

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

GYÓRFI KATALIN



Pannon Egyetem 2022

Környezettechnológiai célokra alkalmas kaolinit nanokompozitok előállítása, szerkezeti és felületi jellemzésük

Doktori (PhD) értekezés

DOI:10.18136/PE.2022.814

Témavezető:

Dr. Horváth Erzsébet

professor emerita

Készült a Pannon Egyetem

Vegyésmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

2022

Az értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében készült a Pannon Egyetem
Vegyészmérnöki- és Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében

Anyagtudományok és technológiák tudományágban

Írta: Gyórfi Katalin

Témavezető: Dr. Horváth Erzsébet

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

.....
Dr. Horváth Erzsébet
(témavezető)

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

Bíráló neve: igen /nem

.....
(bíráló)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

.....
(a Bíráló Bizottság elnöke)

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

Veszprém,

.....
(az EDHT elnöke)

Tartalomjegyzék

Kivonat	10
Abstract	11
Abstrakt	12
Köszönetnyilvánítás	14
1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés.....	2
2.1. A kaolinit és halloysit rendszertani besorolása.....	2
2.2. A kaolinit szerkezete	3
2.3. A halloysit szerkezete	5
2.4. Kaolinit és halloysit morfológiája	6
2.5. Felületi töltés, aktívhelyek kialakulása.....	7
2.6. Kristályrendezettség	9
2.7. A kaolinit és a halloysit fajlagos felülete, porozitása	9
2.8. Felületmódosítás	10
2.8.1. Interkaláció	11
2.8.2. Exfoliáció – delamináció	13
2.8.3. Termikus aktiválás.....	14
2.8.4. Mechanokémiai aktiválás	16
2.8.5. Savas felületkezelés	16
2.8.6. Szilanizálás	17
2.9. Kaolinit és halloysit felhasználása.....	18
2.9.1. Nyers agyagásványok ipari felhasználása	18
2.9.2. Felületmódosított agyagásványok felhasználása	19
2.10. A kaolinit és a halloysit fotokémiai aktivitása	22
2.11. Szennyezők jelenléte és szerepe	23

3.	Célkitűzés	26
4.	Anyagvizsgálati módszerek.....	28
4.1.	Röntgen diffrakció	28
4.2.	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia	30
4.3.	Termikus analízis.....	31
4.4.	Szilárd fázisú ^{27}Al MAS NMR és ^{27}Al CP MAS NMR, illetve proton NMR spektroszkópia.....	31
4.5.	Hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD)	33
4.6.	Porozitás	33
4.7.	Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM).....	34
4.8.	Induktív csatolású plazma optikai emissziós módszer (ICP-OES)	34
4.9.	Inverz gázkromatográfia (IGC)	34
5.	Kísérleti rész.....	35
5.1.	Felületkezelő módszerek	36
5.1.1.	Kereskedelmi halloysit (SHNT) felületmódosítása hőkezeléssel (SHNT-X-Y)	36
5.1.2.	Kaolinit nanostruktúra előállítás (Knano).....	36
5.1.3.	A kaolinit felületmódosítása savas kezeléssel (K-X-Y).....	37
5.1.4.	SHNT-ZnO és HTN2-ZnO nanokomplexek kialakítása	37
5.1.5.	Minta-jelölések és a kezelési mód összefoglaló táblázata.....	38
5.2.	Fotokémiai aktivitás tesztelése	39
5.2.1.	Oxálsav bonthatóságának vizsgálata	39
5.2.2.	Kumarin bonthatóságának vizsgálata	39
5.2.3.	Toluol bonthatóságának vizsgálata.....	40
5.2.4.	Metilnarancs bonthatóságának vizsgálata	40
5.2.5.	4-nitrofenol bonthatóságának vizsgálata	40
5.3.	Alkalmazott szerkezet- és felületvizsgáló módszerek mérési paramétere.....	41
5.3.1.	Röntgen diffrakció	41

5.3.2.	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia	41
5.3.3.	Termikus analízis.....	41
5.3.4.	Szilárd fázisú mágneses magrezonancia spektroszkópia.....	41
5.3.5.	Fajlagos felület és porozitás	42
5.3.6.	Hőmérséklet-programozott deszorpciós eljárás.....	42
5.3.7.	Transzmissziós elektronmikroszkóp.....	42
5.3.8.	UV-Vis fluoreszcens spektroszkóp	43
5.3.9.	Induktív csatolású plazma optikai emissziós módszer	43
5.3.10.	UV-Vis spektrofotométer	43
5.3.11.	Inverz gázkromatográfia.....	43
6.	Eredmények és értékelésük	44
6.1.	A hibahelyek hatása a fotokémiai aktivitásra: kereskedelmi (SHNT) és természetes halloysitok (HNT1, HNT2).....	44
6.1.1.	A hőkezelés hatására végbemenő folyamatok követése termogravimetriával (TG)	45
6.1.2.	A hőkezelés hatása a kristályszerkezetre: XRD	47
6.1.3.	A hőkezelés hatása a kristályszerkezetre: ²⁷ Al MAS NMR	50
6.1.4.	A hőkezelés hatása a kristályszerkezetre: FT IR	51
6.1.5.	A hőkezelés hatása a morfológiára: a fajlagos felület változása	53
6.1.6.	A hőkezelés hatása a morfológiára: TEM	54
6.1.7.	A hibahelyek sav/bázis karakterének meghatározása.....	58
6.1.8.	A fotokémiai aktivitás vizsgálata oxálsav bonthatóságán keresztül.....	64
6.1.9.	A fotodegradáció fizikai, kémiai hátterének lehetséges mechanizmusai	67
6.1.10.	Következtetések a kétrétegű agyagásványok fotokémiai viselkedésére vonatkozóan	69
6.2.	Magas ásványos és szerkezeti vastartalommal rendelkező kaolin exfoliálhatóságának vizsgálata.....	70

