural , and surface characterization of heat-treated halloysite samples : Influence of surface treatment on photochemical activity, Appl. Clay Sci. 212 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106222>.
- [28] C. Li, N. Zhu, S. Yang, X. He, S. Zheng, Z. Sun, D.D. Dionysiou, A review of clay based photocatalysts : Role of phyllosilicate mineral in interfacial assembly , microstructure control and performance regulation, Chemosphere. 273 (2021) 129723. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129723>.
- [29] B. Sun, F. Khan, G. Süß-Fink, B. Therrien, Metal Catalysts Intercalated in Smectite Clays, in: Encapsulated Catal., Elsevier, 2017: pp. 387–441. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803836-9.00012-2>.
- [30] A. Jain, B.K. Banik, Clay-mediated synthesis of biologically active molecules: Green and sustainable approaches, in: Green Approaches Med. Chem. Sustain. Drug Des., Elsevier, 2020: pp. 95–142. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817592-7.00005-8>.
- [31] Nikkel(II)-oxid, (2017). http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0926&p_version=1&p_lang=hu.
- [32] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 14805, Nickel oxide, (2021). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nickel-oxide>.
- [33] C. Diao, C. Huang, C. Yang, C. Wu, Morphological , Optical , and Electrical Properties of p-Type Nickel Oxide Thin Films by Nonvacuum Deposition, (2020).
- [34] J. Wang, P. Yang, X. Wei, Z. Zhou, Preparation of NiO two-dimensional grainy films and their high-performance gas sensors for ammonia detection, Nanoscale Res. Lett. 10 (2015) 119. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0807-5>.
- [35] D. Lan, F. Pang, J. Ge, Enhanced Charge Separation in NiO and Pd Co-Modified TiO₂ Photocatalysts for Efficient and Selective Photoreduction of CO₂, ACS Appl. Energy Mater. 4 (2021) 6324–6332. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01144>.
- [36] Toshiba Electronic Devices & Storage Corporation, What is a wide-band-gap semiconductor?, (n.d.). https://toshiba.semicon-storage.com/ap-en/semiconductor/knowledge/faq/diode_sic-sbd/sic-sbd001.html.

- [37] P. Ghosh, S. Senthilarasu, T. Nixon, S. Krishnamurthy, Influence of Nanostructures in Perovskite Solar Cells, in: Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng., Elsevier, 2016: pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04062-5>.
- [38] M.G. Ortiz, A. Visintin, S.G. Real, Synthesis and electrochemical properties of nickel oxide as anodes for lithium-ion batteries, J. Electroanal. Chem. (2020) 114875. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114875>.
- [39] A. Top, H. Çetinkaya, Zinc oxide and zinc hydroxide formation via aqueous precipitation: Effect of the preparation route and lysozyme addition, Mater. Chem. Phys. 167 (2015) 77–87. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.10.013>.
- [40] K.M. Lee, C.W. Lai, K.S. Ngai, J.C. Juan, Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review, Water Res. 88 (2016) 428–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.
- [41] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, Materials (Basel). 7 (2014) 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [42] E. Tóth, Kaolinit-NiO kompozitok előállítása és szerkezetvizsgálata - Szakdolgozat, 2021.
- [43] E. Tóth, Kaolinit-NiO nanokompozitok előállítása és szerkezetvizsgálata, 2022.
- [44] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. Macdougall, D.J. Lockwood, Nickel hydroxides and related materials : a review of their structures , synthesis and properties Author for correspondence :, (2015).
- [45] J. Mu, D.D. Perlmuter, Thermal decomposition of metal nitrates and their hydrates, Thermochim. Acta. 56 (1982) 253–260. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(82\)87033-0](https://doi.org/10.1016/0040-6031(82)87033-0).
- [46] B. Małecka, A. Łącz, E. Drożdż, A. Małecki, Thermal decomposition of d-metal nitrates supported on alumina, J. Therm. Anal. Calorim. 119 (2015) 1053–1061. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4262-9>.
- [47] C.S. Carney, R.E. Chinn, Ö.N. Doğan, M.C. Gao, Isothermal decomposition kinetics of nickel (II) hydroxide powder, J. Alloys Compd. 644 (2015) 968–974. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.256>.
- [48] D. Wang, R. Xu, X. Wang, Y. Li, NiO nanorings and their unexpected catalytic property for CO oxidation, Nanotechnology. 17 (2006) 979–983. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/023>.
- [49] M. Izadifar, P. Thissen, A. Steudel, R. Kleeberg, S. Kaufhold, J. Kaltenbach, R. Schuhmann, F. Dehn, K. Emmerich, COMPREHENSIVE EXAMINATION OF DEHYDROXYLATION OF KAOLINITE, DISORDERED KAOLINITE, AND DICKITE: EXPERIMENTAL STUDIES AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY, Clays Clay Miner. 68 (2020) 319–333. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00082-w>.
- [50] M. Subash, M. Chandrasekar, C. Inmozhi, G. Gobi, M.E.R. Saravanan, R. Uthrakumar, Synthesis, structural and magnetic properties of pure and Li²⁺ doped NiO nanomaterial, Mater. Today Proc. (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.338>.
- [51] M. Hojamberdiev, R. Vargas, V.S. Bhati, D. Torres, Z.C. Kadirova, M. Kumar, Unraveling the photoelectrochemical behavior of Ni-modified ZnO and TiO₂ thin films fabricated by RF magnetron sputtering, J. Electroanal. Chem. 882 (2021) 115009. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2021.115009>.
- [52] A. Bahadur, S. Iqbal, H.O. Alsaab, N.S. Awwad, H.A. Ibrahim, Designing a novel visible-light-driven heterostructure Ni–ZnO/S-g-C₃N₄ photocatalyst for coloured pollutant degradation, RSC Adv. 11 (2021) 36518–36527. <https://doi.org/10.1039/D0RA09390D>.
- [53] C. Li, S. Liu, Preparation and Characterization of Ni(OH)₂ and NiO Mesoporous Nanosheets, J. Nanomater. 2012 (2012) 1–6. <https://doi.org/10.1155/2012/648012>.
- [54] A. Serrà, R. Artal, M. Pozo, J. Garcia-Amorós, E. Gómez, Simple environmentally-friendly reduction of 4-nitrophenol, Catalysts. 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/CATAL10040458>.
- [55] E. Szabó-Bárdos, H. Czili, A. Horváth, Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver

