

37. OTDK
KÉMIAI ÉS VEGYIPARI SEKCIÓ



Mágnesszeparálható halloysit-vegyesoxid fotokatalizátorok előállítása és vizsgálata

TDK dolgozat

Szerző(k): Tóth Eliza

III. Évfolyam Környezetmérnöki MSc

Témavezető(k): Dr. Zsirka Balázs

Tudományos munkatárs, Analitikai Kémia Kutatócsoport

Lezárva: 2023. április 19

Tartalomjegyzék

1	Bevezetés.....	2
2	Szakirodalmi áttekintés	3
2.1	Halloysit tulajdonságai és felhasználása	3
2.2	Nikkel-oxid és cink-oxid tulajdonságai, vegyesoxidok	4
2.2.1	Nikkel(II)-oxid.....	4
2.2.2	Cink-oxid	5
2.2.3	Vegyesoxidok és fotokorrózió	5
2.3	Magnetit tulajdonságai és felhasználása	6
2.4	Halloysit-vegyesoxid kompozitok bemutatása, saját eredmények összegzése	7
2.5	Halloysit-magnetit kompozitok bemutatása	9
2.6	Magnetit és kompozitjainak előállítása.....	10
2.6.1	Magnetit előállítása csapadékképzéssel.....	10
2.6.2	Halloysit-magnetit kompozit előállítás.....	10
3	Kísérleti rész.....	11
3.1	Célkitűzés.....	11
3.2	Anyag és módszer	12
3.2.1	Magnetit előállítása.....	12
3.2.2	Magnetit-Halloysit kompozit előállítása	12
3.2.3	Magnetit-halloysit-NiO-ZnO előállítása.....	13
3.3	Alkalmazott berendezések paraméterei	14
3.3.1	Termikus analízis (TA).....	14
3.3.2	Röntgendiffrakció (XRD).....	14
3.3.3	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM) és Energiadisziperzív röntgenspektroszkópia (EDX).....	14
3.3.4	Emissziós spektroszkópia	14
3.3.5	Porozitásvizsgálat	15
3.3.6	Impedancia spektroszkópia.....	15
3.4	Alkalmazott fotokatalitikus teszt leírása	15
4	Kísérleti eredmények.....	17
4.1	Magnetit és magnetit-halloysit kompozitok eredményei	17
4.1.1	Röntgendiffrakció	17
4.1.2	Mágneses szuszceptibilitás	19
4.2	Cink-oxid	21
4.2.1	Röntgendiffrakció	21
4.2.1	Termikus analízis.....	22
4.3	Vegyesoxid tartalom Zn/Ni arányának kiválasztása hatékonyság alapján	23
4.4	Halloysit-magnetit-vegyesoxid kompozitok	24
4.4.1	Röntgendiffrakció	24
4.4.1	Transzmissziós elektronmikroszkópia és EDX elemzés eredményei.....	26
4.4.2	Vegyesoxid és magnetit tartalom változtatásának hatása a fotoaktivitásra	30

5	Összefoglalás.....	31
	Irodalomjegyzék	32
	Melléklet.....	37
	Köszönetnyilvánítás	40

1 Bevezetés

A környezetvédelmi technológiák fejlesztése napjainkban széleskörben kutatott témakör. A kármentesítés területén elengedhetetlenek a hatékony, elérhető és környezetbarát megoldások, adszorbensek és katalizátorok terén is. Az említett kritériumokat teljesítő agyagásványok (pl.: halloysit) a katalizátorok alapjaiként szolgálhatnak, hiszen ígéretes fizikai-kémiai tulajdonságaik mellett nagy mennyiségben hozzáférhető, olcsó természetes anyagok, alkalmazásuk az ipar különböző szektoraiban, a mezőgazdaságban és gyógyászatban is egyaránt elterjedt. Az átmeneti fénoxidok fotokatalitikusan aktív anyagok, amelyekkel az agyagásványok kismértékű aktivitása tovább javítható, így ezen anyagok kombinálása remek lehetőséget rejt magában. Az átmeneti fémek arányának változtatásával a katalizátor hatékonyságát, illetve egyéb tulajdonságait pl. ellenállhatóságát és visszanyerhetőségét tudjuk változtatni.

Jelenlegi munkám célja az előző eredményeimre alapulva, a korábbiakban kialakított fotokatalitikusan aktív halloysit-NiO-ZnO kompozit tulajdonságainak javítása és a szeparáció energia hatékonyra tétele, tehát a centrifuga mágnesre cserélése. A mágneses szeparációhoz szükséges a kompozitba magnetit ágyazása, így a dolgozatomban a magnetit előállítását vizsgálatam, illetve próbáltam létrehozni egy olyan kompozitot ami mind mágneses elválaszthatóság, mind fotokatalitikus szempontból megfelelő. Az elkészült különböző összetételű halloysit-magnetit-NiO-ZnO minták szerkezetét nagyműszeres analitikai eljárások segítségével minősítettem, mágneses tulajdonságukat mágneses szuszceptibilitás mérésével ellenőriztem, fotokatalitikus hatékonyságukat pedig kumarin gyökbefogó tesztvegyülettel vizsgáltam és hasonlítottam össze.

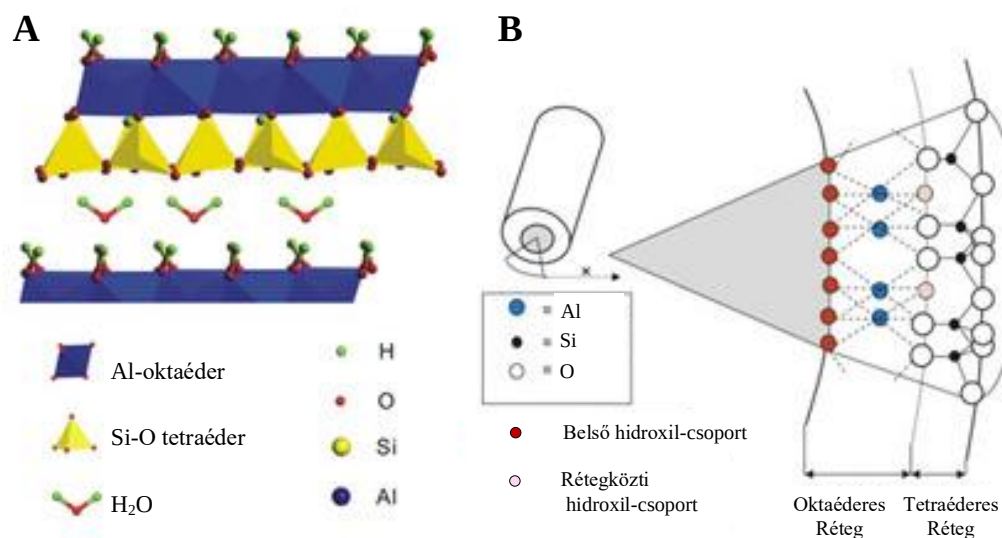
2 Szakirodalmi áttekintés

2.1 Halloysit tulajdonságai és felhasználása

Az agyagásvány a Joint Nomenclature Committee 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. [1,2]

Az agyagásványokat az ember a történelem folyamán sokféle különböző célra felhasználta például: építkezéshez, kerámiák készítéséhez, kozmetikai és orvosi célokra, [20] napjainkban zöld kémiai megoldások fejlesztésében is fontos szerepük van. [3] Az 1:1 típusú filloszilikátok (pl. halloysit, kaolinit) önálló fotokatalitikus aktivitásának bizonyítása fellendítette az agyagásvány alapú fotokatalizátorok kutatását. Az agyagásványok a fotokatalizátor rendszerekben főként hordozóként jelennek meg, kismértékű fotoaktivitásuk átmeneti fém-oxidok felületi rögzítésével tovább növelhető, ezáltal olcsó és robusztus környezetbarát katalizátorok fejleszthetők, amelyek hatékonyak lehetnek környezeti szennyezések lebontására. [4]

A halloysit széleskörben kutatott anyag kiemelkedő tulajdonságai miatt, például: biokompatibilis, széles körben elérhető, olcsó nyersanyag, a nagy fajlagos felülete és tekercses/csőszerű szerkezete több ipari szektorban való felhasználásának is kedvez. Könnyen elérhető, hiszen megtalálható a talajban, kőzetekben kifejezetten a nedves trópusi, illetve szubtrópusi területeken, mállott kőzetekben. [5] A halloysit az 1:1 típusú kaolinit agyagásvány hidratált polimorf módosulata. [2] Szerkezete a kaolinit struktúrájától a rétegkomplexumokat elválasztó monomolekuláris víz rétegben különbözik. Ennek következtében a rétegvastagság 10 Å, amely megközelítőleg 3Å-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 kötésekből felépülő tetraéderes szerkezet, a henger üreges belső felülete pedig az Al-OH oktaéderes szerkezet. A szerkezet szélén további Al-OH és Si-OH csoportok találhatók (1.ábra). [5][6]

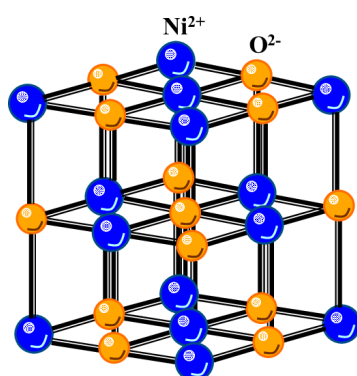


1. ábra: A: halloysit rétegszerkezete, B: tekercses halloysit felépítése [5]

2.2 Nikkel-oxid és cink-oxid tulajdonságai, vegyesoxidok

2.2.1 Nikkel(II)-oxid

A nikkel(II)-oxid (NiO) egy fekete színű, kristályos anyag, a kristályszerkezete a **2. ábrán** látható. Az egyszerű NaCl-hoz hasonló kősó kristályszerkezetben kristályosodik (**2. ábra**). Hevesen reagál halogénekkal és erős oxidálószerekkel. Savakkal reagálva nikkel-sókat képez. [7,8]



2. ábra: NiO kristályszerkezete [9]

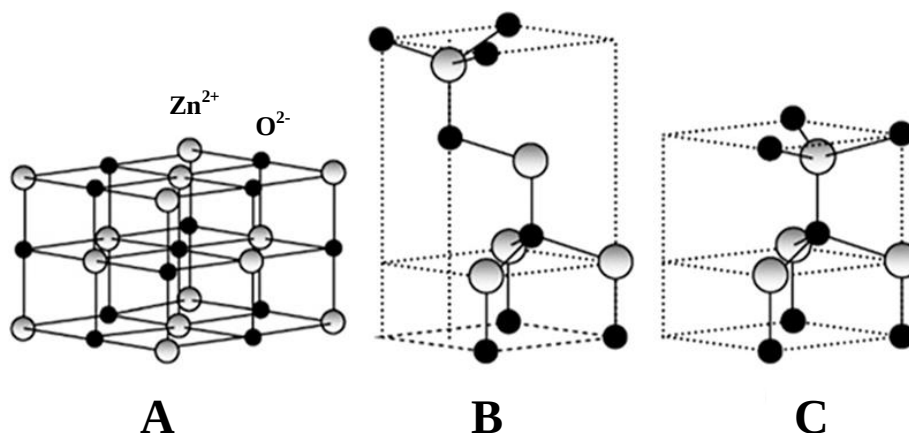
A nikkel-oxid saját vezetékes, p-típusú félvezető az átlagos félvezetőknél (pl. szilícium 1,12 eV) szélesebb tiltott sávval (3,4-4,0 eV) rendelkezik [10]. A széles tiltott sáv érték alapján a

NiO fotokatalizátorok nagyobb energiájú UV fénnel (kb. $\lambda=310-365$ nm) gerjeszthetők. Ezt a hátrányukat más félvezetőkkel kombinálva (pl. n-típusú ZnO és TiO_2) ellensúlyozzák, így nagyobb aktivitású kompozit fotokatalizátorok állíthatók elő, amelyek akár látható fénnel is gerjeszthetők lehetnek. [11,12]

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 kicsapatással. A reakció prekursoraként általában Ni-sókat használnak. Az így előállított köztterméket további hőkezeléssel NiO-dá lehet alakítani. [13–16]

2.2.2 Cink-oxid

A cink-oxid egyedi tulajdonságainak köszönhetően széleskörben alkalmazott multifunkciós anyagnak tekinthető. Többféle kristályszerkezetben előfordulhat pl.: wurtzite típusú hexagonális szerkezet vagy köbös forma (3. ábra).[17][18]



3. ábra: A cink-oxid lehetséges szerkezetei; A: köbös, B: köbös, C: wurtzite (hexagonális)[18]

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 [19].