6.2.1.	A csereinterkalációs folyamat nyomon követése és az exfoliálhatóság tapasztalatai	70
6.2.2.	Előzetesen savazott kaolinit minta exfoliálhatóságának vizsgálata	73
6.2.3.	A vassal szennyezett kaolin fotokémiai aktivitás változása az exfoliáció hatására	75
6.2.4.	Exfoliációs eljárás tapasztalatai, különös tekintettel a fotokatalizátorként való alkalmazhatóságra	76
6.3.	Az ásványos és a szerkezeti vas hatása a kaolinok fotokémiai aktivitására	77
6.3.1.	Savazás hatása a kristályszerkezetre: XRD	77
6.3.2.	Savazás hatása az elemeloszlásra: TEM, EDX vizsgálatok	78
6.3.3.	Porozitás és fajlagos felület változása a savazás hatására	81
6.3.4.	Savazás hatása az Al-koordinációs szám változására: ²⁷ Al MAS NMR vizsgálat	82
6.3.5.	Hibahelyek sav/bázis karakterének vizsgálata.....	83
6.3.6.	Fotokémiai aktivitás vizsgálata savazott minták esetén	85
6.3.7.	K-8-3-W minta fotokémiai aktivitásának növelése hőkezeléssel.....	87
6.3.8.	Ásványos és szerkezeti vastartalommal rendelkező kaolinit minta savazással történő felületmódosításából levonható következtetések	89
6.4.	A TPD vizsgálatok hibái, magas vastartalommal rendelkező kaolinit példáján; a mintaelőkészítés hőmérsékletének megválasztása termikus analízis segítségével (TG/DTG, CRTA).....	90
6.5.	Kísérlet környezetvédelmi szempontból figyelemre méltó tesztvegyületek bontására, felületmódosított TO típusú agyagásványokon: toluol, metilnarancs és 4-nitrofenol bontása.....	93
6.5.1.	Toluol bonthatóságának vizsgálata.....	93
6.5.2.	Metilnarancs bonthatóságának vizsgálata	100
6.5.3.	4-nitrofenol bonthatóságának vizsgálata	102
6.5.4.	A különböző tesztanyagok bontási hatékonyságából levonható következtetések	105

6.6.	Kísérlet a felület sav/bázis tulajdonságainak jellemzésére, inverz gázkromatográfiás (IGC) módszerrel.....	106
6.6.1.	Kezeletlen minta (K)	107
6.6.2.	Savazott kaolinit minta (K-11-3).....	108
6.6.3.	Savazott kaolinit minta (K-8-3-W).....	110
6.6.4.	Kezeletlen halloysit minta (HNT1)	111
6.6.5.	SHNT – TiO ₂ kompozit (SHNT-400-45-TiO ₂)	113
6.6.6.	Ciklikussági vizsgálatok (K-11-3-C).....	114
6.6.7.	Ciklikussági vizsgálat (HNT1-C).....	116
6.6.8.	A bontási hatások és a felületi/termodinamikai tulajdonságok közötti korreláció keresése	117
6.6.9.	Az IGC módszerrel meghatározott sav/bázis tulajdonságokból levonható következtetések	119
7.	Összefoglalás.....	120
8.	Tézisek	122
9.	Publikációk, előadások és poszterek jegyzéke	125
9.1.	Dolgozat témájához kapcsolódó publikációk, előadások és poszterek jegyzéke	125
9.2.	Dolgozat témájához nem közvetlenül kapcsolódó publikációk, előadások és poszterek jegyzéke.....	126
10.	Melléklet.....	128
10.1.	A halloysit mintából távozó OH-csoport mennyiségének számítási módja	128
10.2.	HNT1, HNT2, SHNT és a hőkezelt minták TPD adatai.....	129
10.3.	Vastartalom mennyiségének változása a savazás és az exfoliáció hatására	130
10.4.	Vastartalommal rendelkező kaolinit minta termikus analízise	131
10.5.	IGC módszerrel meghatározott felületi tulajdonságok adatai.....	132
10.5.1.	Kezeletlen minta (K)	132
10.5.2.	Savazott kaolinit minta (K-11-3).....	133
10.5.3.	Savazott kaolinit minta (K-8-3-W).....	134

10.5.4.	Nyers halloysit minta (HNT1).....	135
10.5.5.	SHNT – TiO ₂ kompozit (SHNT-400-45-TiO ₂).....	136
10.5.6.	Ciklikussági vizsgálatok (K-11-3-C).....	137
10.5.7.	Ciklikussági vizsgálat (HNT1-C).....	138
11.	Irodalomjegyzék.....	139

Kivonat

Az 1:1 típusú agyagásványok fotokémiai aktivitása különböző eredetű szennyezőanyagok fotokémiai úton történő lebontását teszik lehetővé. Az aktivitás felületmódosító eljárások alkalmazásával, illetve a felületre deponált különböző félvezető oxidokkal tovább növelhető. A jelenség már több mint egy évtizede ismert, azonban a fizikai-kémiai háttér, valamint a folyamatot befolyásoló tényezők még nem tisztázottak. A nemzetközi viszonylatban is figyelemre méltó kutatások a természetes, olcsó és környezetbarát fotokatalizátorok előállítását célozzák meg oly módon, hogy felületkezelő eljárásokkal a felületet alkalmassá teszik egy-egy szennyezőanyag típus lebontására.

Doktori munkám az 1:1 típusú agyagásványok fotokémiai viselkedésének vizsgálatát célozta meg. A fotokémiai aktivitás okának felderítése érdekében fotoaktív szennyezésektől mentes, jól kristályosodott, kvázi homogén morfológiájú halloysitok felületén hőkezeléssel hibahelyeket alakítottam ki. A hibahelyek a felület sav-bázis tulajdonságait módosították és határozottan növelték a katalitikus hatásfokot. A felület sav-bázis tulajdonságainak jellemzésére ^1H MAS NMR spektroszkópiát és hőmérséklet programozott deszorpció (TPD) módszert használtam. A minta előkezelésére módszert fejlesztettem ki. A fotokémiai irodalomban alkalmazott kumarin teszt alapján feltételeztem, hogy a katalitikus aktivitás inkább a felületen kialakuló fotoaktív komplexképződésre vezethető vissza. A katalitikus folyamat reakciósebességének növelése érdekében a reakciófelület növelését egy magas szerkezeti és ásványos vastartalommal rendelkező agyagásvány csereinterkalációjával és exfoliációjával kíséreltem meg. A vastartalom jelenléte azért lehet előnyös, mivel önmagában is rendelkezik fotokémiai aktivitással, így szinergizmus révén tovább növekedhet a fotokémiai aktivitás. A vastartalom azonban a tetraéder-oktaéder rétegek exfoliációját megakadályozta. Az ásványos vas savazással történő felületi koncentrációjának optimalizálása a bontási hatásfokot jelentős mértékben javította és reprodukálhatóan 90% fölötti érték érhető el, oxálsav tesztvegyület használata esetén. Mivel a felületre deponált félvezető oxidok befolyásolják a felületi tulajdonságokat, a jövőbeni kutatási stratégia kijelölése érdekében három különböző tesztvegyület bonthatóságát halloysit-ZnO kompoziton is megvizsgáltam.