- deposition on a TiO₂ surface, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 154 (2003) 195–201. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00330-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00330-1).
- [56] M. Origlieri, RRuff Info - Zincite, (n.d.). <https://rruff.info/zincit/display=default/R050419>.
- [57] D.G. Kihara K, Zincite, (n.d.). http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/xtal_data/DIFfiles/06025.txt.
- [58] S. Dutta, S. Chattopadhyay, A. Sarkar, M. Chakrabarti, D. Sanyal, D. Jana, Role of defects in tailoring structural, electrical and optical properties of ZnO, *Prog. Mater. Sci.* 54 (2009) 89–136. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.07.002>.
- [59] B. Zsirka, V. Vágvölgyi, E. Horváth, T. Juzsakova, O. Fónagy, E. Szabó-Bárdos, J. Kristóf, Halloysite-Zinc Oxide Nanocomposites as Potential Photocatalysts, *Minerals*. 12 (2022) 476. <https://doi.org/10.3390/min12040476>.
- [60] D.S. Hall, D.J. Lockwood, S. Poirier, C. Bock, B.R. MacDougall, Raman and Infrared Spectroscopy of α and β Phases of Thin Nickel Hydroxide Films Electrochemically Formed on Nickel, *J. Phys. Chem. A*. 116 (2012) 6771–6784. <https://doi.org/10.1021/jp303546r>.
- [61] M.M. Kashani Motlagh, A.A. Youzbashi, F. Hashemzadeh, L. Sabaghzadeh, Structural properties of nickel hydroxide/oxyhydroxide and oxide nanoparticles obtained by microwave-assisted oxidation technique, *Powder Technol.* 237 (2013) 562–568. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.12.047>.
- [62] M. Hassanpour, H. Safardoust-Hojaghan, M. Salavati-Niasari, Rapid and eco-friendly synthesis of NiO/ZnO nanocomposite and its application in decolorization of dye, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 10830–10837. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6860-3>.
- [63] T.S. Horányi, The thermal stability of the β -Ni(OH)₂- β -NiOOH system, *Thermochim. Acta*. 137 (1989) 247–253. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87217-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87217-X).
- [64] D.S. Hall, D.J. Lockwood, C. Bock, B.R. MacDougall, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 471 (2015) 20140792. <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>.
- [65] A.K. Azfar, M.F. Kasim, I.M. Lokman, H.A. Rafaie, M.S. Mastuli, Comparative study on photocatalytic activity of transition metals (Ag and Ni)doped ZnO nanomaterials synthesized via sol–gel method, *R. Soc. Open Sci.* 7 (2020). <https://doi.org/10.1098/rsos.191590>.
- [66] B. Zsirka, V. Vágvölgyi, K. Györfi, E. Horváth, R.K. Szilágyi, E. Szabó-Bárdos, S. Balogh, J. Kristóf, Compositional, structural, and surface characterization of heat-treated halloysite samples: Influence of surface treatment on photochemical activity, *Appl. Clay Sci.* 212 (2021). <https://doi.org/10.1016/J.CLAY.2021.106222>.