2.2.3 Vegyesoxidok és fotokorrózió

A katalizátorok olyan anyagok, amelyek képesek megnövelni a reakciósebességet az aktiválási energia csökkentésével anélkül, hogy elfogynának vagy megváltoznának a reakció

során. [20,21]. Katalitikus bontással például lebonthatók az összetett szerkezetű szerves szennyezők [22,23]. A félvezető fotokatalizátorok gerjesztése (aktiválása), tehát az elektron vegyértéksávból vegyértéksávba juttatása fényenergiával 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.: TiO_2 , ZnO) az áramot főként az elektronok vezetik, p-típusú vezető esetén (pl.: NiO , Cu_2O) 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 , Cu_2O), ha az oxigéntartalom csökken, akkor redukciós félvezető alakul ki (pl.: TiO_2 , ZnO , CuO). [24–27]

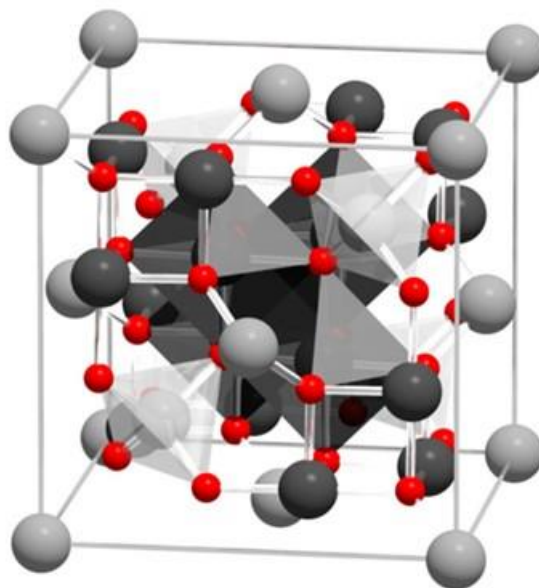
A ZnO önmagában nagyon meggyőző fotokatalitikus tulajdonsággal rendelkezik, viszont a fotokorrózió ellenálló képessége alacsony, ami vizes közegben fém (Zn^{2+}) kioldódáshoz, illetve egy idő után hatékonyság csökkenéshez vezethet. A fotokorrózióval szembeni ellenállóképesség növelhető a ZnO valamilyen egyéb átmeneti fém-oxiddal pl. NiO -dal történő módosítás során.[28]

2.3 Magnetit tulajdonságai és felhasználása

Napjainkban a mágneses nanoanyagok előállítása több kutatási területen is nagy figyelmet kapott. Az elektrotechnikában (mágneses adathordozók), biotechnológiában (bioszenzorok), orvostudományban (képalkotás, hatóanyag kapszulázás/szállítás) és a környezeti problémák megoldásában (katalizátorfejlesztés, szorbensek, membránok, víztisztítás) is előrelépést hozhatnak előnyös tulajdonságaik miatt. Széleskörű használatuk az alacsony toxicitásuknak és mágneses stabilitásuknak is köszönhető. [29,30]

A magnetit a vas-oxidok közül a legnagyobb mértékben felhasznált anyag. Kémiai formulája Fe_3O_4 . Struktúráját tekintve inverze spinel (**4.ábra**). Elemi cellája köbös, különböző vegyértékű vas ionokat tartalmaz, melyek ideális aránya: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}=0,5$. A vas ionok különböző pozícióban helyezkednek el a szerkezeten belül, az összes Fe^{2+} ionok, valamint a Fe^{3+} ionok fele oktaédes szerkezetben fordul elő, 6 oxigénnel (O^{2-}), míg a Fe^{3+} ionok másik fele tetraédes szerkezetben, négy oxigénnel (O^{2-}) körülvéve helyezkedik el. A magnetit a mágnesessége kiemelkedő, a vas-oxidok közül a legjobb. Emellett kiváló biokompatibilitással rendelkezik, biológiailag lebontható, emberekre nem toxikus. Termikus, kémiai és kolloid stabilitása is jó. Tulajdonságait

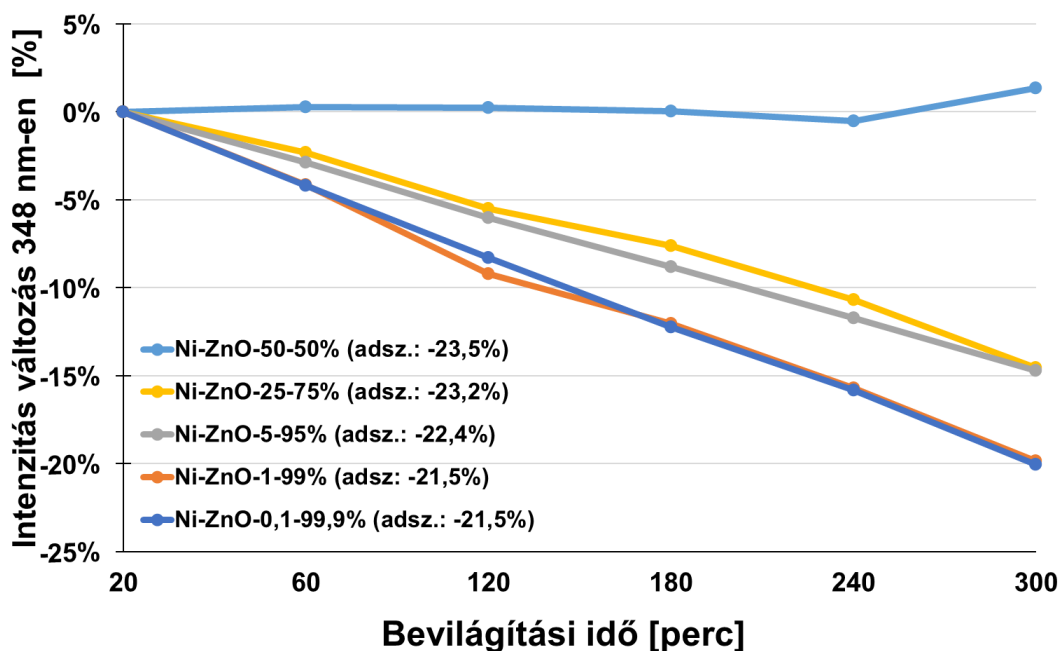
kristályszerkezete és mérete határozza meg, amely nagyban függ az előállítás körülményeitől, így olyan szintézisutat kell választani, ami egyszerű és könnyen reprodukálható. [30–34]



4. ábra: Magnetit inverz spinel szerkezete[33]

2.4 Halloysit-vegyesoxid kompozitok bemutatása, saját eredmények összegzése

Az előzőekben elvégzett laboratóriumi munkáim során sikeresen előállítottam a 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. A NiO/ZnO vegyesoxidban az optimális NiO tartalmat 4-NF tesztvegyülettel végzett kísérletek eredményei alapján 1%-nak határoztam meg, mert ez rendelkezett a legjobb bontási hatékonysággal és preparatív szempontból könnyen ismételhető. Az eredményeket a 5. ábrán mutatom be.

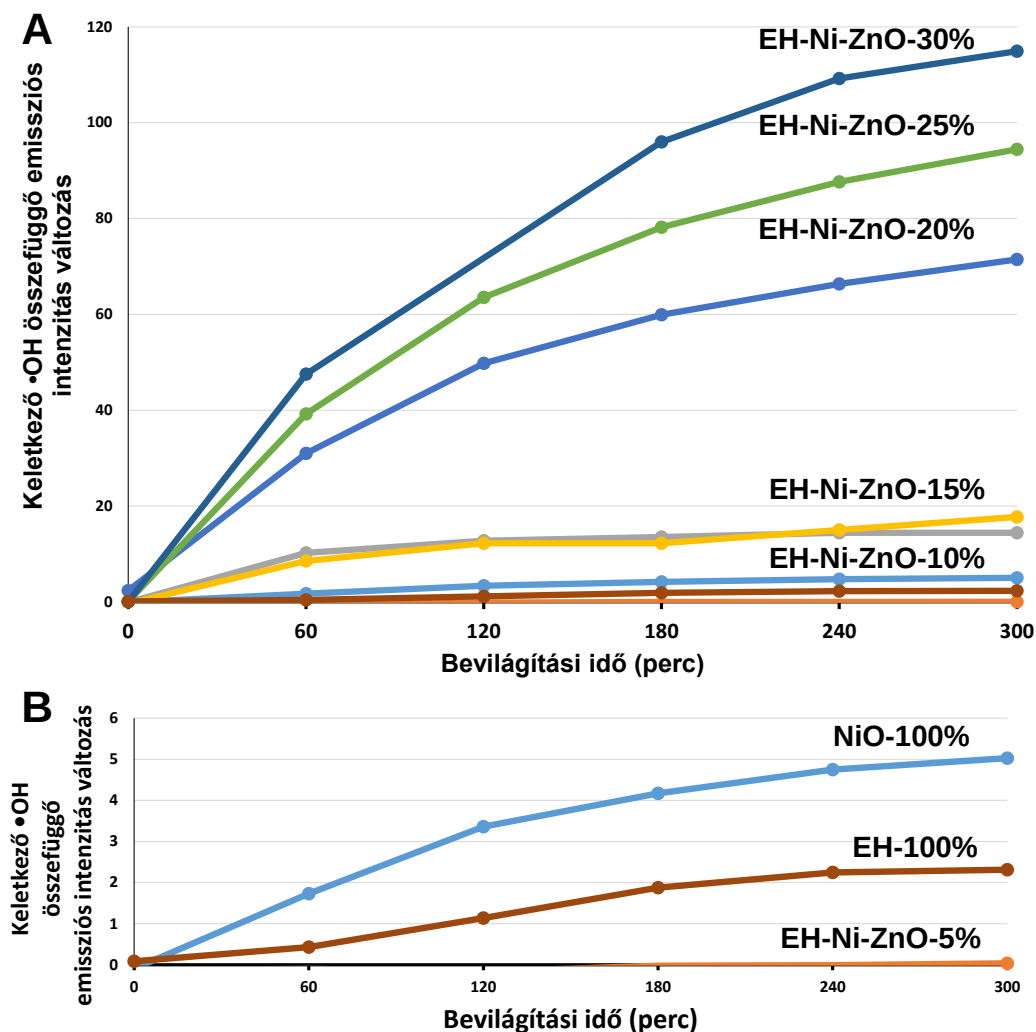


5. ábra: 4-nitrofenol tesztvegyülettel elvégzett fotokatalitikus eredmények

A fémoxid katalizátorokkal probléma lehet, hogy agglomerálódnak, így hatékonyságuk csökken, ez a TiO_2 és ZnO esetében is megfigyelhető jelenség. Ennek kiküszöbölését agyagásványok jelenléte [35] 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 elősegítik. 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 szerepet játszhat, ezzel szintén növelve a katalizátor hatékonyságát. [36,37] Bizonyított, hogy a halloysit jelenléte növeli a ZnO kristallitok növekedését és jelentős javulást eredményez a fotokatalitikus aktivitásban [12,38,39]

Az előző eredmények után elkezdtem a halloysit-Ni/ ZnO kompozit minták szintézisét 350°C -on, 0-30 m/m% -ig terjedő vegyesoxid (1% NiO , 99% ZnO) tartalommal. Megállapítottam, hogy a tiszta halloysit és NiO mintához képest, jelentős javulás érhető el a fotokatalitikus aktivitásban, amely a vegyesoxid tartalommal arányosan nő. A 6. ábrán látható az előállított kompozitok fotokatalitikus összehasonlítása, kumarin gyökbefogó tesztvegyület felhasználásával, amiből egyértelműen következik, hogy a 30%-os vegyesoxidtartalmú minta teljesít a legjobban, a hatékonysága megközelíti a tiszta vegyesoxidét. Tehát az új munkában is ezt megközelítő vegyesoxid tartalommal dolgoztam.

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.



6. ábra: Kumarin gyökbefogóval vizsgált EH-Ni-ZnO különböző arányú kompozitok eredményei

A: Az összes kompozit egy diagramon, B: 0-6-ig nagyítva

2.5 Halloysit-magnetit kompozitok bemutatása

A halloysit-magnetit kompozitokat elsősorban orvosi célok, azon belül a célzott hatóanyag szállítás miatt kutatták az elmúlt időszakban. A halloysit nanohengerek képesek különböző anyagok szállítására, ezért kezdték el vizsgálni, hogy a mágneses tulajdonságokkal rendelkező magnetit részecskékkel milyen kompozitok alakíthatók ki. A mágneses nanorészecskék, mint szorbensek és bioszenzorok alkalmazottak a gyógyászat mellett környezetvédelmi problémák megoldására is. Önmagukban szintetizálva az Fe_3O_4 részecskék, hasonlóan a félvezető

fotokatalizátorokhoz hajlamosak az aggregációra, ami csökkenthető például természetes agyagásványok adagolásával. A legnagyobb előnyük ezeknek a kompozitoknak a mágneses tulajdonságuk, tehát a munka és energiaigényes folyamatok például a mechanikai fázisszeparáció mágneses mezővel kiváltható lehet. [29,40]

2.6 Magnetit és kompozitjainak előállítása

2.6.1 Magnetit előállítása csapadékképzéssel

Irodalmi adatok alapján a magnetit előállítható vas oldatok keverékéből valamilyen bázis segítségével. A legtöbb helyen alkalmazott módszerben vas(II)-klorid és vas(III)-klorid oldatokat használnak, a lényeg, hogy a Fe^{2+} és Fe^{3+} ionok aránya 1:2 legyen. Az oldatok elegyítése után a bázis, ami NH_4OH és NaOH oldat is lehet csepegtetéssel kerül hozzáadásra, a vas oldatokhoz, folyamatos kevertetés mellett. A fázisszeparációt mágnes és centrifuga segítségével is végezhetjük. [29,41,42]

2.6.2 Halloysit-magnetit kompozit előállítás

A halloysit-magnetit kompozitok előállíthatók a 100%-os magnetit előállításához hasonlóan, az eltérés csak annyi, hogy a kívánt összetételtől függően a halloysitet a vas oldatok előtt a reakcióedénybe mérjük, vas oldatokkal homogenizáljuk és a bázis segítségével ezt követően a halloysit felületén leválasztjuk a magnetitet. A fázisszeparáció a kompozit esetében is történhet mágnes vagy centrifuga segítségével. [29,43]