A felület termodinamikai jellemzése inverz gázkromatográfiás módszerrel történt: korrelációt kerestem a fotokémiai aktivitás, illetve a felületi tulajdonságok között. Megállapítottam, hogy a specifikus és a nem specifikus kötőhelyek aránya korrelál a katalitikus aktivitással.

Abstract

1:1 type clay minerals are able to photodegrade different kind of contaminants due to their own photochemical activity. This activity can be further increased by using surface modification methods or by depositing various semiconductor oxides on the surface. The phenomenon has been known for more than a decade, however, the physicochemical background and the factors influencing the process are not clear yet. Internationally notable researches are aimed at the production of natural, cheap and environmentally friendly photocatalysts by making the surface suitable for the decomposition of certain types of contaminants with different surface treatment methods.

The dissertation is aimed to investigate the photochemical behaviour of 1:1 type clay minerals. In order to elucidate the cause of the photochemical activity, I formed defect sites by heat treatment on the surface of well-crystallized, quasi-homogeneous halloysite, that is free from photoactive impurities. The defect sites modified the acid-base properties of the surface and markedly increased the catalytic efficiency. ^1H MAS NMR spectroscopy and temperature programmed desorption (TPD) method were used to characterize the acid-base properties of the surface. I developed a method for the pre-treatment of the sample for TPD investigations. Based on the widely used coumarin test for the capture of OH-radicals, I hypothesized that the catalytic activity is more due to the photoactive complex formation on the surface. In order to increase the reaction rate of the catalytic process, I tried to increase the reaction surface by exchange intercalation and exfoliation of a clay mineral with high structural and mineral iron content. The presence of iron can be advantageous due to its own photochemical activity. However, the iron content prevented the exfoliation of the tetrahedra-octahedral layers. Optimizing the surface concentration of iron minerals, the decomposition efficiency significantly improved in a reproducibly way and achieved a value above 90% when decomposing oxalic acid test compound. As the semiconductor oxides deposited on the surface affect the surface properties of the clay minerals, I also investigated the degradability of three different test compounds on a halloysit-ZnO composite to select a future research strategy.

The thermodynamic characterization of the surface was performed by inverse gas chromatography; I was looking for a correlation between the photochemical activity and the surface properties. I found that the ratio of specific and non-specific binding sites correlates with catalytic activity.

Abstrakt

Tonminerale vom Typ 1:1 können aufgrund ihrer eigenen photochemischen Aktivität verschiedene Arten von Verunreinigungen photoabbauen. Diese Aktivität kann durch Oberflächenmodifizierungsverfahren oder durch Abscheidung von Halbleiteroxiden auf der Oberfläche gesteigert werden. Das Phänomen ist seit mehr als einem Jahrzehnt bekannt, jedoch sind die physikalisch-chemischen Hintergründe und die den Prozess beeinflussenden Faktoren noch nicht klar. International bemerkenswerte Forschungen zielen auf die Herstellung natürlicher, kostengünstiger und umweltfreundlicher Photokatalysatoren ab, indem die Oberfläche mit verschiedenen Oberflächenbehandlungsverfahren für den Abbau von Verunreinigungen geeignet gemacht wird.

Ziel der Dissertation ist es, das photochemische Verhalten von Tonmineralen vom Typ 1:1 zu untersuchen. Um die Ursache der photochemischen Aktivität aufzuklären, habe ich Defektstellen durch Wärmebehandlung auf der Oberfläche von gut kristallisiertem, quasi-homogenem Halloysit, das frei von photoaktiven Verunreinigungen ist, gebildet. Die Defektstellen veränderten die Säure-Base-Eigenschaften der Oberfläche und erhöhten die katalytische Effizienz. ^1H MAS NMR-Spektroskopie und die Methode der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) wurden verwendet, um die Säure-Base-Eigenschaften der Oberfläche zu charakterisieren. Ich habe eine Methode zur Vorbehandlung der Probe für TPD-Untersuchungen entwickelt. Basierend auf einem Cumarin-Test zum Einfangen von OH-Radikalen stellte ich die Hypothese auf, dass die katalytische Aktivität auf die photoaktive Komplexbildung auf der Oberfläche zurückzuführen ist. Um die Reaktionsgeschwindigkeit des katalytischen Prozesses zu erhöhen, habe ich versucht, die Reaktionsoberfläche durch Abblättern eines Tonminerals mit hohem strukturellem und mineralischem Eisengehalt zu erhöhen. Die Anwesenheit von Eisen kann aufgrund seiner eigenen photochemischen Aktivität von Vorteil sein. Der Eisengehalt verhinderte das Abblättern der Tetraeder-Oktaeder-Schichten. Durch die Optimierung der Oberflächenkonzentration von Eisenmineralien verbesserte sich die Abbauleistung reproduzierbar und erreichte beim Abbau von Oxalsäure einen Wert von über 90%. Da die an der Oberfläche abgeschiedenen Halbleiteroxide die Oberflächeneigenschaften der Tonminerale beeinflussen, habe ich auch die Abbaubarkeit von drei verschiedenen Testverbindungen an einem Halloysit-ZnO-Komposit untersucht, um eine zukünftige Forschungsstrategie auszuwählen. Die thermodynamische Charakterisierung der Oberfläche erfolgte durch inverse

Gaschromatographie; Ich suchte nach einer Korrelation zwischen der photochemischen Aktivität und den Oberflächeneigenschaften. Ich fand, dass das Verhältnis von spezifischen und unspezifischen Bindungsstellen mit der katalytischen Aktivität korreliert.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban témavezetőm, **Dr. Horváth Erzsébet** professzor Asszony szakmai támogatását, folyamatos biztatását köszönöm; mind a doktori munkám, mind az alap- és mesterszakos éveim alatt. Köszönöm türelmét és a szakmai tapasztalatokat.