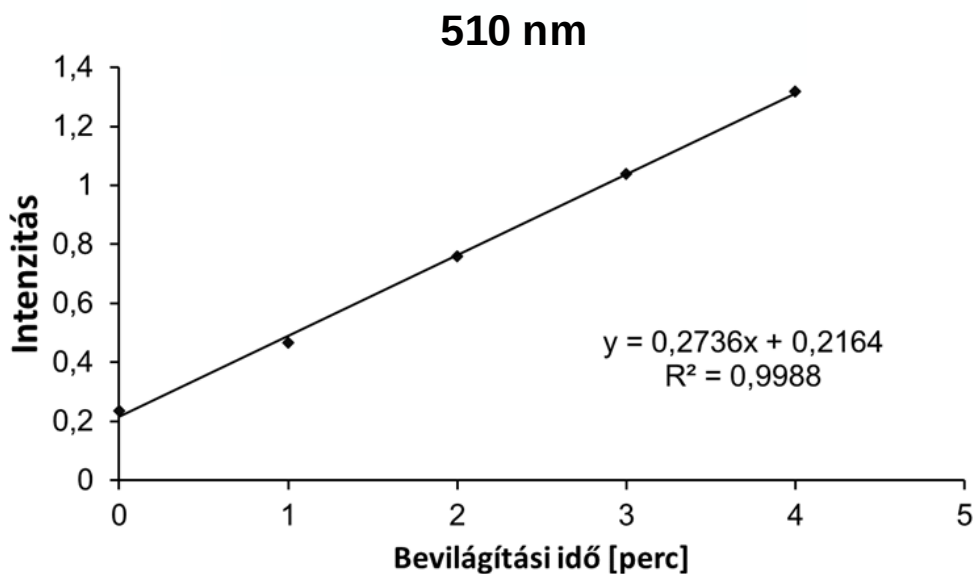
Melléklet

M-1. EH-Ni-ZnO kompozitok összetétele

M-1.1.táblázat: EH-Ni₂O₃ kompozitok szintéziséhez szükséges anyagmennyiségek, illetve kialakított elméleti mennyiségek

<i>Név</i>	<i>Agyagásvány [mg]</i>	<i>Ni-ZnO 1-99% [mg]</i>	<i>NiZnO m/m%</i>	<i>Elméleti tömeg [mg]</i>	<i>NiO [mg] tartalom</i>	<i>NiO, Ni [mmol] tartalom</i>	<i>Ni(NO₃)₂ [ml] (0,1 M-os oldat)</i>	<i>ZnO [mg] tartalom</i>	<i>ZnO Zn [mmol]</i>	<i>Zn(NO₃)₂ 0,1 M [ml]</i>	<i>NaOH 0,2 M [ml]</i>
100%_EH	0,00	0,00									0,00
EH_5%_Ni _ZnO_1-99	26,32	5,00	526,32	0,26	0,00	0,04	25,00	0,31	3,07	3,11	26,32
EH_10%_ Ni_ZnO_1-99	55,56	10,00	555,56	0,56	0,01	0,07	52,78	0,65	6,49	6,56	55,56
EH_15%_ Ni_ZnO_1-99	88,24	15,00	588,24	0,88	0,01	0,12	83,82	1,03	10,30	10,42	88,24
EH_20%_ Ni_ZnO_1-99	125,00	20,00	625,00	1,25	0,02	0,17	118,75	1,46	14,59	14,76	125,00
EH_25%_ Ni_ZnO_1-99	166,67	25,00	666,67	1,67	0,02	0,22	158,33	1,95	19,46	19,68	166,67
EH_30%_ Ni_ZnO_1-99	214,29	30,00	714,29	2,14	0,03	0,29	203,57	2,50	25,01	25,30	214,29

M-2. Aktinometria



M-2.1. ábra: Aktinometrázás eredménye

Számolás menete

Adatok:

Trioxalátó-ferrát(III) oldat térfogata : 0,0005 dm³

Karakterisztikus maximum: 510 nm

Moláris fényelnyelési együttható (ε): 11000 1/M*cm

Fényúthossz (l): 1cm

Kvantumhasznosítási tényező 366 nm-en (ΦFe(II)): 1,21

2 cm³ mintát 25 cm³-re : 12,5

$$m_{fen} = \frac{m}{\varepsilon l}$$

$$\Phi_{Fe(II)} = \frac{(d[Fe(II)]/dt)}{I_a}$$

Eredmények:

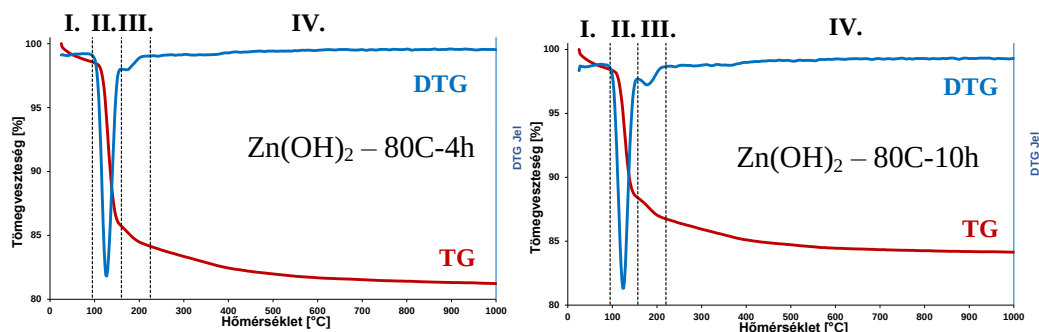
Meredekség (m)= 0,2736 16 min

m_{fen}= 2,48 * 10⁻⁵ mol/dm³ min

d[Fe²⁺]/dt= 0,000310909 mol/dm³min

Fényintenzitás (I_a)=2,57*10⁻⁴ mol foton/dm³min = 4,28 * 10⁻⁶ mol foton/dm³s

M-3. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ -100% minták termikus vizsgálata

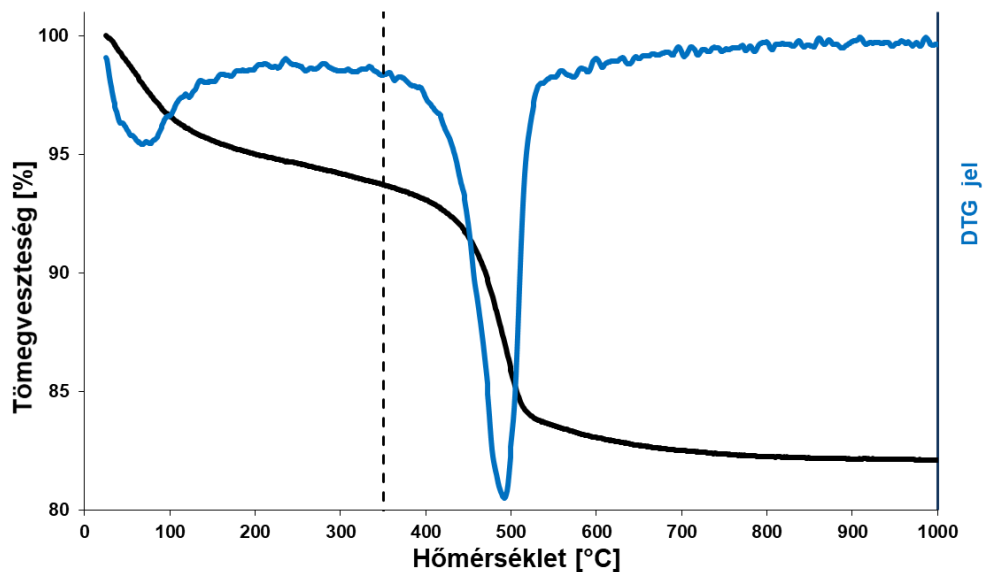


M-3.1.ábra: Különböző ideig 80 °C-on szárított $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - 100% minták termikus felvétele

M-3.1. táblázat: Elterő hőmérsékleten szárított $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – 100% minták termikus adatai

	$T_{\text{kezdeti}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{vég}} (^{\circ}\text{C})$	Tömegvesztés lépésenként (%)	Tömegvesztés lépésenként (mg)
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -szh	26	61	2,37	0,700
	61	110	1,88	0,555
	110	165	10,92	3,2
	165	250	6,78	2,0
	250	1016	2,26	0,7
	Bemért tömeg: 29,564mg Teljes tömegvesztés: 24,21% (7,2 mg)			
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -80C-2h	25	95	1,48	0,437
	95	165	14,36	4,239
	165	205	1,02	0,3
	205	1016	2,96	0,9
	Bemért tömeg: 29,518 mg Teljes tömegvesztés: 19,86% (5,9 mg)			
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -80C-4h	25	95	1,35	0,400
	95	160	12,84	3,806
	160	225	1,58	0,5
	225	1017	3,02	0,9
	Bemért tömeg: 29,638 mg Teljes tömegvesztés: 18,79% (5,6 mg)			
$\text{Zn}(\text{OH})_2$ -80C-10h	25	95	1,55	0,459
	95	157	10,04	2,975
	157	220	1,66	0,5
	220	1017	2,61	0,8
	Bemért tömeg: 29,630 mg Teljes tömegvesztés: 15,86% (4,7 mg)			