3 Kísérleti rész

3.1 Célkitűzés

Dolgozatom célja magnetittel módosított halloysit-NiO-ZnO vegyesoxid kompozitok előállítása. Ezek a kompozitok a szerkezetbe ágyazott magnetit részecskéknek köszönhetően alkalmasak lehetnek centrifugálás helyett, energiahatékony és olcsóbb mágneses fázisszeperációra. A kísérleti fázisban meghatározásra került az ülepítés és elválasztás szempontjából optimális magnetit arány, majd kiválasztottam a fotokatalitikus aktivitás szempontjából megfelelő vegyesoxid tartalmat. Az optimális tartományokon belül különböző összetételű magnetit-halloysit-NiO-ZnO kompozitokat állítottam elő, ahol a magnetit tartalom 40-48 mm%, a vegyesoxid tartalom 20-30 m/m% között változott. A törekvés a fotokatalízis és mágneses szeperáció szempontjából is legjobb kompozit kiválasztása volt. Jelen dolgozatomban felhasználtam az előző munkám eredményeit és tapasztalatait. A korábbiakban a kompozitok alapját alkotó vegyesoxidot a szintézist követő 350°C-os hőkezeléssel alakítottam ki, amely jelen esetben a magnetit hőérzékenysége miatt nem kivitelezhető. A kutatócsoportban korábban szintetizált ZnO minták esetében kiderült, hogy már alacsony hőfokon, 80°C környékén, megkezdődik a $\text{Zn}(\text{OH})_2$ szilárd fázisú átalakulás és a minta jelentős része ZnO-dá alakul. Ezen megfigyelések alapján a szintézis hőmérsékletét 80°C-ra módosítottam és az ezt követő hőkezelési fázist a magnetit mágneses tulajdonságainak megőrzése érdekében elhagytam. A $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO-dá történő átalakulását röntgen diffrakció (XRD) segítségével követtem nyomon. A magnetit kialakításához szükséges szintézis protokollt irodalmi adatok alapján terveztem meg és az előállított mintákat XRD segítségével minősítettem, majd a mágneses tulajdonságokat mágnes és impedancia spektroszkópiával ellenőriztem. A tiszta magnetit sikeres előállítása után kezdtem a kompozitok elkészítését. A magnetitet tartalmazó minták esetében a mágneses tulajdonságukat mágneses szuszceptibilitás értékek meghatározásával ellenőriztem. A kialakított magnetit-halloysit-NiO-ZnO kompozitok fotokatalitikus aktivitását, a $\lambda_{\text{max}}=365\text{nm}$ -es bevilágítás során kumarin gyökbefogó tesztvegyülettel vizsgáltam, az eredményeket pedig emissziós spektroszkópia segítségével értékeltem.

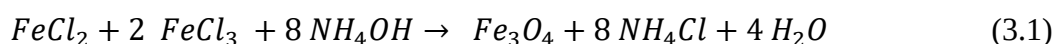
3.2 Anyag és módszer

1. táblázat: Felhasznált vegyszerek listája

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
MiliQ víz	n/a	vezetőképesség <0,056 $\mu\text{S}/\text{cm}$	MiliPore
kumarin	$\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$	99+%	Acros Organics
vas(III)-klorid	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Sigma Aldrich
vas(II)-klorid	$\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma Aldrich
ammónium-hidroxid	NH_4OH	99+%	Molar Chemicals Kft.

3.2.1 Magnetit előállítása

A magnetitet 0,1 M-os vas(II)-klorid és 0,2 M-os vas(III)-klorid oldatokból állítottam elő, úgy hogy a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ arány $\frac{1}{2}$ legyen, ehhez a sztöchiometriai mennyiséghez képest 5x feleslegben cseppenként adagoltam 1 M-os NH_4OH oldatot. A magnetit szobahőmérsékleten folyamatos kevertetés mellett 30 perc alatt alakul ki. A fázisszeparációt erős mágnes segítségével hajtottam végre. Az előállított magnetitet kétszer MilliQ vízzel átmostam, majd a fázisszeparációt a mosás közben is mágnes segítségével hajtottam végre.



3.2.2 Magnetit-Halloysit kompozit előállítása

A magnetit-halloysit kompozitot a magnetit előállításával azonos módon hajtottam végre, a meghatározott halloysitot a vas-oldatokkal együtt mértem be. A szintézis körülményei, a fázisszeparáció és a mosás is azonosak voltak, a tiszta magnetit előállításához képest.

Jelölésként az EH- Fe_3O_4 -X%, ahol az X a magnetit tartalom tömegszázalékos arányára utal.

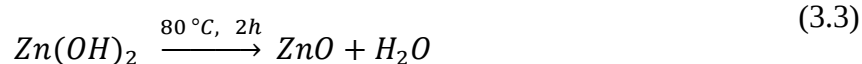
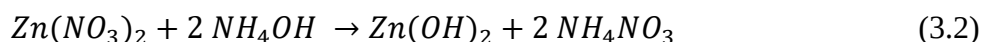
2. táblázat: A halloysit-magnetit kompozitok összetétele:

Minta neve	Halloysit	Magnetit
EH- Fe_3O_4 -10%	90%	10%
EH- Fe_3O_4 -20%	80%	20%

EH-Fe ₃ O ₄ -30%	70%	30%
EH-Fe ₃ O ₄ -40%	40%	60%
EH-Fe ₃ O ₄ -50%	50%	50%
EH-Fe ₃ O ₄ -60%	60%	40%

3.2.3 Magnetit-halloysit-NiO-ZnO előállítása

A vegyesoxid kompozit előállításának első lépései megegyeznek a magnetit-halloysit kompozit előállításának lépéseivel. A 30 perc szobahőmérsékletű kevertetés után az egész reakcióelegyet 80 °C-os vízfürdőbe helyeztem. Miután az oldat is elérte a 80°C-ot, a meghatározott mennyiségű 0,1 M-os Zn(NO₃)₂ oldatot adagoltam, ezután ismét megvártam, hogy a szintézis hőmérséklete elérje a 80 °C-ot és adagoló tölcser segítségével 1 M-os NH₄OH-ot csepegtettem a Zn(OH)₂ csapadék kiválasztásához, a 80 °C-ot és folyamatos kevertetést két órán keresztül biztosítottam a rendszerben, majd ezután kezdődött a mágneses fázisszeváráció és mosási ciklus. A ZnO kialakulása a következő reakció egyenletek szerint játszódik le:



A minták jelölése az összetétel függvényében a következőképpen alakul:

3. táblázat: Szintézisre kerülő halloysit-Fe₃O₄-NiO-ZnO kompozitok összetétele tömegszázalékban

Megnevezés	Százalékos arány			
	Halloysit	Magnetit	ZnO	NiO
EH-Fe ₃ O ₄ -NiO-ZnO-50-20-5	40%	40%	19%	1%
EH-Fe ₃ O ₄ -NiO-ZnO-60-30-5	28%	42%	28,5%	1,50%
EH-Fe ₃ O ₄ -NiO-ZnO-60-25-5	30%	45%	23,75%	1,25%
EH-Fe ₃ O ₄ -NiO-ZnO-60-20-5	32%	48%	19%	1%

3.3 Alkalmazott berendezések paramétereit

3.3.1 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.

3.3.2 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.

3.3.3 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.

3.3.4 Emissziós spektroszkópia

A vizsgált fotokatalizátort 1 mg katalizátor/ 1 ml kumarin tesztvegyület koncentrációban bemérve végeztem a fotokatalitikus tesztet. A keletkezett •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: 360–600 nm, letapogatási sebesség: 5 nm/s, koaddíció: 2, gerjesztés: 332 nm) spectrofluoriméteren lett megmérve.

3.3.5 Porozitásvizsgálat

A N₂ 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.

3.3.6 Impedancia spektroszkópia

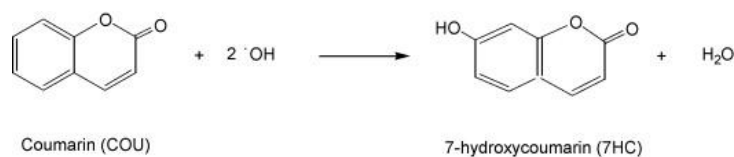
A minták mágneses szuszeptibilitását egy tekercs induktivitásváltozása alapján határozták meg a Pannon Egyetem Mechatronikai és Méréstechnikai Kutatócsoportban egy Agilent 4192A típusú készüléken. A mérőjel amplitúdója 1 V volt a 80-200 kHz frekvencia tartományban. A mérőrendszer helyettesítő kapcsolása a párhuzamos LR kör volt.

3.4 Alkalmazott fotokatalitikus teszt leírása

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 kumarin széleskörben alkalmazott általános gyökbefogó tesztvegyület, amellyel meghatározható az •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 [23].

A kumarin erősen lumineszcens 7-hidroxi-kumarinná alakul •OH gyök jelenlétében (7. **ábra**). A kumarin tehát alkalmazható heterogén fázisú fotokatalízis tesztvegyületeként, ahol a létrejött 7-hidroxi-kumarin fluoreszcenciáját vizsgálva meghatározható a katalizátor bevilágításakor a folyadékfázisban keletkezett •OH gyökök mennyisége.



7. **ábra:** Kumarin reakciója hidroxil gyökkel, 7-hidroxikumarin kialakulása[44]

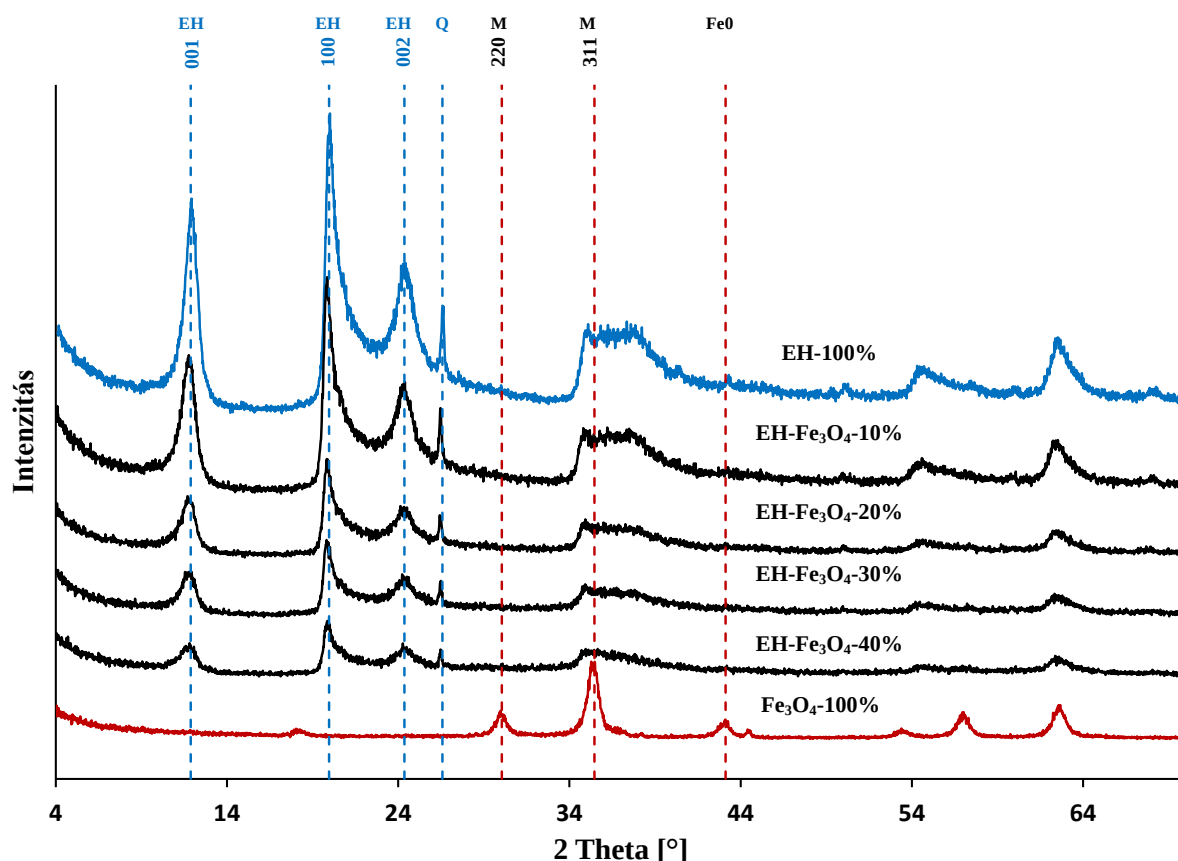
Kísérleti rész

A bevilágítás előtt kevertetés melletti sötét adszorpció 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 $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ PTFE szűrőn szűrtem le, mielőtt az UV-Vis elnyelési és emissziós színeképüket rögzítettem volna.