Hálával tartozok a Felületek és Nanostruktúrák Kutatócsoport tagjainak, **Dr. Zsirka Balázs** tudományos munkatársnak és **Dr. Vágvölgyi Veronika** egyetemi adjunktusnak, hogy elmúlt évek alatt bármikor fordulhattam hozzájuk preparációs és mérés technikai kérdéseimmel, problémáimmal. Köszönet illeti **Bajnóczi Gyuláné** laboránst a klasszikus analitikai mérésekhez nyújtott segítségéért.

Köszönöm **Dr. Kristóf János** és **Dr. Szilágyi Róbert Károly** professzor Úrak tanácsait a publikációk és az előadások elkészítéséhez.

A nagyműszeres anyagvizsgáló módszerek használata során kapott segítségért **Dr. Kristófné Dr. Makó Éva** docens Asszonynak (XRD), **Dr. Balogh Szabolcs** tudományos munkatársnak (NMR spektroszkópia), **Dr. Juzsakova Tatjana** docens Asszonynak (N₂ adszorpciós vizsgálatok), **Pekker Péternek** (TEM mérések), **Ábrahámné Baán Kornéliának** (TPD mérések) és **Dr. Dallos András** docens Úrnak (IGC) tartozom köszönettel.

Köszönöm továbbá családom folyamatos támogatását és biztatását.

Végezetül, külön köszönöm párom, **Kiss Máté** kitartását, folyamatos támogatását és türelmét.

A munka pénzügyi háttérét a GINOP-2.3.2-15-2016-00016 és a GINOP-2.3.2-15-2016-00053 azonosító számú programok biztosították.

1. Bevezetés

A zöld és a körforgásos gazdaság felé való elmozdulás egyre inkább igényli a különböző eredetű környezeti szennyezések környezetbarát módon történő kezelését. Az agyagásványok, jelesül az 1:1, vagy tetraéder (T) – oktaéder (O) típusú kaolinok fotokémiai aktivitásának igazolása jelentős mértékű kutatási potenciált mozdított meg a jelenség hátterének tisztázására. Bár jelenleg számos fotokatalizátor áll rendelkezésre, ezek többsége mesterségesen előállított és nehezen visszanyerhető, vagy alkalmazása rendkívül költséges. Az 1:1, vagy TO típusú agyagásványok a természetben nagy mennyiségben megtalálhatók és könnyen hozzáférhető nyersanyagok. Fotokémiai aktivitásuk már ismert jelenség, annak fizikai-kémiai háttere azonban még nem tisztázott. Ezért hiánypótló lehet egy olyan tanulmány, amely a fotokémiai aktivitás hátterét kívánja felderíteni.

Doktori munkám katalitikus szempontból tanulmányozza a vizsgálati körbe bevont 1:1 típusú agyagásványokat. Egyrészt a reakciófelületet kívántam növelni csereinterkalációt követő exfoliációval, másrészt savazással és termikus kezeléssel a felületi hibahelyek (csökkent koordinációjú Al-központok) populációját, illetve ennek következményeként a katalitikus hatásfokot kívántam növelni.

A vizsgálati körbe bevont vassal szennyezett kaolin fotokémiai aktivitásának tanulmányozása azért lehet érdekes, mert a vas, titán és cink oxidjaival szennyezett kaolinok nagy mennyiségben és széleskörben elérhetők bárhol a Földön. A szennyezettség előnyét, vagyis a szennyezők fotokatalitikus aktivitását és felületi tulajdonságokat módosító hatását is célszerű használni.

A fotokatalitikus irodalomban használatos rutin tesztek használva kívántam megválaszolni azt az alapvető kérdést, hogy vajon a fotokémiai aktivitás a kristályszerkezet sajátja-e, a félvezetőkre jellemző e^-/h^+ -pár mechanizmus megy-e végbe, melyet $\bullet\text{OH}$ -gyök képzés követ.

A munka előrehaladtával olyan problémákkal szembesültem, amelyek módszerfejlesztést is szükségessé tettek. A TO típusú agyagásványok magas felületi OH tartalma miatt a hőmérséklet-programozott deszorpciós vizsgálatok hibával terheltek. Ezért a mintaelőkészítést különös gondossággal kell elvégezni.

A felület jellemzését két módszerrel, ^1H és ^{27}Al MAS NMR spektroszkópiával és inverz gázkromatográfiával (IGC) egészítettem ki. Szándékom az volt, hogy a felület tervezhetősége érdekében új kutatási vonalat vázoljak fel.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. A kaolinit és halloysit rendszertani besorolása

Az agyagásvány fogalmának meghatározása rendkívül nehéz; hiszen nem egy ásványrendszertani csoportot, hanem az ásványok egy speciális csoportját jelenti. A 19.században az agyagásvány fogalmán az agyag $2\mu\text{m}$ átmérő alatti részecskéinek összességét értették. [1] Az 1970-es években az agyagásványokat a filloszilikátokhoz sorolták. Guttenheim és Martin 1995-ben közzétett értelmezése szerint a filloszilikátok és a plaszticitással rendelkező; valamint szárításra, égetésre keményedő ásványok az agyagásványok csoportjába sorolandók. [2,3] Jelenleg ezt a meghatározást ajánlja az AIPEA is (*Association Internationale pour l'Étude des Argiles; International Association for the Study of Clays*). [3]

A kaolinit és a halloysit ásványrendszertani meghatározása a kristályszerkezet felépítése alapján történik. Eszerint mindkét ásvány az alábbi rendszertani kategóriákba sorolható:

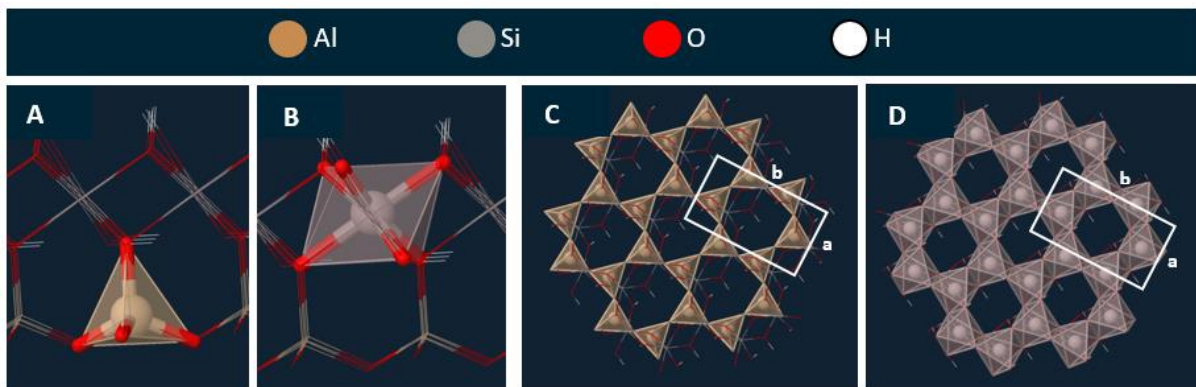
- szilikátok osztálya: a kristályszerkezet alapegysége $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraéder) alapján,
- filloszilikátok alosztálya: a tetraéderek rétegszerű egymáshoz kapcsolódása alapján,
- kaolinit-szerpentinit csoport: a különböző típusú rétegek egymáshoz kapcsolódásának módja alapján,
- kaolinit alcsoport: a kristály szerkezete alapján. [4]

A kaolinit alcsoportba tartozik a kaolinit, nakrit és a dickit, amelyek egymás politípusainak tekinthetők. Összetételük teljes mértékben megegyezik, azonban az elemi cellák kapcsolódási sorrendje eltérő. Az alcsoport negyedik tagja a halloysit, amelynek kémiai szerkezete teljesen megegyezik a kaolinitéval, de a tetraéder-oktaéder (TO) rétegkomplexumok között monomolekuláris rétegben víz van jelen, amely módosítja a morfológiáját. [5]

Nagyon fontos különbséget tenni a kaolin és a kaolinit fogalma között. Dolgozatomban a kaolin alatt a kőzetet értem, amely egyéb ásványos szennyezőket is tartalmaz; míg a kaolinit az ásványt jelenti.

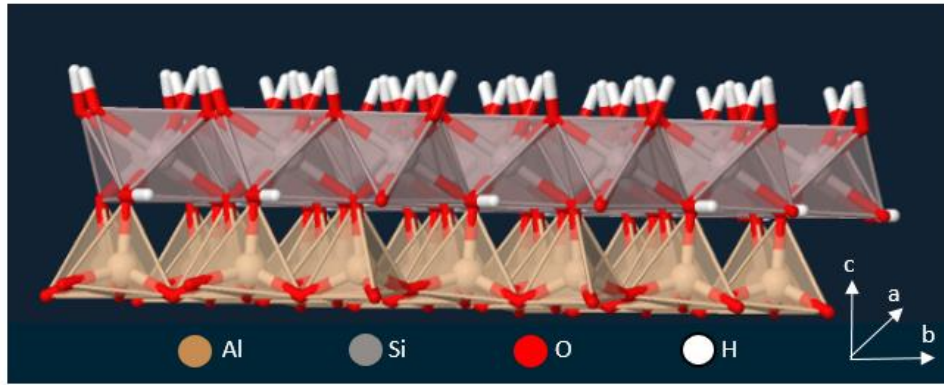
2.2. A kaolinit szerkezete

A kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ összegképlettel jellemezhető elemekből épül fel. A kristályszerkezet egyik alapegysége a Si^{4+} központi kationt tartalmazó T tetraéder (1. ábra, A). Az egyes tetraéderek 3 O-atom megosztásával, hexagonális elrendeződében kapcsolódnak egymáshoz és így két-dimenziós réteget alakítanak ki (1. ábra, C). A negyedik, úgynevezett apikális oxigén a fennmaradó töltésfelesleg kiegyenlítése érdekében a másik alapegységhez, az Al^{3+} központi kationt tartalmazó O oktaéderhez kapcsolódik (1. ábra, B). Az oktaéderek közös oxigéneken keresztül kapcsolódnak egymáshoz és dioktaéderes, gibbsit-szerű elrendezést mutat (1. ábra, D). Az O-réteg töltés-semlegesítését OH csoportok kialakulásával H^+ kationok biztosítják. Tekintettel arra, hogy a T és O rétegekben a központi atomot körülvevő O atomok mindig úgy helyezkednek el, hogy azok a leghatékonyabban árnyékolják le a központi atom töltését, a kötéshosszak és a kötésszögek nem fix értékek.



1. ábra Tetraéderes (A) és az oktaéderes (B) egyeségek; illetve a tetraéderes (C) és az oktaéderes (D) egységek által kialakított álhexagonális egységek (<https://virtual-museum.soils.wisc.edu/display/kaolinite/>)

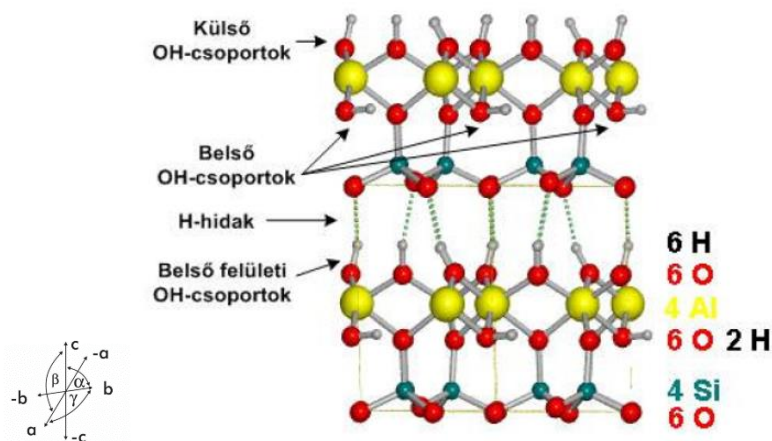
A tetraéderes (T) és oktaéderes (O) rétegek közös oxigéneken keresztül történő összekapcsolódásával kialakul a kaolinitre jellemző semleges TO, vagy 1:1 típusú szerkezet (2. ábra). A TO rétegeket H-kötések rendezik réteges szerkezetté: a TO réteg oktaéder síkján lévő OH-csoportok hidrogén-kötéssel kapcsolódnak egy másik TO réteg tetraéder síkjához. [5–7]