M-4. EH-100% termikus eredményei



M-4.1. ábra: EH-100% termikus felvétele

M-5. EDX mérések eredményei

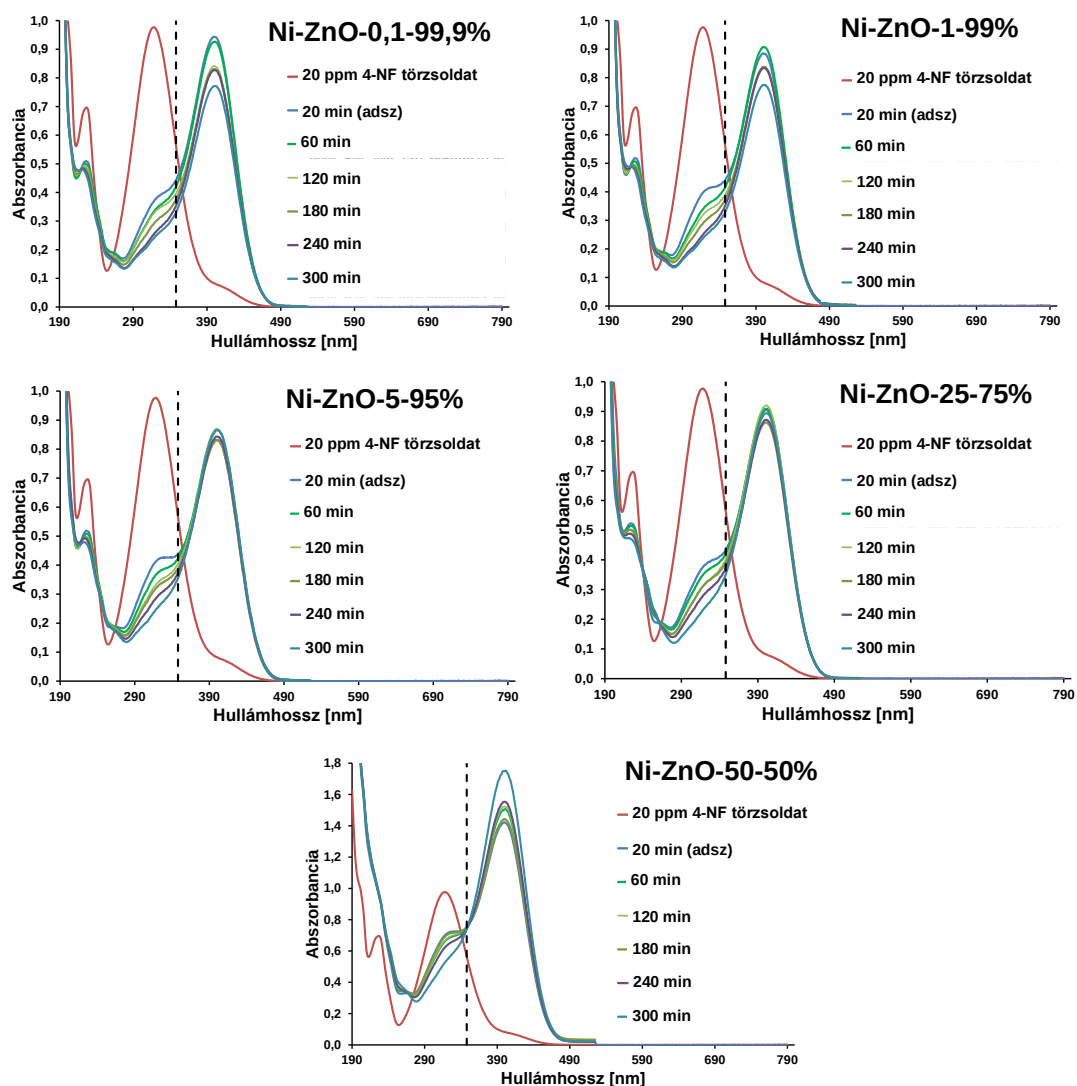
M-5.1 táblázat: TEM EDX eredmények

Minta	Elem	Atom%	Tömeg%
Ni-ZnO_1-99%	O	56,5±0,1	24,4±0,01
	Al	0,2±0,1	0,2±0,01
	Si	1,4±0,1	1±0,01
	Ni	0,1±0,1	0,4±0,02
	Zn	42,1±2,9	74,2±6,11
EH-Ni-ZnO-15%	O	66,9±12,1	51,9±5,92
	Al	15,7±0,7	20,5±0,92
	Si	15,3±0,7	20,7±0,92
	Ni	0,1±0	0,1±0,01
	Zn	2,3±0,1	7±0,09
	Al	30,5±1,4	19,9±0,35
	Si	33,1±2,7	22,5±1,07
	Ni	0,3±0,1	0,4±0,01
	Zn	36,3±2,6	57,3±5,22