4 Kísérleti eredmények

4.1 Magnetit és magnetit-halloysit kompozitok eredményei

4.1.1 Röntgendiffrakció

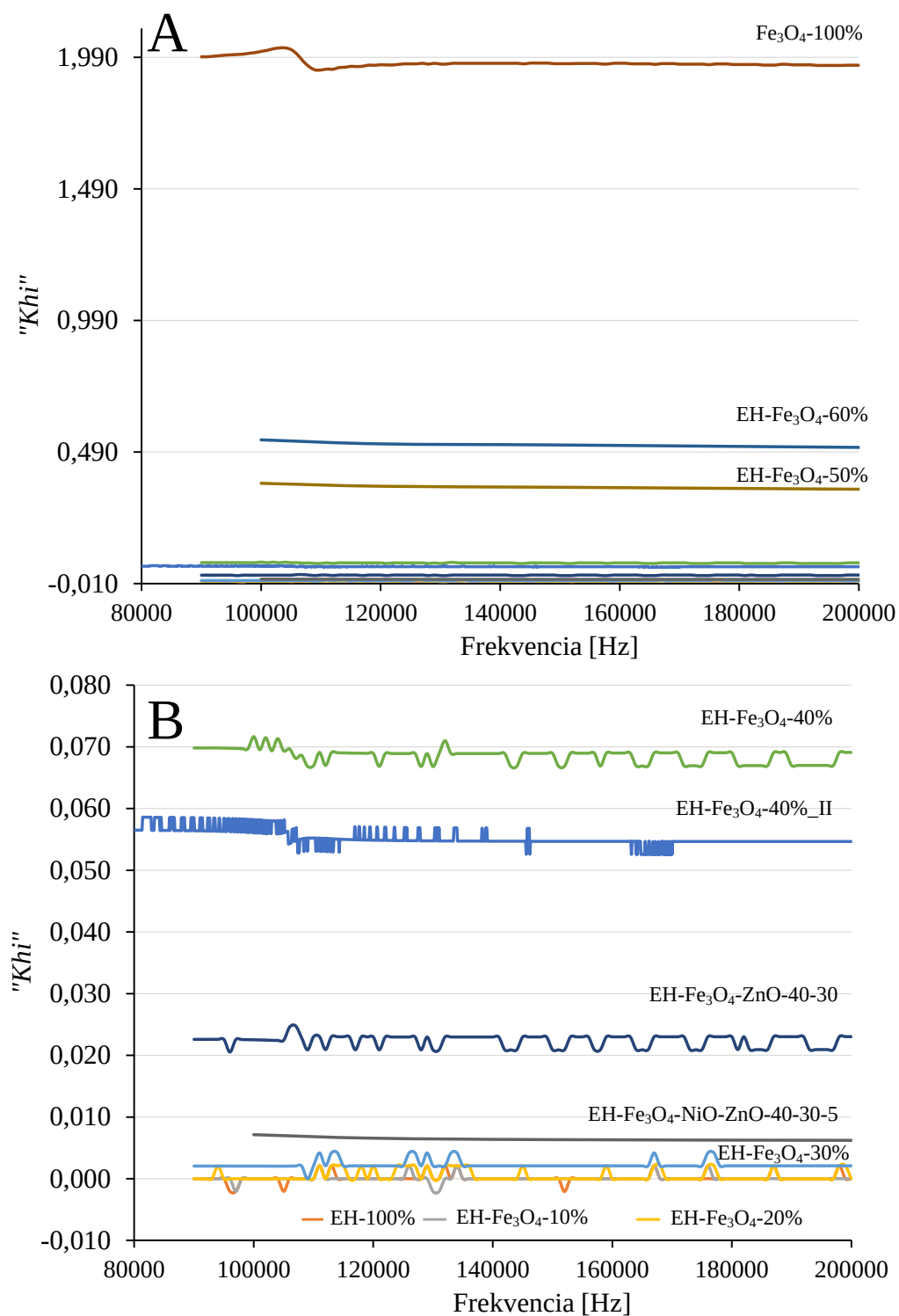


8. ábra: A Magnetit-halloysit kompozitok XRD felvétele a tiszta magnetit és halloysit értékeihez képest. A magnetithez tartozó reflexiókat piros szaggatott vonal és „M” betű jelöli, a halloysit esetében a reflexiók helye kék szaggatott vonallal, „EH” jelöléssel van ellátva.

Az ábrán azonosítás céljából jelölésre kerültek a magnetit reflexiói $2\theta=30,1$ $d_{(220)}$, $2\theta=35,51$ $d_{(311)}$ és a halloysit reflexiói $2\theta=11,93$ $d_{(001)}$, $2\theta=20,01$ $d_{(100)}$, $2\theta=24,41$ $d_{(002)}$, amelyek megegyeznek az irodalmi adatokkal. [45,46] A halloysitet tartalmazó mintákban a $2\theta=26,63^\circ$ -nál megjelenő reflexió a 00-033-1161 PDF kártya szerint a kvarchoz tartozik (Q), illetve a $2\theta=43,12^\circ$ -nál pedig megjelenik a fém vas (Fe0) reflexiója a 00-006-0696 PDF kártya alapján, mint kismértékű szennyező a magnetitet tartalmazó mintákban.

Az **8. ábrán** látható, hogy a szintézis sikeres volt, hiszen a különböző összetételű kompozitokban megfigyelhetők mind a halloysithoz, mind a magnetithez tartozó reflexiók. A halloysite tartalom csökkenésével, a hozzá tartozó reflexiók relatív intenzitása is csökken.

4.1.2 Mágneses szuszceptibilitás



9. ábra: A különböző összetételű halloysit-magnetit kompozitok mágneses szuszceptibilitása. „A” részén a teljes spektrum látható, a „B” rész az A ábra nagyítása 0,01-0,08 között.

A különböző összetételű halloysit-magnetit kompozitok mágnesezhetősége impedancia spektroszkópiával került ellenőrzésre, az így kapott χ (khi) értékkel jellemezhető a minta.

A χ érték, tehát a szuszceptibilitás a következő képlettel számítható:

$$\chi' = \mu' - 1 = \left(\frac{L}{L_0} - 1 \right) \frac{A_0}{A_s} \quad (4.1)$$

ahol:

χ' : szuszceptibilitás

μ' : relatív permeabilitás

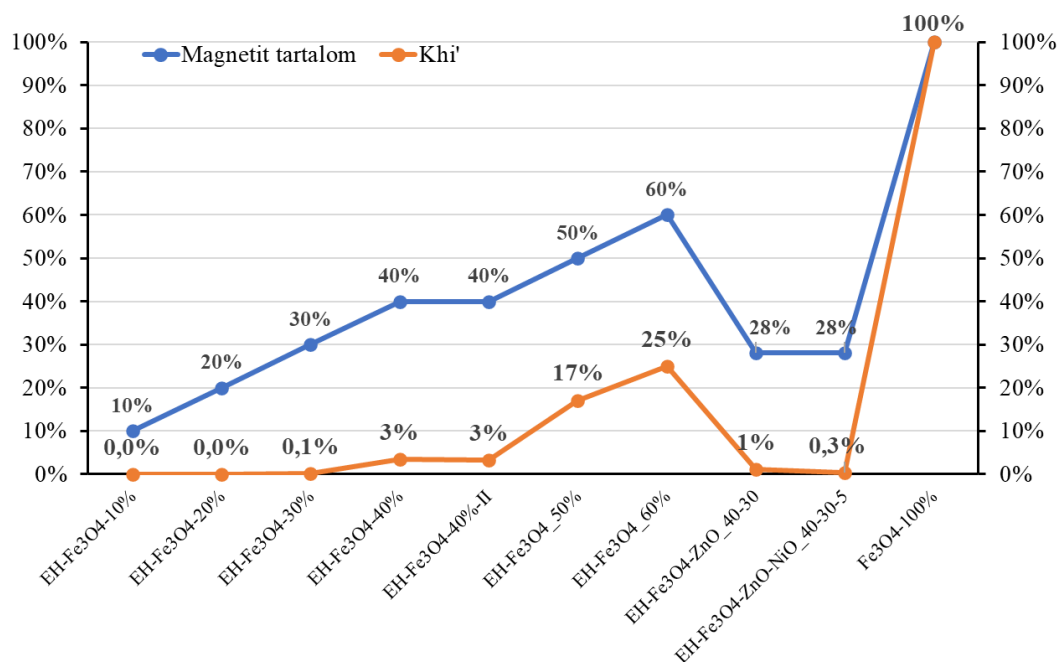
L: indukós tényező

L_0 : üres tekercs indukciós tényezője

A_0 : tekercs keresztmetszet

A_s : minta keresztmetszet

Az **9. ábra/A** részen látható a 100%-os tiszta, laboratóriumban szintetizált magnetit χ értéke. Az 1,99 érték az irodalomban talált értékekhez közelít, azok alsó határán van, jellemzően a χ érték 2-4 között van.[47] Ehhez képest a halloysittal képzett kompozitok értékei kisebbek, 40% alatt szinte elhanyagolható (**9. ábra/B**). A magnetit tartalom és a mágneses szuszceptibilitás közötti kapcsolatot jól szemlélteti az ábra. Itt is látható, hogy a 40% feletti magnetit tartalomnál jelentkezik változás, majd a magnetit tartalom további növekedésével a χ érték is növekszik. Ez a növekedés jól követhető a **10. ábrán** is, amelyen a magnetit tartalom és szuszceptibilitás növekedését mutattam be. Következtetésként a későbbiekben előállításra kerülő kompozitokban az egészhez viszonyított tömegszázalékos összetételben a magnetit legalább 40%-ban szerepel. A mágnesezhetőséget a laboratóriumban erős mágnes segítségével empirikus úton is vizsgáltam, a 40%-os vagy annál több magnetitet tartalmazó minták vizes szuszpenzióból történő ülepitése jelentősen gyorsítható volt mágnes segítségével.



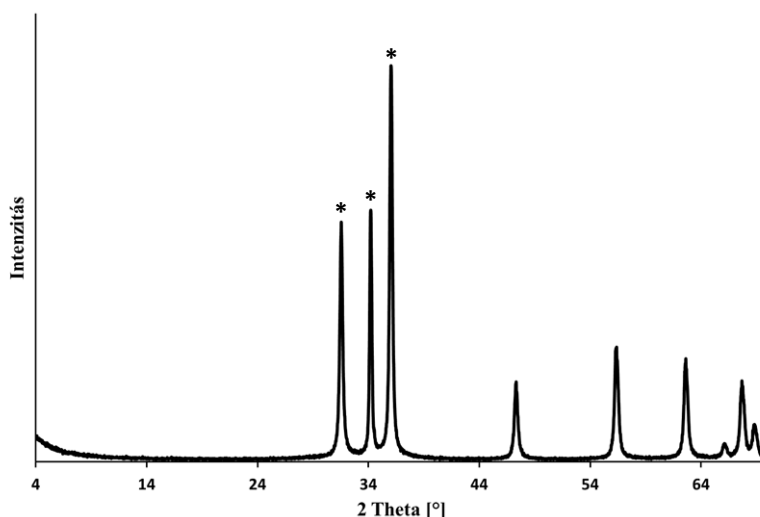
10. ábra: Magnetittartalom és mágneses szuszceptibilitás változása a Fe₃O₄-100% mintához képest

4.2 Cink-oxid

A cink-oxidot jelen munkám során is csapadékképzéses módszerrel állítottam elő. Tekintve, hogy a magnetitet NH₄OH oldat segítségével szintetizálom, így a ZnO előállításához is ezt választottam bázisnak. A szintézis sikerességét a következőkben bemutatott 4.2.1 Röntgendiffrakció fejezetben támasztom alá.

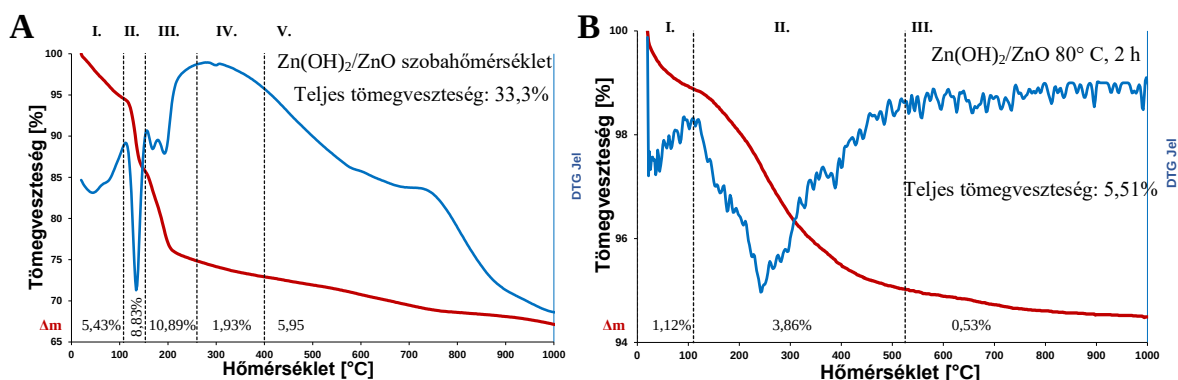
4.2.1 Röntgendiffrakció

A 3.2.3 Magnetit-halloysit-NiO-ZnO előállítása c. fejezetben említett szilárd fázisú átalakulás sikeressége alátámasztható a következő röntgendiffrakciós eredmény segítségével. A két órán át tartó 80 °C-os hőkezelés elegendő a Zn(OH)₂ – ZnO átalakuláshoz, nem szükséges további kiégetés, így a magnetit mágnességének roncsolása elkerülhető. Egyértelműen megfigyelhetők a 11. ábrán a ZnO-ra jellemző reflexiók 31,75°; 34,35° és 36,17° 2 theta szögnél, amelyeket csillaggal jelöltem, az azonosítás a ZnO (cinkit polimorf) PDF kártyák alapján 00-005-0664 és 01-075-7917.



11. ábra: A ZnO röntgenfelvétele.