2. ábra A tetraédes egységek, illetve az oktaédes egységek egymáshoz kapcsolódása (<https://virtual-museum.soils.wisc.edu/display/kaolinite/>)

Katalitikus szempontból rendkívül fontos szerepet játszanak a szerkezetben lévő OH-csoportok, amelyek elhelyezkedéstől függően különböző tulajdonságokkal rendelkeznek (3. ábra):

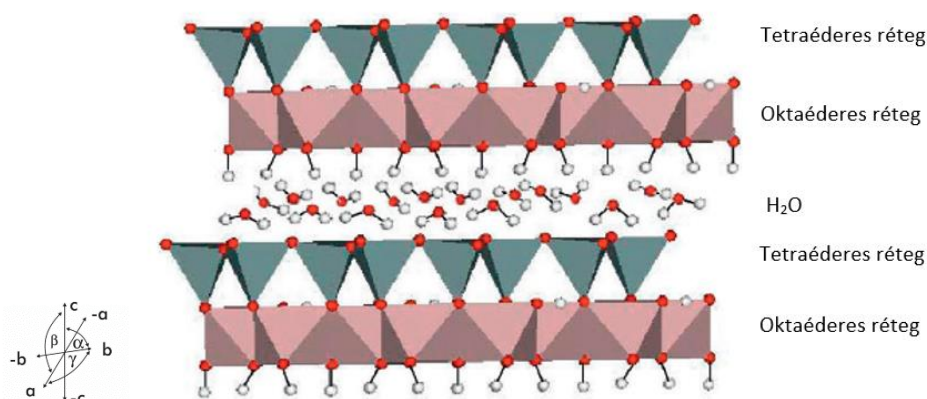
- **Belső OH-csoport:** Az O és T rétegek közös síkjában helyezkedik el és dipólusuk egy üres oktaédes pozíció felé mutat (001-es síkkal párhuzamos állás); reaktivitás szempontjából inertként tekinthetők abból adódóan, hogy nehezen hozzáférhetők.
- **Belső felületi OH-csoport:** A TO rétegkomplexumok által kialakított rétegeközi térben, az O-sík felületén helyezkednek el; ezek az OH csoportok kapcsolják össze H-kötéssel a TO rétegeket;
- **Külső OH-csoport:** A kaolinit szemcse külső, oktaédes felületén, valamint a töretfelületen lévő OH-csoportok. [5,8]



3. ábra A kaolinit OH-csoportjainak elhelyezkedése [9]

2.3. A halloysit szerkezete

A halloysit elemi celláinak kapcsolódási módja teljes mértékben megegyezik a kaolinitéval, a tetraédes, illetve az oktaédes egységek azonos módon alakítják ki a TO-réteget. (4. ábra) A különbség a TO-rétegek egymáshoz kapcsolódásának módjában van. A kaolinit esetében a TO-rétegek közvetlenül H-kötéssel kapcsolódnak egymáshoz. A halloysit esetében a kapcsolódás egy vízmolekulán keresztül jön létre. Következésképpen a halloysit hidratált kaolinitnek tekinthető. [5,9]



4. ábra Halloysit szerkezete [11]

Míg a kaolinit esetében a bázislap távolság 7,2 Å, addig a hidratált halloysité 10 Å [5]. A rétegek közötti víz hőkezeléssel irreverzibilis módon eltávolítható. A teljesen dehidratált halloysit bázislap távolsága ebben az esetben a kaolinitéval közel azonos, 7,2 – 7,8 Å lesz. Lipsicas és munkatársai munkája alapján a rétegek közötti monomolekuláris víz kétféle, termodinamikai tulajdonságaiban is eltérő elhelyezkedésű lehet. [10] Amennyiben víz a két réteg között, melegítéssel eltávolítható, un. "mobilis" módon van jelen, akkor 10 Å a rétegek közötti távolság. A vízmolekulák H-kötéssel egymáshoz is kapcsolódnak, az agyagásvány felületével gyengébb kötést alakítanak ki. Ha a víz a tetraédes réteg hexagonális üregeiben van, úgynevezett "lyuk" vagy „zeolit víz” formában, akkor a bázislap távolság 8,4-8,6 Å közötti érték és lényegesen erősebb H-kötéssel kapcsolódik a belső felülethez. [5,10,11].

2.4. Kaolinit és halloysit morfológiája

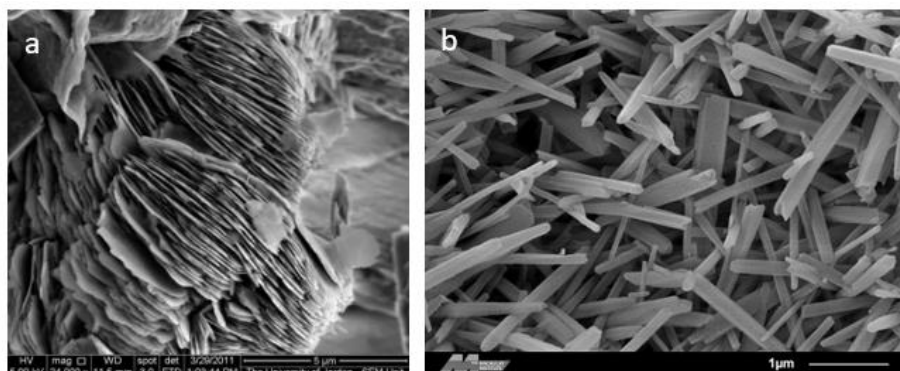
A kaolinit és a halloysit morfológiai különbözőségeit az oktaéder és a tetraéder méretbeli különbségeiből adódó kompenzációs megoldások okozzák. Az **1. táblázat** tanúsága szerint az oktaédes és a tetraédes elemi cella paraméterei jelentősen eltérnek és a TO réteg kialakulásához valamilyen módon kompenzálni szükséges a méretbeli különbségeket.