M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok

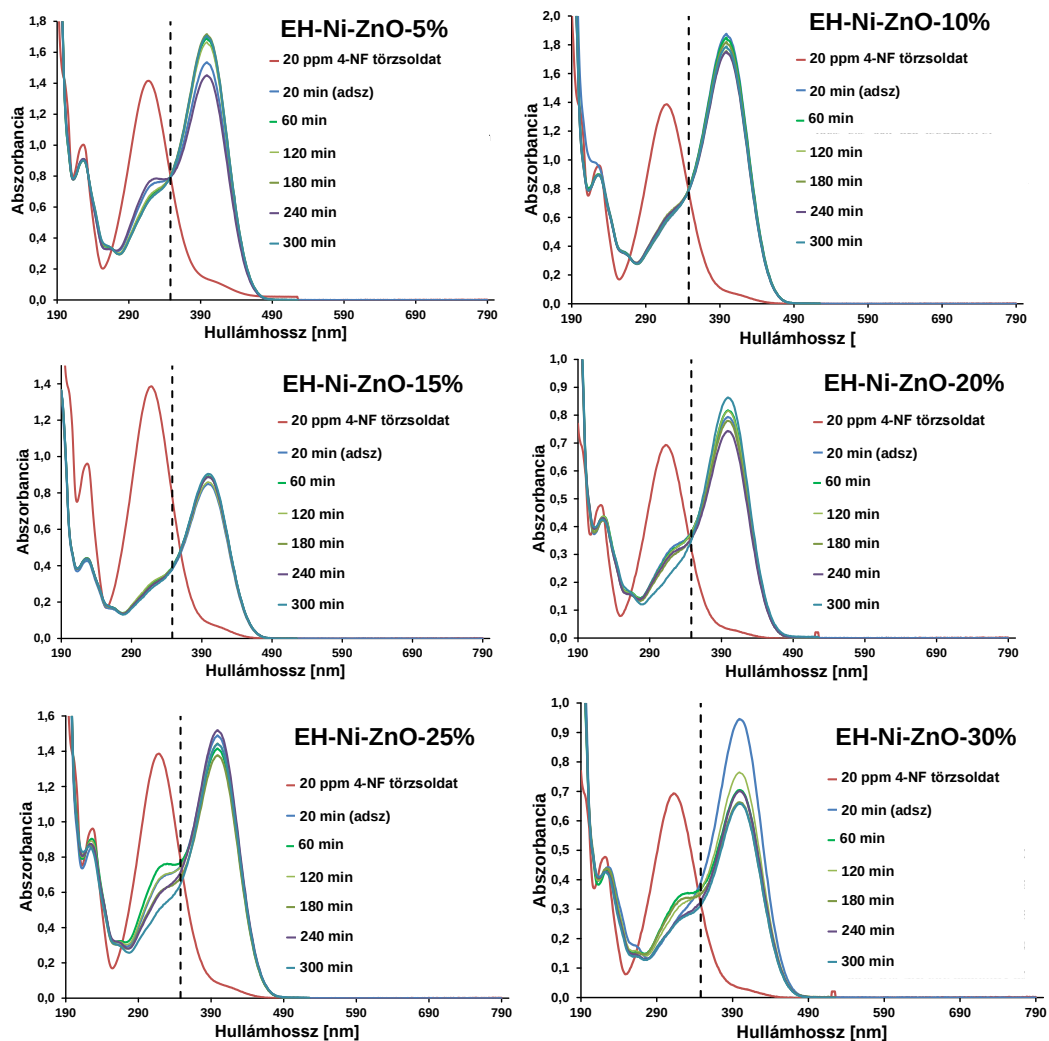
Minta	Elem	Atom%	Tömeg%
Ni-ZnO_1-99%	O	56,3±0,1	24,4±0,01
	Ni	0,3±0,1	0,4±0,02
	Zn	42±2,9	74,1±6,1