4.2.1 Termikus analízis

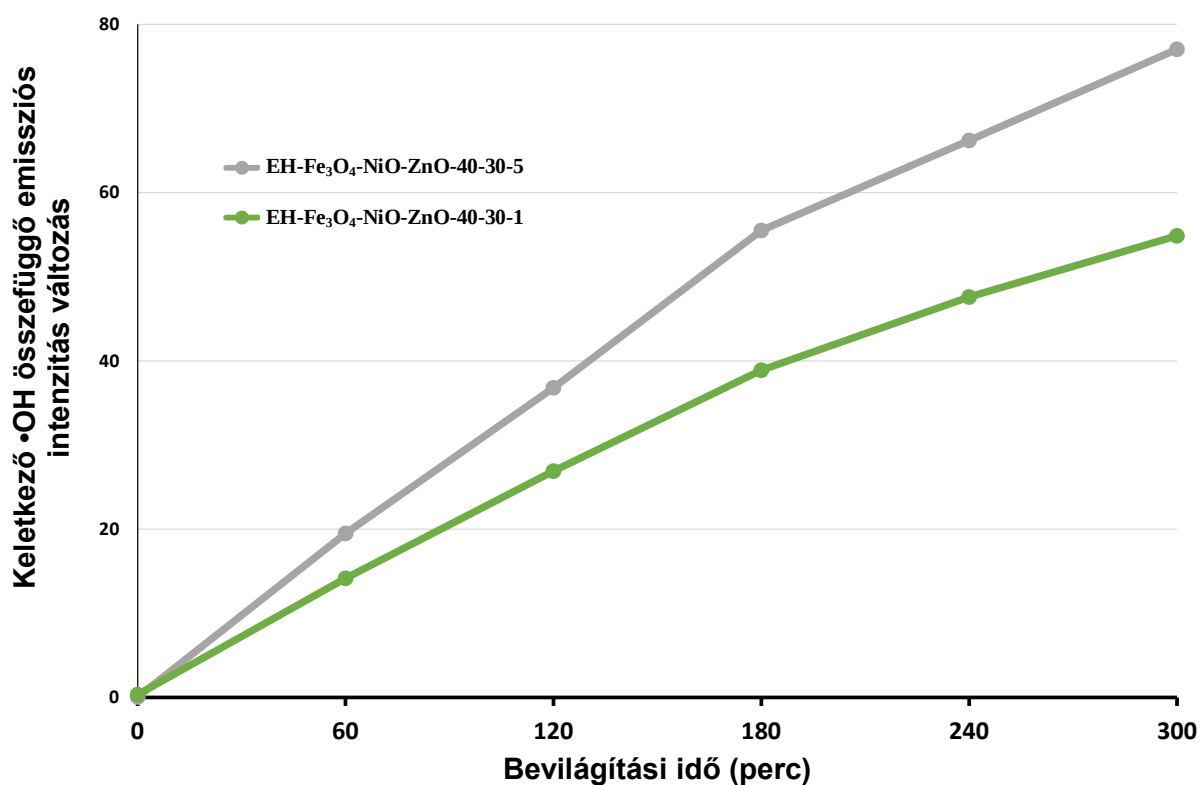


12. ábra: Szobahőmérsékleten és 80 °C-on szintetizált $\text{Zn(OH)}_2/\text{ZnO}$ termikus felvételei

A felvételeken a tömegcsökkenés szakaszonként követhető, a Zn(OH)_2 ZnO -dá történő átalakuláshoz az „A” ábrán a II. és a III. szakasz tartozik, a „B” ábrán az átalakulás a II. szakaszban következik be. Az I. szakaszban megjelenő csökkenés a tapadó/felületi víz távozását mutatja. A felvételeken megfigyelhető a röntgendiffrakcióval már igazolt tény, hogy a 80°C-os szintézissel ZnO állítható elő. Az 12. ábra „A” részén a szobahőmérsékleten előállított minta esetében a teljes tömegcsökkenés mértékéből (33,3%) következtethetünk arra, hogy a Zn(OH)_2 nagyobb arányban volt jelen, mint a ZnO . Az új 80°C-os szintézis eredményeként ZnO -ot kaptunk (12. ábra/B), ami a felvételen is látszik, a teljes tömegcsökkenés nagyon csekély, az előző mintához képest elhanyagolható 5,51%, tehát már nem történik nagymértékű $\text{Zn(OH)}_2 - \text{ZnO}$ átalakulás, ahol a vízvesztés tömegcsökkenést okozna. Ezzel az eredménnyel is alátámasztható a szintézisút sikeressége.

4.3 Vegyesoxid tartalom Zn/Ni arányának kiválasztása hatékonyság alapján

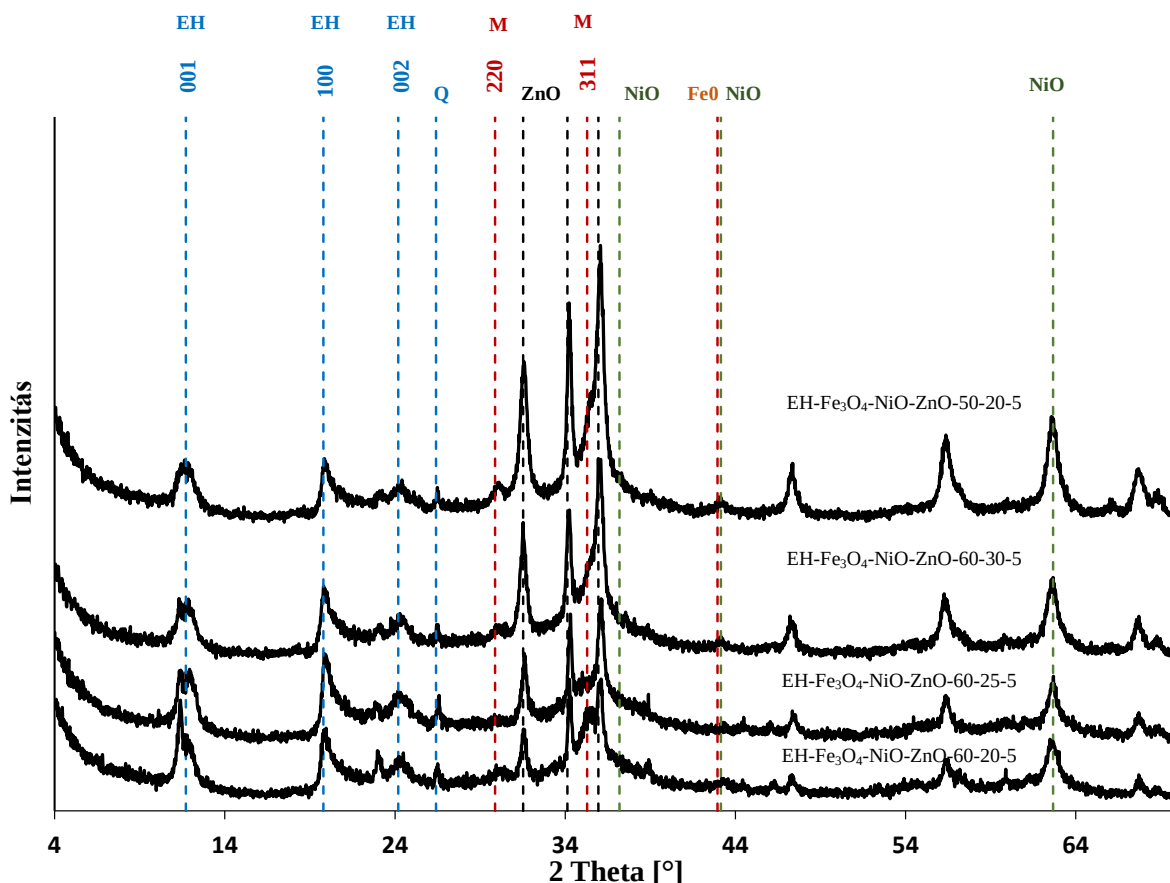
Kumarin tesztek alapján meghatároztam, milyen Zn/Ni arányú vegyesoxid esetében teljesítenek legjobban a minták. A korábbi munkám során vegyesoxidok vizsgálatakor meghatározásra került, hogy kumarin tesztvegyülettel az 5%-nál nagyobb nikkel arány (a vegyesoxidban a nikkel-oxid 5%-ban a cink-oxid 95%-ban van jelen) esetében a fotoaktivitás nagy mértékben romlik, ezért az optimalizálás érdekében az 5%-os mintán kívül, 1%-os tartalommal is végeztem tesztet, magnetit jelenléte mellett. Összehasonlítottam az 1% és 5% nikkel tartalmú minták eredményeit, amelyet a **13. ábra** foglal össze. A kumarin spektrális változása a melléklet **M-1. ábráján** követhető nyomon. A százalékos összetétel mindig a vegyesoxidon belüli nikkel-oxid arányra vonatkozik. Látható, hogy az 5%-os minta jobban teljesít, ami a korábbi eredményeimmel is összhangban van, ezért ezzel a 5:95 NiO:ZnO aránnyal folytatom a kompozit kísérleteket.



13. ábra: A különböző Ni:Zn arányú kompozitok fototesztje, az optimális vegyesoxid arány kiválasztásához

4.4 Halloysit-magnetit-vegyesoxid kompozitok

4.4.1 Röntgendiffrakció



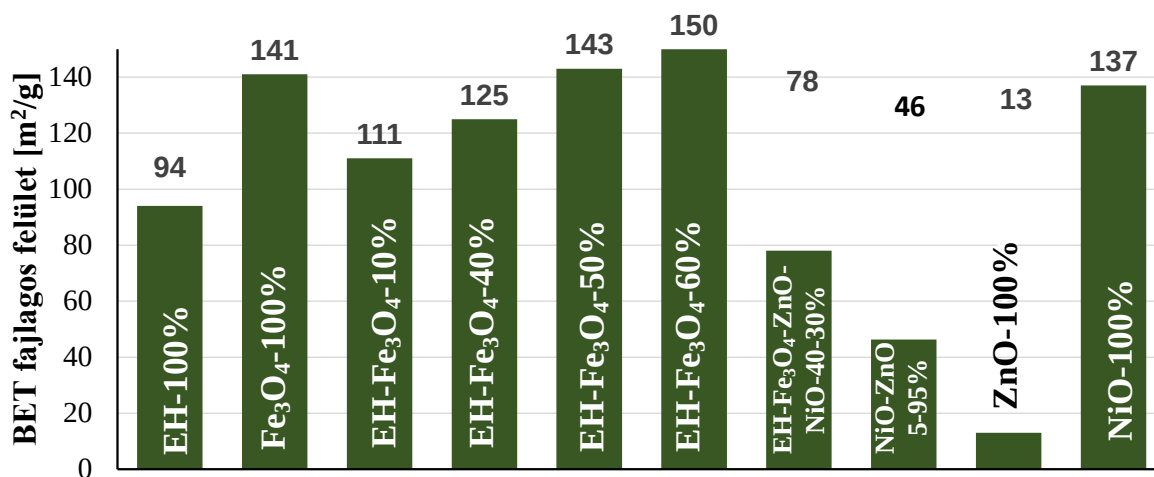
14. ábra: Halloysit-magnetit-vegyesoxid kompozitok röntgenfelvéte

A 14. ábrán látható a halloysit-magnetit-vegyesoxidokhoz tartozó röntgenfelvétel. Kék szaggatott vonallal jelöltem a halloysitra jellemző reflexiókat, amelyek minden mintában megjelennek, tehát bizonyítható jelenlétük a szerkezetben. A halloysit azonosítása a teljes diffraktogramm illesztésével a 00-029-1487 PDF kártya felhasználásával történt, ami nem kerül külön bemutatásra. Az ábrán a $d_{(001)}$, $d_{(100)}$, $d_{(002)}$, reflexiókat tüntettem fel a $11,93^\circ$; $20,01^\circ$ és $24,41^\circ$ 2θ értékeknél.[6,48] A magnetitre vonatkozó reflexiókat piros szaggatott vonal jelzi, ebben az esetben megállapítható a szintézis sikeressége, magnetit is található az összes kompozitban. Az azonosítás a 00-019-0629 (magnetit) PDF kártya felhasználásával történt, illetve az eredmények összhangban vannak az irodalmi adatokkal is.[42,49] A fő komponensek mellett kismértékű kvarc (Q) és fém vas (Fe0) is jelen van a mintában, ahogyan azt a 4.1.1 Röntgendiffrakció c. fejezetben a halloysit-magnetit kompozitoknál kifejtettem. A magnetit

tartalom növekedésével, reflexióinak relatív intenzitása is változik, ami jól látható a $35,51^\circ$ 2 theta szögnél megjelenő $d_{(311)}$ reflexió és a ZnO-hoz tartozó $36,17^\circ$ 2 thetánál megjelenő reflexió viszonyából. A ZnO-hoz tartozó reflexiók markánsan megjelennek $31,75^\circ$, $34,35^\circ$ és $36,17^\circ$ 2 theta szögnél, ami irodalmi adatok alapján a cinkit fázis jelenlétét bizonyítja, tehát a 80°C -on elvégzett szilárd fázisú átalakulás megtörtént.[50,51] A NiO azonosítása az XRD felvétel alapján rendkívül nehéz, mivel a mintákban nagyon kis mennyiségben van csak jelen.