1. táblázat Cellaparaméterek

Magnevezés	Cellaparaméter		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Tetraédes elemi cella[12]	5,0	9,2	-
Oktaédes elemi cella[12]	5,1	8,7	-
Kaolinit [5]	5,1	8,9	7,4
Halloysit (7 Å) [13]	5,1	8,9	7,3
Halloysit (10 Å) [13]	5,1	8,9	10,2

A kaolinit un. book type morfológiája a TO rétegek egymással párhuzamos elrendeződését jelenti. (**5. ábra**) A tetraédes és az oktaédes réteg méretbeli különbsége miatt a szerkezet azonban torzul annak érdekében, hogy a hexagonális egységek megfelelő fedése kialakulhasson. Ezért:

- a tetraéderek egymáshoz kapcsolódása során kialakult hexagonális szerkezet torzul, ditrigonális, vagy más néven ál-hexagonális szerkezet alakul ki;
- az egyes tetraédereken belül a kötőszögek és a kötőhosszak megváltoznak;
- a tetraéderek egymáshoz való kapcsolódása során kialakult kötőszögek jelentősen megváltoznak. [5,14]



5. ábra A kaolinit (a) és a halloysit (b) jellemző morfológiája (<https://www.fei.com/image-gallery/kaolinite-clay-sheets/#gsc.tab=0> (a); https://www.researchgate.net/figure/SEM-picture-of-halloysite-4-Figure-2-SEM-picture-of-a-silica-fume-5_fig1_324224019 (b))

A halloysit leggyakrabban tubuláris, csőszerű morfológiával fordul elő, de jellemző a gömbszerű (szférikus), vagy a lemezes morfológia is. [13]

A tetraéderes és az oktaéderes elemi cellák közötti különbség szerkezet-torzulással nem kompenzálható a rétegek közötti víz jelenléte miatt. A különbség kiegyenlítésének egy másik lehetősége a feltekeredés, amely során belül a kisebb méretű oktaéderes, kívül a nagyobb tetraéderes réteg helyezkedik el. A feltekeredés elméletét Singh dolgozta ki, amely szerint a feltekeredés csak teljesen hidratált állapotban jöhet létre, amikor még a TO rétegek között nincs kialakult hidrogén-kötés. Ebben az esetben energetikailag sokkal kedvezőbb a feltekeredés, mint a tetraéderes álhexagonális szerkezet torzulása. A dehidratáció során a szerkezet a TO rétegek közötti H-kötések kialakításával stabilizálódik, hasonlóan a kaolinithez. A halloysit nanocsövek átlagos külső átmérője ~50 nm, belső lumenje ~10-15 nm. Ha a szerkezet nem teljesen hidratált, a rétegek közötti kötések miatt kedvezőbb a tetraéderes réteg torzulása. Ebben az esetben jellemzően lemezes, vagy „platy” morfológiájú halloysit alakul ki. [13,15,16]

A morfológia kialakulását nagyban befolyásolja a szennyezők jelenléte is, ennek hatása a **2.11. fejezetben** kerül kifejtésre. [13]

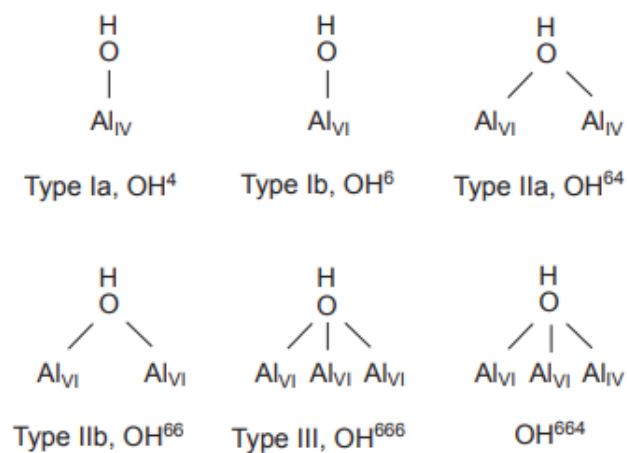
2.5. Felületi töltés, aktívhelyek kialakulása

A szerkezet felületi töltése az állandó (pH-tól független) és a változó (pH-tól függő) töltésekből adódik össze. A kaolinit állandó felületi töltése zérus, de elsősorban a központi kationok izomorf helyettesítésével negatívvá válhat. Leggyakrabban a tetraéderes réteg Si^{4+} kationját Al^{3+} kation helyettesíti. [17,18] A változó töltés a töret és az oktaéder felület OH csoportjainak pH-tól függő protonálódásával, deprotonálódásával jön létre. A külső felület semlegessége ($\text{pH}_{\text{pzc}} \sim 5,5$) megnöveli a Si-, vagy Al-kationhoz kapcsolódó oxigének protonálódását szilanol csoporttá ($-\text{SiOH}$), vagy aluminocsoporttá ($-\text{AlOH}$). $\text{pH} \sim 5,5$ felett a tetraéderes réteg szilanol csoportja deprotonálódik, a felület negatív töltésű lesz. Ezzel szemben az alumino-csoport alacsony pH-n ($\text{pH} \sim 5,5$ alatt) protonálódhat ($-\text{AlOH}_2^+$), vagy lúgos pH-n deprotonálódhat és negatív töltésfelület képződik ($-\text{AlO}^-$), de $-\text{Al}_2\text{OH}$ csoport is kialakulhat. [13,19]

A felületi töltés jellemzésére a kationcserélő kapacitás (CEC) szolgál, amely az 1:1 típusú agyagásványok esetében az izomorf helyettesítés és az összes felületi hibahely negatív felületi töltéséről ad információt. A 2:1 típusú agyagásványokkal (pl. vermikulit 130-210 meq/100g, montmorillonit 70-120 meq/100g) összehasonlítva az 1:1 típusú agyagásványok (kaolinit 3-15 meq/100g) lényegesen alacsonyabb kationcserélő kapacitással rendelkeznek. [20] A kaolinithez

képest a halloysit nagyobb kationcserélő kapacitással rendelkeznek, akár a 60 meq/100g értéket is elérheti. Ez egyrészt a nagyobb fajlagos felülettel, másrészt a morfológiával és a hidratáltsággal magyarázható. [13]