M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok



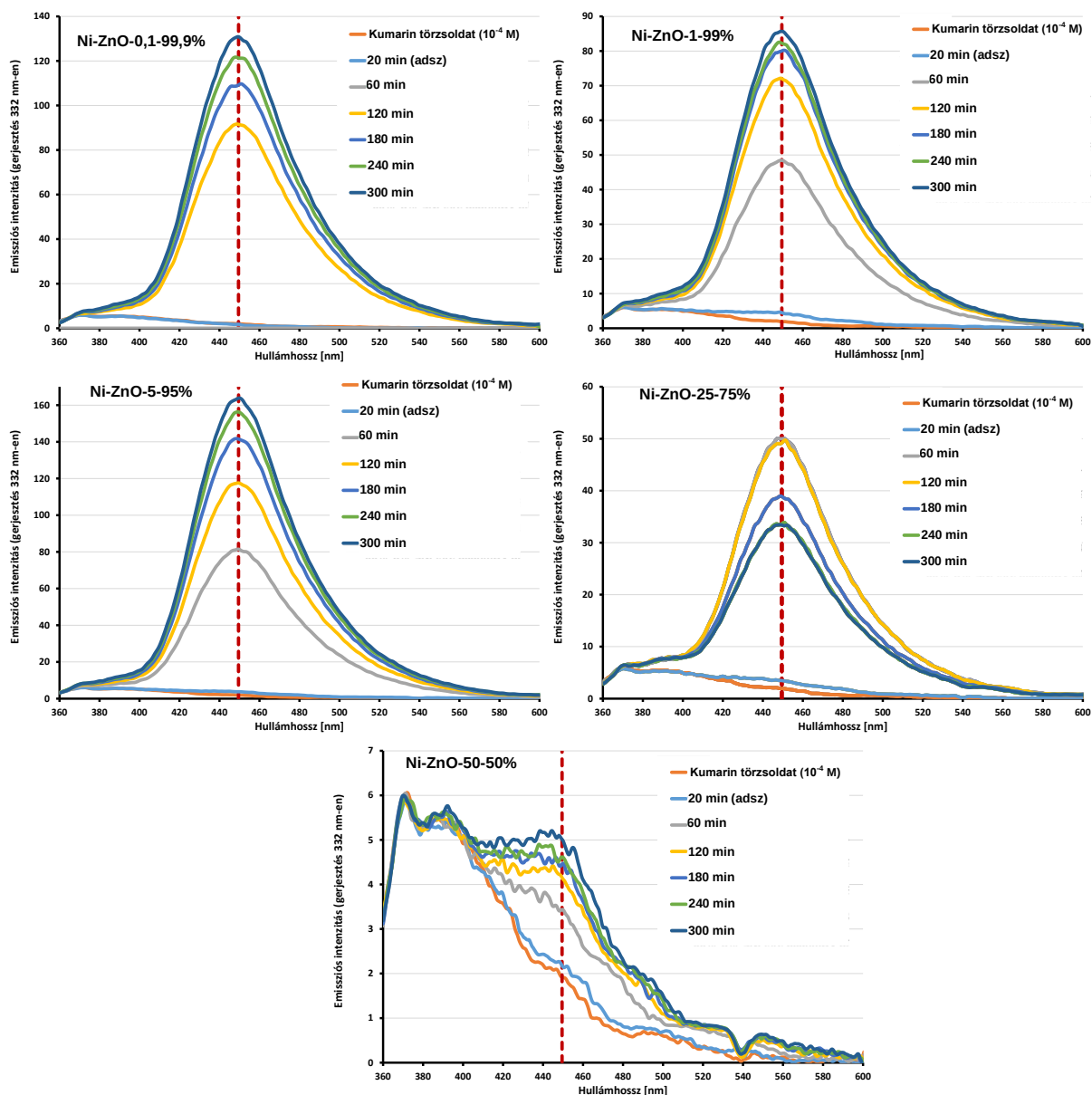
M-6.1. ábra: 4-NF-lal tesztelt Ni-ZnO vegyesoxidok UV-Vis spektrumai