4.4.1.1 Porozitás vizsgálat

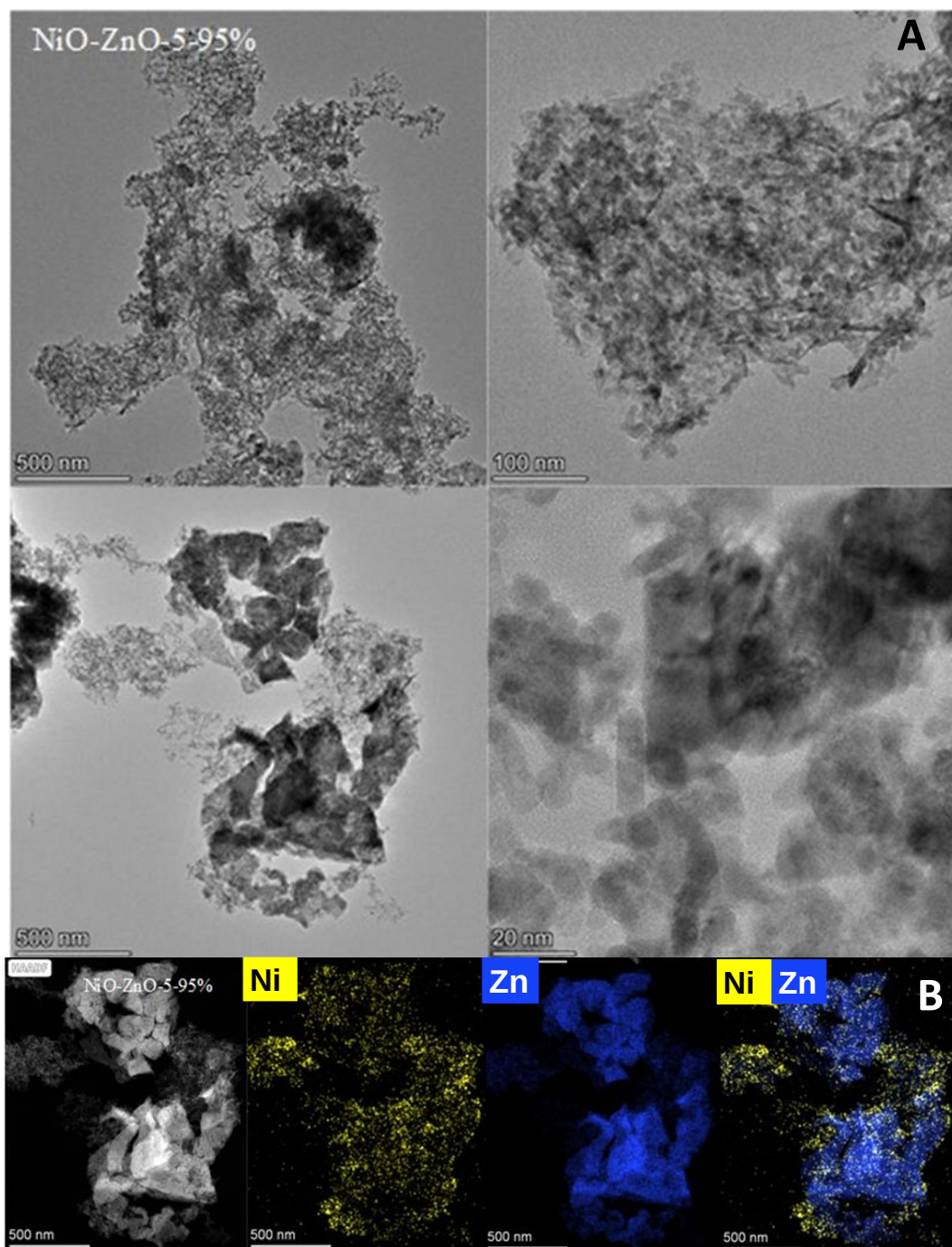
A BET fajlagos felület meghatározás eredményeit a **15. ábrán** mutatom be. Jól látható, hogy az általam előállított magnetit fajlagos felülete irodalmi értékekhez viszonyítva magas, $141\text{ m}^2/\text{g}$. [52,53] A 60%-ban magnetitet 40%-ban halloysitet tartalmazó minta értéke ennél is nagyobb, $150\text{ m}^2/\text{g}$. A 40-50% magnetittartalom esetében is kedvező értéket kapunk, ami a későbbi vegyesoxid-kompozitok előállítása szempontjából előnyös, hiszen azok is ekkora magnetit tartalommal rendelkeznek. Látható az ábrán, hogy a EH- Fe_3O_4 -NiO-ZnO-40-30-5 halloysit-magnetit-vegyesoxid kompozit minta esetében ($78\text{ m}^2/\text{g}$) a halloysit és a magnetit jelenléte nagymértékben javította a porozitást a tiszta vegyesoxid ($46,3\text{ m}^2/\text{g}$), és ZnO-100% ($13\text{ m}^2/\text{g}$) mintához képest is. A porozításvizsgálat részletes eredményei megtekinthetők a melléklet **M-1. táblázatában**. Így megállapítható, hogy fajlagos felület növelése szempontjából a kompozitképzés minden esetben előnyös.



15. ábra: A minták BET fajlagos felülete

4.4.1 Transzmissziós elektronmikroszkópia és EDX elemzés eredményei

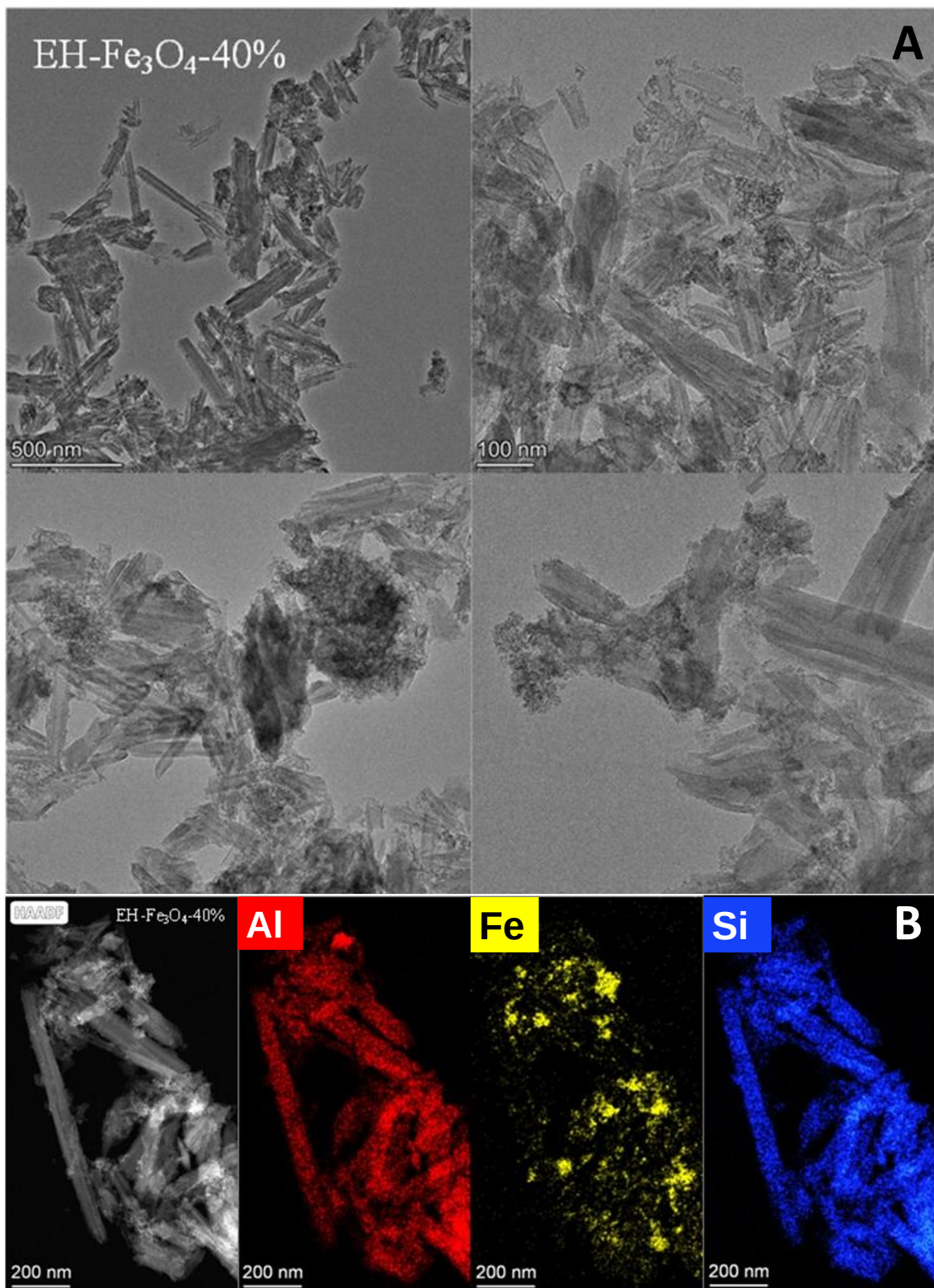
Az általunk optimálisnak határozott 5%-ban nikkel(II)-oxidot, 95%-ban cink-oxidot tartalmazó tiszta vegyesoxid mintáról TEM felvétel is készült (**16. ábra/A**), amelyen megfigyelhető a ~20 nm-es részecskeméret. Az elemeloszlás térképen (**16. ábra/B**) pedig jól látható, hogy a mintában a ZnO mellett kis intenzitással a NiO is megjelenik.



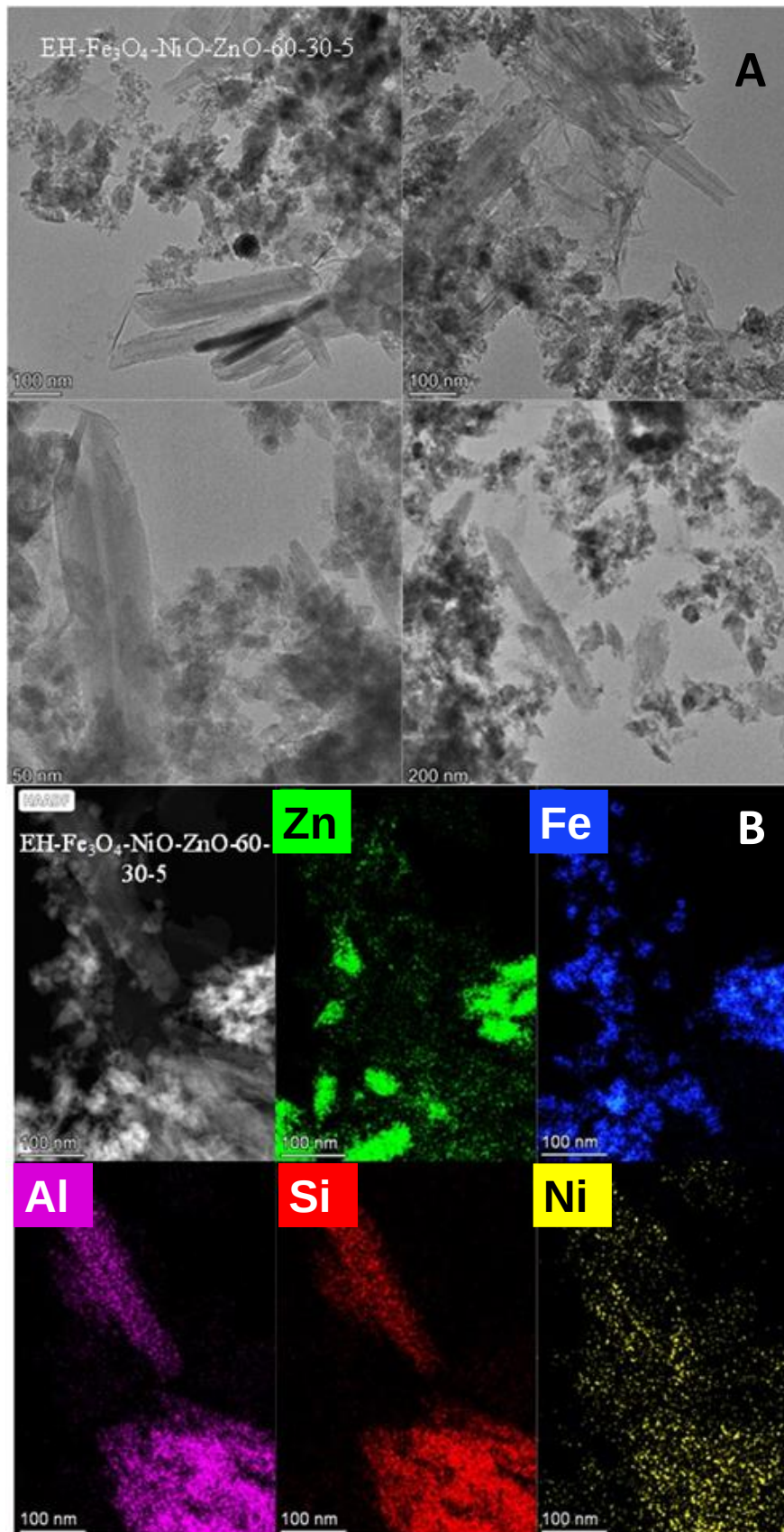
16. ábra: a NiO-ZnO5-95%-os minta TEM (**A**) és EDX (**B**) felvétele

A **17. ábra** A részén a halloysit-magnetit kompozit figyelhető meg. Látható, hogy a halloysit tekercses szerkezete ~200-500 nm nagyságú és a külső felületén helyezkednek el a ~ 10-20 nm-es magnetit szemcsék. Az elemeloszlás térképen (**17. ábra/B**) a halloysit a fő alkotó elemivel az alumíniummal és a szilíciummal jelölt területekkel bizonyítható, míg a magnetit kialakulását és elhelyezkedését a vas jelenléte támasztja alá. Az EH-100%, tehát a tiszta halloysitot tartalmazó minta TEM és EDX felvételei a mellékletben (**M-3. ábra, M-4. ábra**) találhatók. A kutatócsoportban korábban a tiszta halloysitot vizsgálták, és az átlagos tekercshossz a vizsgált részecskék esetében kb. kétharmad arányban 50-200 nm közé esett, 400 nm felett az előfordulás nagyon ritka volt, kevesebb, mint 5%. Ezzel ellentétben látható, hogy a jelen dolgozatban bemutatott kompozitokban a megfigyelt halloysit tekercsek mérete jellemzően nagyobb, 500 nm körüli, de emellett kisebb struktúrák is megfigyelhetők, 100-200 nm-es nagysággal. [54]

A kompozitok közül a halloysit-magnetit-Ni-ZnO-60-30-5 mintát vizsgáltuk (**18. ábra/A**). Az elemeloszlás térkép segítségével beazonosítható, hogy a hosszúkás tekercses szerkezetű részecskék halloysitok, amelyek külső felületén jelennek meg a nagyságrenddel kisebb, 10-20 nm méretű, magnetit és vegyesoxid kristallitok, valamint ezek aggregációi. Az EDX vizsgálat során a domináns Zn tartalom mellett csak kimutatási határ közelében, bizonytalanul mérhető Ni tartalom volt azonosítható (**18. ábra/B**).



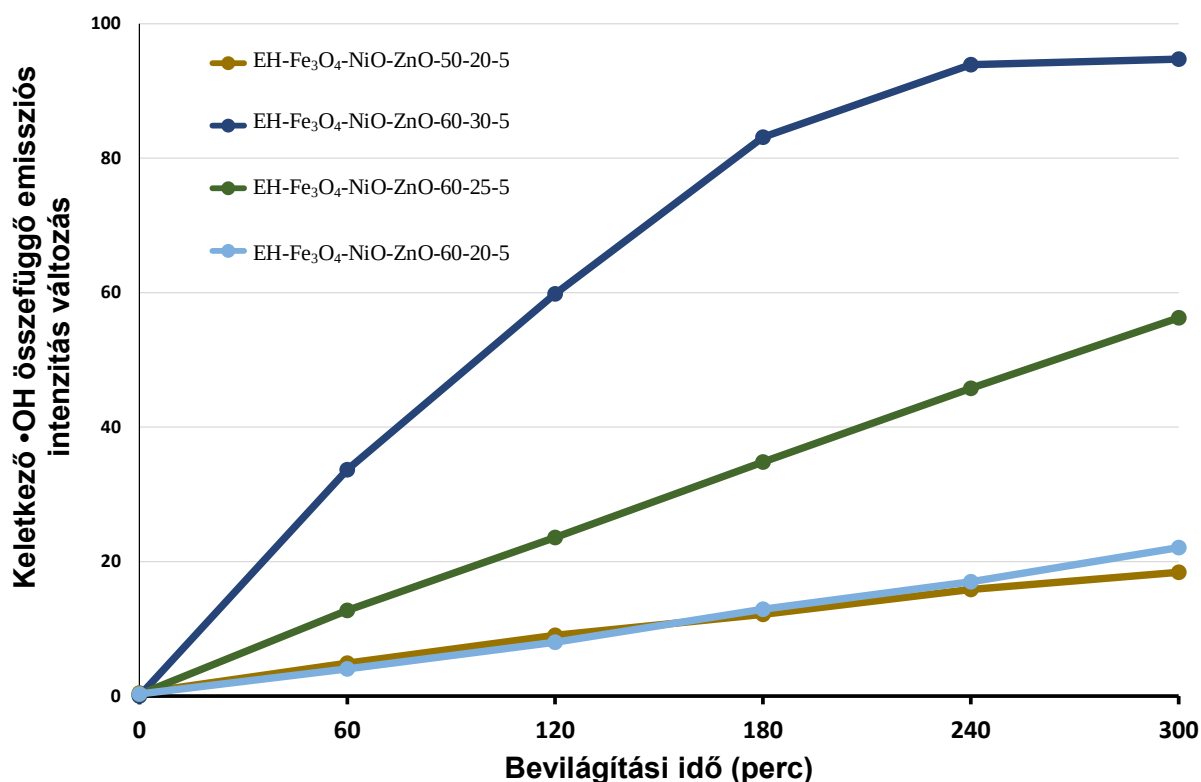
17. ábra: Halloysit-magnetit kompozit (EH-Fe₃O₄-40%) TEM (A) és EDX (B) felvétele



18. ábra: Halloysit-magnetit-NiO-ZnO kompozit TEM (A) és EDX (B) felvétele

4.4.2 Vegyesoxid és magnetit tartalom változtatásának hatása a fotoaktivitásra

A 19. ábrán látható a különböző összetételű halloysit-magnetit-vegyesoxid kompozitok fotokatalitikus tesztjének eredményei kumarin gyökbefogó vegyülettel. A 3. táblázat alapján elkészített összetételekben hasonlítottam össze a kompozitokat, a kumarin spektrális változásai a melléklet M-2. ábráján követhetők nyomon. Egyértelműen kiemelkedik a minták közül fotokatalitikus teljesítményben a EH-Fe₃O₄-NiO-ZnO-60-30-5 minta, ami az összes kompozit közül a legnagyobb arányban (30%) tartalmaz vegyesoxidot, a vegyesoxid arány emelésével együtt megfigyelhető a hatékonyság nagymértékű növekedése, 20-ról 30% történő változtatásnál a hatékonyság több, mint négyszeresére nő. Minden minta esetében elmondható, hogy magnetit tartalmuk 40% feletti, így mágneses impedancia spektroszkópiával mágnesességük minimálisan, de kimutatható.



19. ábra: Különböző összetételű halloysit-magnetit-vegyesoxid kompozitok fotokatalitikus eredményei

5 Összefoglalás

Dolgozatomban bemutattam a magnetit tartalmú halloysit-NiO-ZnO kompozitok előállítását területén végzett munkámat. Célkitűzésem mágnesszeperálható nanokompozitok fejlesztése, melyek alkalmasak szerves szennyezők fotokatalitikus bontására. A korábban már jól működő halloysit-NiO-ZnO rendszert egészítettem ki magnetit szerkezetbe ágyazásával, majd az elválasztás és a mágneses tulajdonságok mellett a rendszer fotokatalitikus aktivitását is ellenőriztem. A laboratóriumi munka során, a kísérleti terv alapján sikeresen előállítottam tisztán a magnetitet, majd először halloysit-magnetit kompozitok vizsgálatán keresztül meghatároztam azt a minimális magnetit mennyiséget, ami segíti a sikeres elválasztást. A mágneses tulajdonságot impedancia spektroszkópiával határoztam meg, illetve figyeltem az ülepíthetőséget is. Eredményként megkaptam, hogy a magnetit tartalomnak legalább 40%-nak kell lennie a sikeres elválasztáshoz és az észlelhető mágneses szuszceptibilitáshoz, így ezen tömegszázalékos összetétel környékén mozog az előállított halloysit-magnetit-vegyesoxid kompozitokban a magnetit mennyisége. Mivel a magnetit mágneses tulajdonsága érzékeny a magas hőmérsékletre, a ZnO előállítását szilárdfázisú átalakítással, 80°C-on kellett elvégezni. A sikeres szintéziseket XRD vizsgálattal támasztottam alá. A vegyesoxid kompozitokhoz meghatároztam az optimális NiO/ZnO arányt, amelyet magnetit jelenléte mellett folyadékfázisú fotokatalitikus teszttel, $\lambda_{\max}=365\text{nm}$ -es UV besugárzás mellett, kumarin gyökbefogó vegyülettel ellenőriztem. Az eredmények alapján az 5%-os nikkell-oxid tartalom bizonyult a legjobbnak, így a különböző összetételű halloysit-magnetit-NiO-ZnO kompozitokban a NiO:ZnO aránya minden esetben 5:95. A kompozitok összetételét a jelenlegi és korábbi eredmények alapján úgy határoztam meg, hogy a magnetittartalom 40% a vegyesoxid tartalom pedig 30% körül mozogjon, az így kialakított négy minta közül kiválasztottam a legjobban teljesítőt a kumarinnal végzett fotokatalitikus teszt alapján. A kompozitok szerkezetét nagyműszeres analitikai vizsgálatokkal (XRD, BET fajlagos felület, TEM) minősítettem.

A jövőben célszerű vizsgálni a kompozitok stabilitását és újrahasználatosságát, valamint napfény általi gerjeszthetőségét is. Eredményeim alapján a magnetittel módosított halloysit alapú NiO-ZnO vegyesoxid kompozitok sikeresen alkalmazhatók folyadékfázisú, aromás gyűrűt tartalmazó szerves szennyezők bontásában, így potenciálisan alkalmazhatók lehetnek környezeti szennyezők eltávolításában, valamint a fázisszeperációs lépésben is alkalmazható lehet mágnes, a korábban alkalmazott nagyobb energiaigényű centrifuga helyett.

Irodalomjegyzék

- [1] P. Stefanovits, G. Filep, G. Fülek, Talajtan, 1999.
- [2] F.Bergaya, B.K.G. Theng, G.Lagaly, Handbook of Clay Science, Elsevier Ltd., 2006.
- [3] 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).
- [4] 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>.
- [5] 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>.
- [6] 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>.
- [7] Nikkel(II)-oxid, (2017). http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0926&p_version=1&p_lang=hu.
- [8] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 14805, Nickel oxide, (2021). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nickel-oxide>.
- [9] C. Diao, C. Huang, C. Yang, C. Wu, Morphological , Optical , and Electrical Properties of p-Type Nickel Oxide Thin Films by Nonvacuum Deposition, (2020).
- [10] 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>.
- [11] 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>.
- [12] 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>.
- [13] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 14805, Nickel oxide, (2021). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nickel-oxide>.
- [14] 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.

- [15] P. Ghosh, S. Senthilarasu, T. Nixon, S. Krishnamurthy, Influence of Nanostructures in Perovskite Solar Cells, in: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier, 2016: pp. 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.04062-5>.
- [16] M.G. Ortiz, A. Visintin, S.G. Real, Synthesis and electrochemical properties of nickel oxide as anodes for lithium-ion batteries, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (2020) 114875. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114875>.
- [17] 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>.
- [18] 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>.
- [19] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials*. 7 (2014) 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>.
- [20] 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>.
- [21] 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>.
- [22] 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>.
- [23] H. Czili, A. Horváth, Applicability of coumarin for detecting and measuring hydroxyl radicals generated by photoexcitation of TiO₂ nanoparticles, *Appl Catal B*. 81 (2008) 295–302. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2008.01.001>.
- [24] 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>.
- [25] 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.
- [26] M. Rahman, Concepts of semiconductor photocatalysis -Introductory Chapter: Fundamentals of Semiconductor Photocatalysis. Concepts of Semiconductor Photocatalysis, 2019.

- [27] K. Mogyorósi, Titán-dioxid nanorészecskék és titán-dioxid/rétegszilikát adszorbens - fotokatalizátor rendszerek előállítása és minősítése. Doktori (PhD) Értekezés. Szegedi Tudományegyetem., (2003).
- [28] Z. Warren, J. Wenk, D. Mattia, Increased photocorrosion resistance of ZnO foams via transition metal doping, *RSC Adv.* 13 (2023) 2438–2450. <https://doi.org/10.1039/d2ra06730g>.
- [29] O. V. Alekseeva, D.N. Smirnova, A. V. Noskov, M.N. Shipko, A. V. Agafonov, Synthesis, Structure, and Properties of Halloysite/Magnetite Composite, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 58 (2022) 275–281. <https://doi.org/10.1134/S2070205122020022/TABLES/3>.
- [30] D.A. Rivani, I. Retnosari, Kusumandari, T.E. Saraswati, Influence of TiO₂ addition on the magnetic properties of carbon-based iron oxide nanocomposites synthesized using submerged arc-discharge, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 509 (2019) 012034. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012034>.
- [31] A.G. Niculescu, C. Chircov, A.M. Grumezescu, Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review, *Methods.* 199 (2022) 16–27. <https://doi.org/10.1016/J.YMETH.2021.04.018>.
- [32] L.Y. Novoselova, Nanoscale magnetite: New synthesis approach, structure and properties, *Appl Surf Sci.* 539 (2021) 148275. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.148275>.
- [33] N. Dudchenko, S. Pawar, I. Perelshtein, D. Fixler, Magnetite Nanoparticles: Synthesis and Applications in Optics and Nanophotonics, *Materials.* 15 (2022) 2601. <https://doi.org/10.3390/ma15072601>.
- [34] A.G. Niculescu, C. Chircov, A.M. Grumezescu, Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review, *Methods.* 199 (2022) 16–27. <https://doi.org/10.1016/J.YMETH.2021.04.018>.
- [35] 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>.
- [36] 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>.
- [37] 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>.
- [38] K. Mamulová Kutláková, 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>.