M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok



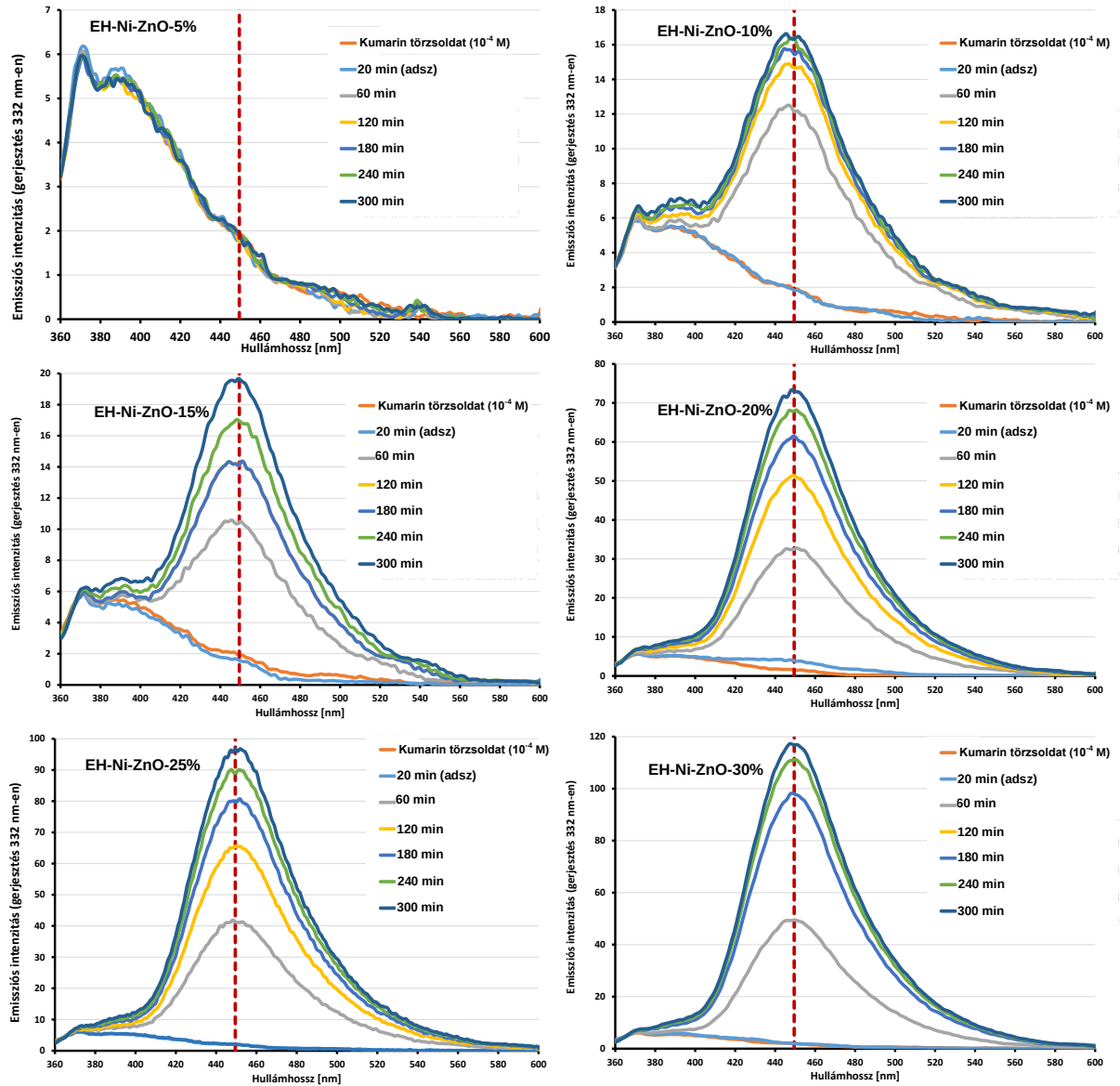
M6.2. ábra: 4-NF-lal tesztelt hallosit-Ni-ZnO kompozitok Uv-Vis spektrumai

M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok



M6.3. ábra: Kumarinnal tesztelt Ni-ZnO vegyesoxidok spektrumai

M-6. 4-NF és Kumarin spektrumok



M6.4. ábra: Kumarinnal tesztelt halloysit-Ni-ZnO kompozitok spektrumai

Köszönetnyilvánítás

Köszönöm témavezetőm, Dr. Zsirka Balázs fáradhatatlan türelmét, rugalmasságát, segítségét és munkám koordinálását. ☺

Dr. Vágvölgyi Veronika segítségét az oldatkészítés, titrálások és fotoreaktorokkal végzett kísérletek során.

Köszönöm Dr. Kristófné Dr. Makó Évának és Őze Csillának a röntgendiffrakciós mérések elvégzését, Dr. Juzsakova Tatjánának a porozitásvizsgálatok elkészítését, Pekker Péternek és Molnár Zsombornak a TEM-EDX, míg Jakab Miklósnak a SEM-EDX felvételek elkészítését. Az aktinometrázás elvégzésében köszönöm Szabóné Dr. Bárdos Erzsébet, Dr. Zsirkáné Dr. Fónagy Orsolya segítségét.

Tóth Eliza munkáját a Pannon Egyetemért Alapítvány Tudományos és Diákköri Ösztöndíja támogatta.

A kutatási program a Kulturális és Innovációs Minisztérium támogatásával valósult meg (Dr. Zsirka Balázs, NTP-NFTÖ-22-B-0118).