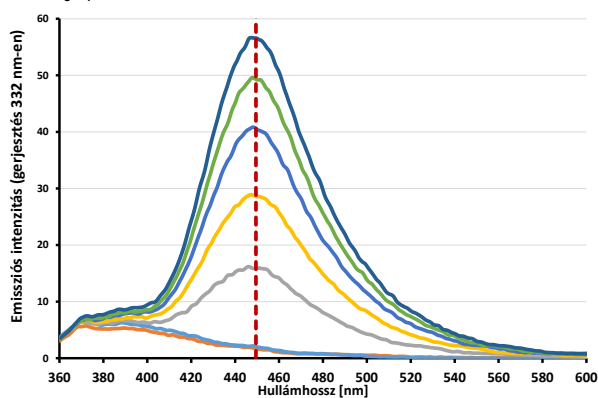
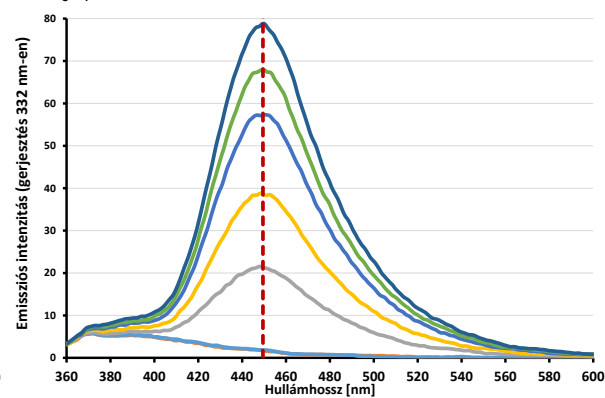
- [39] B. Zsirka, V. Vágvolgyi, K. Györfi, E. Horváth, R.K. Szilágyi, E. Szabó-Bárdos, S. Balogh, J. Kristóf, Compositional, structural, and surface characterization of heat-treated halloysite samples : Influence of surface treatment on photochemical activity, *Appl Clay Sci.* 212 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106222>.
- [40] H. Hamza, A.M. Ferretti, C. Innocenti, K. Fidecka, E. Licandro, C. Sangregorio, D. Maggioni, An approach for magnetic halloysite nanocomposite with selective loading of superparamagnetic magnetite nanoparticles in the lumen, *Inorg Chem.* 59 (2020) 12086–12096. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01039>.
- [41] K. Petcharoen, A. Sirivat, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method, *Materials Science and Engineering: B.* 177 (2012) 421–427. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.01.003>.
- [42] P. Berger, N.B. Adelman, K.J. Beckman, D.J. Campbell, A.B. Ellis, G.C. Lisensky, *Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid W*, 1999.
- [43] O. V. Alekseeva, D.N. Smirnova, A. V. Noskov, O.Y. Kuznetsov, M.A. Kirilenko, A. V. Agafonov, Mesoporous halloysite/magnetite composite: Synthesis, characterization and in vitro evaluation of the effect on the bacteria viability, *Mater Today Commun.* 32 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.103877>.
- [44] 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).
- [45] Ruffgeo database, (n.d.). <https://ruff.info/magnetite/display=default/R061111> (accessed March 8, 2023).
- [46] T. Le Ba, A.Q. Alkurdi, I.E. Lukács, J. Molnár, S. Wongwises, G. Gróf, I.M. Szilágyi, A Novel Experimental Study on the Rheological Properties and Thermal Conductivity of Halloysite Nanofluids, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1834. <https://doi.org/10.3390/nano10091834>.
- [47] F. Heider, A. Zitzelsberger, K. Fabian, Magnetic susceptibility and remanent coercive force in grown magnetite crystals from 0.1 μm to 6 mm, *Physics of the Earth and Planetary Interiors.* 93 (1996) 239–256. [https://doi.org/10.1016/0031-9201\(95\)03071-9](https://doi.org/10.1016/0031-9201(95)03071-9).
- [48] B. Zsirka, V. Vágvolgyi, 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>.
- [49] RRuffinfo, (n.d.). <https://ruff.info/magnetite/display=default/R080025> (accessed April 11, 2023).
- [50] M. Origlieri, RRuff Info - Zincite, (n.d.). <https://ruff.info/zincite/display=default/R050419>.

- [51] D.G. Kihara K, Zincite, (n.d.). http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/xtal_data/DIFfiles/06025.txt.
- [52] A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, Nano magnetite decorated multiwalled carbon nanotubes: a robust nanomaterial for enhanced carbon dioxide adsorption, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 889–895. <https://doi.org/10.1039/C0EE00076K>.
- [53] M.K. Shahid, Y. Kim, Y.G. Choi, Magnetite synthesis using iron oxide waste and its application for phosphate adsorption with column and batch reactors, *Chemical Engineering Research and Design*. 148 (2019) 169–179. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2019.06.001>.
- [54] 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) 106222. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106222>.

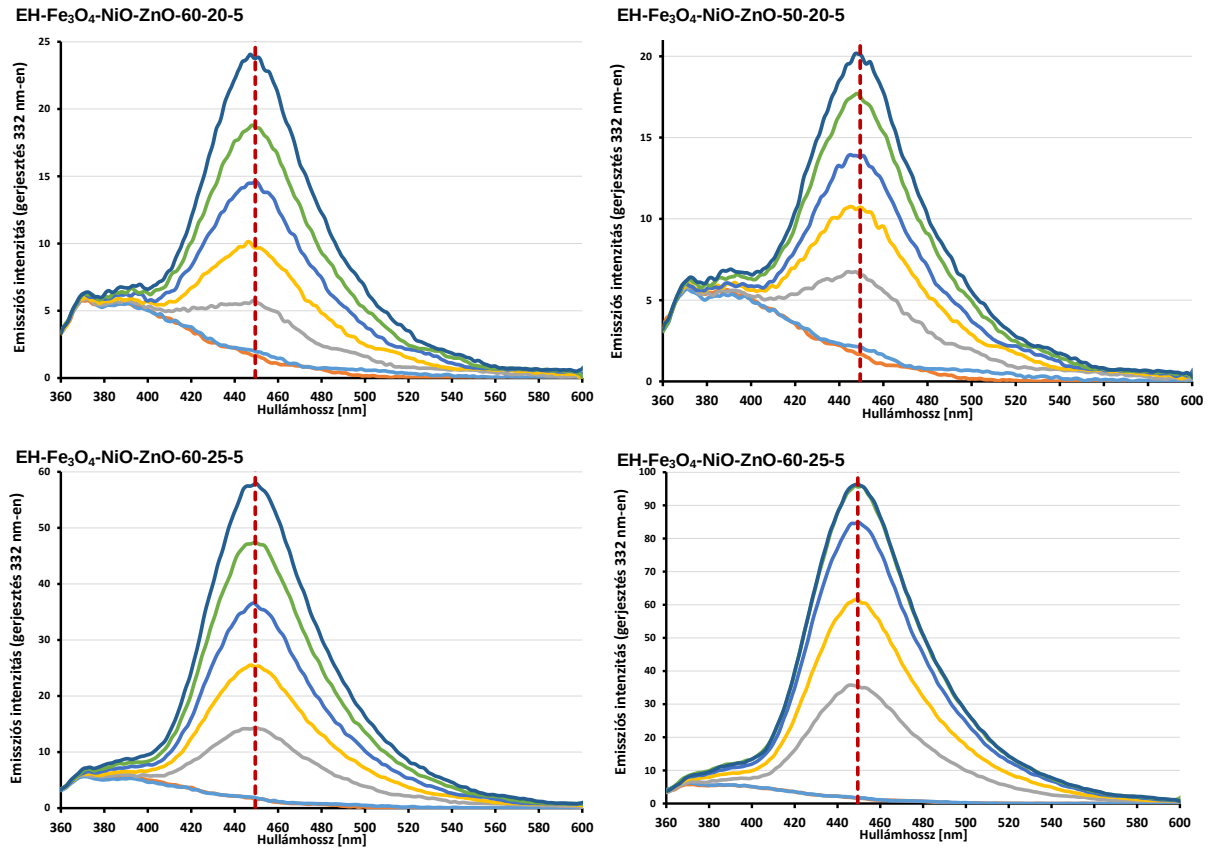
Melléklet

M-1. táblázat: Porozitásvizsgálat eredményei

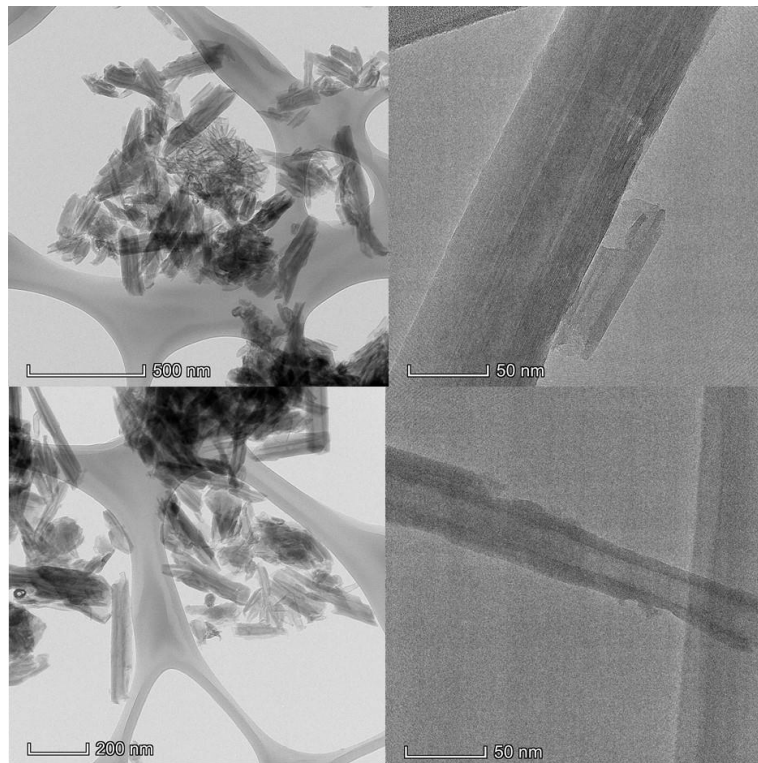
Minta	S_{BET} , m ² /g	S_{mikro} , m ² /g	V, cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	D_{av} , nm
EH-100%	94	14	0,4062	0,0059	9,4
Fe ₃ O ₄ -100%	141	45142,00	0.320733	0,002418	45143,00
EH- Fe ₃ O ₄ -10%	111	20,0	0,2889	0,00793	45235,00
EH- Fe ₃ O ₄ -40%	125	45184,00	0,278123	0,006263	45176,00
EH- Fe ₃ O ₄ -50%	143	44943,00	0,2582	0,00661	45114,00
EH- Fe ₃ O ₄ -60%	150	44944,00	0,2557	0,00706	45110,00
EH- Fe ₃ O ₄ -NiO-ZnO-40-30-5	78	44959,00	0,3933	0,00044	44975,00
NiO-ZnO-5-95%	46	0,4	0,3518	0,00027	20,7
ZnO-100%	13	45114,00	0,05622	0,00087	17,4
NiO-100%	137	7,3	0,00208	0,2567	5,5

EH-Fe₃O₄-NiO-ZnO-40-30-1EH-Fe₃O₄-NiO-ZnO-40-30-5

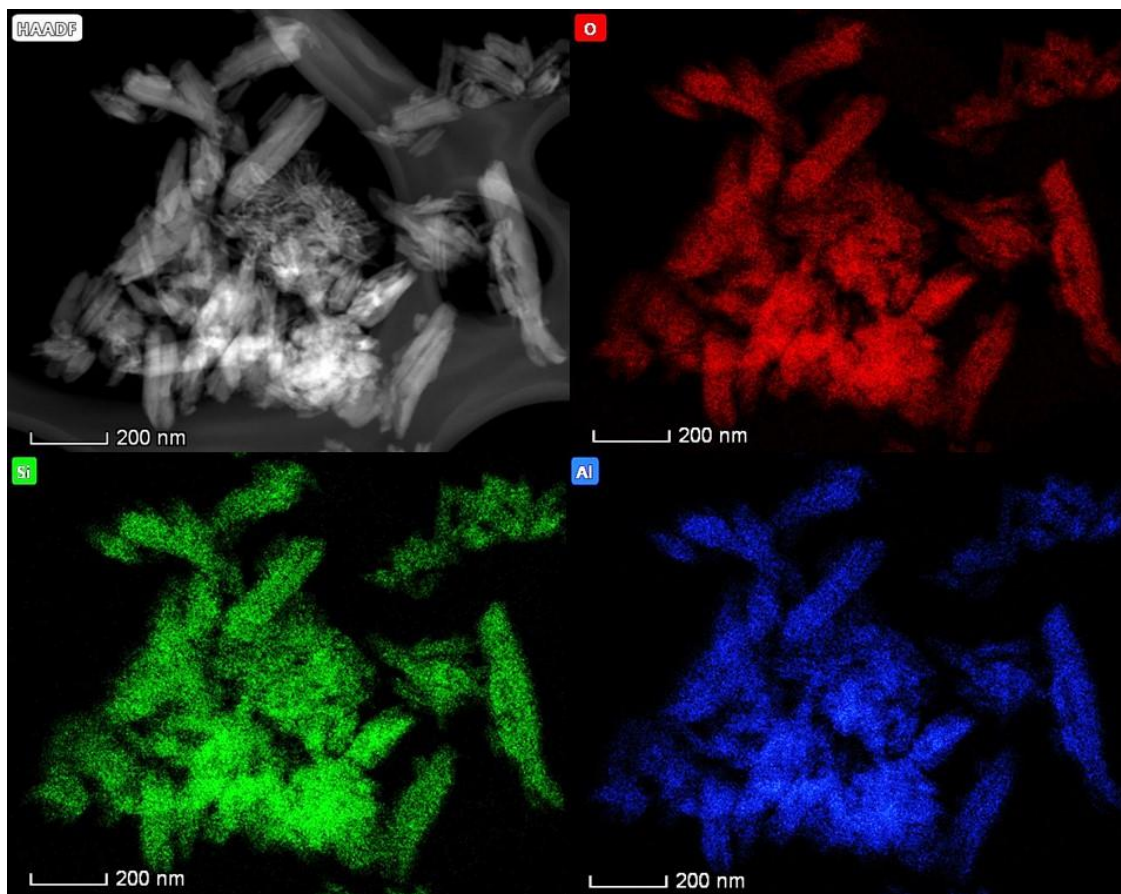
M-1. ábra: Különböző nikkel(II)-oxid tartalmú minták kumarinnal tesztelt spektrumai



M-2. ábra: Különböző összetételű minták kumarinnal tesztelt spektrumai



M-3. ábra: EH-100% minta TEM felvétele



M-4. ábra: EH-100% minta EDX felvétele

Köszönetnyilvánítás

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

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

Köszönöm Dr. Kristófné Dr. Makó Évának és Őze Csillának a röntgendiffrakciós mérések elvégzését, Dr. Juzsakova Tatjánának a porozitásvizsgálatok, Pekker Péternek a TEM-EDX, Dr. Guba Sándornak az impedancia spektroszkópiai mérések elkészítését. Továbbá köszönöm Dr. Zsirkáné Dr. Fónagy Orsolya segítségét az emissziós spektrofotometriai mérésekben.

A Kulturális és Innovációs Minisztérium ÚNKP-22-2 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból finanszírozott szakmai támogatásával készült. (Tóth Eliza)