A felület reaktivitását a kationcserélő kapacitás mellett a sav/ bázis tulajdonságok alapvetően meghatározzák. Ezért a felületi OH-csoportok és azok környezetének vizsgálata nagyon fontos, bár a kétrétegű agyagásványokra jelenleg még nincs kidolgozott módszer az irodalomban. Azonban a γ -alumina hidratált külső felülete az oktaédes réteg analógjának tekinthető. Tsyganenko és Mardilovich, Knözinger és Ratnasamy munkája alapján hat különböző környezetet azonosított (6. ábra). [21]



6. ábra A hat különböző hidroxil-környezet a γ -alumina hidratált külső felületén [22]

Az egyes OH-csoport típusok meghatározzák a környezet savasságát.

- **Lúgos kötőhely:** egy darab hatos koordinációjú Al-atomhoz kapcsolódik az OH-csoport
- **Savas kötőhely:** két darab; hatos, vagy négyes koordinációjú Al-atomhoz kapcsolódik az OH-csoport
- **Erősen savas kötőhely:** három darab, hatos, vagy négyes koordinációjú Al-atomhoz kapcsolódik az OH-csoport [21,22]

A modell alapján a felületi sav-bázis karaktert az oktaédes réteg Al – atomjának koordinációs száma is meghatározza. ²⁷Al MAS NMR spektroszkópiai vizsgálatok alapján megfelelő kristályosodottság esetén az oktaédes rétegben az Al-atom hatos koordinációban (Al^(VI)) van jelen, de emellett a kristályhibák jelenléte miatt az Al^(V) és a Al^(IV) is megtalálható. [21] γ -Al₂O₃-ban a három koordináció mennyiségét és egymáshoz viszonyított arányát jelentősen befolyásolja a hőmérséklet, a morfológia, [23] illetve a pH. [24] Leggyakrabban az Al^(VI) van jelen, de viszonylag gyakran fordul elő az Al^(IV) is. A kereskedelemben is elérhető

böhmít kalcinálásával előállított porózus γ - Al_2O_3 esetében a négyes és hatos koordináció egymáshoz viszonyított aránya 0,3:0,7, mely a γ -alumina esetében egy tipikus érték. [25] Az $\text{Al}^{(\text{V})}$ koordinációs számú aktív hely előfordulása ritka, felületi koncentrációja is alacsony, bár katalitikus szempontból rendkívül jelentős. [26] Agyagásványok esetében az $\text{Al}^{(\text{IV})}$ koordináció előfordulása jelentősen kisebb, különböző kaolinit és halloysit minták vizsgálata során az $\text{Al}^{(\text{IV})}$ koordináció mindössze 1% alatti volt. Az $\text{Al}^{(\text{V})}$ koordináció jelenlétét csak a kaolinit minták esetében tapasztalták. [27]

2.6. Kristályrendezettség

A kaolinit kristályszerkezetének rendezettségét alapvetően két jelenség határozza meg:

- egyrészt az 'ab'-síokban kialakuló hibahelyek jelenléte: pl. a tetraéderez réteg Si^{4+} ionja helyett Al^{3+} , vagy az oktaéderez réteg Al^{3+} ionja helyett Mg^{2+} , Fe^{3+} (esetleg Fe^{2+}) ionok helyezkednek el;
- másrészt a 'c'-tengely mentén a rétegek egymáshoz kapcsolódásának módja: különböző politípusok egymásra rétegződése, réteghelyettesítés, réteg rotációja 'c'-tengely mentén, rétegek részleges feltekeredése. [28,29]

Megállapítására leggyakrabban alkalmazott módszer a por-röngendiffrakciós (XRD) adatokból származtatott Hinckley-index, de ezen kívül más módszerek is léteznek¹. [5]

2.7. A kaolinit és a halloysit fajlagos felülete, porozitása

Az agyagásványok fajlagos felülete és porozitása rendkívül fontos paraméter, hiszen ez határozza meg a reakciófelületet, ezen keresztül pedig a kötőhelyek számát és a reaktánsok felülethez való hozzáférhetőségét. [30] A kaolinit jellemző fajlagos felülete 8-24 m^2/g . A fajlagos felület nagysága jelentősen függ a kristályrendezettségtől; rendezett kristályszerkezet

¹ A kristályrendezettség megállapítására alkalmazott módszer a Range-Weiss index (QF), Stock index (IK), Liétard index (R2) és Aparicio-Galán-Ferrel index. Míg a Hinckley-index és a Range-Weiss index érzékeny a kvarc, vas, illit, szmektit és halloysit jelenlétére, addig a Stock index alkalmazható kvarc földpát, vas, szilikátok jelenlétében is. A Liétard index csak a halloysit jelenlétére érzékeny. A Hinckley indexet – érzékenysége ellenére – a könnyű alkalmazhatóság tette népszerűvé. [5]

esetén 8-12 m²/g, míg rendezetlen kristályszerkezet esetén nagyobb 20-24 m²/g. [31,32] A halloysit esetében a jellemző fajlagos felület 50-80 m²/g körüli érték. [33,34]

Porozitás szempontjából 3 különböző csoportot különíthetünk el: 2 nm alatti pórusméret esetén mikropórusos, 2-50 nm között mezopórusos, 50 nm felett makropórusos anyagokról beszélhetünk. Az agyagásványok esetében katalitikus szempontból az a kedvező állapot, ha minél kevesebb a mikropórusok mennyisége, mivel a 2 nm és az az alatti mérettartomány csak korlátozott számú molekula számára hozzáférhető. [35] A mezopórusok a TO-rétegek aggregálódásából, egymáshoz tapadásából származnak. [32,36] Halloysit esetében a nanocsövek egymáshoz tapadása mellett a csövek lumenje is befolyásolja a pórusméretet. A jellemző pórusméret a halloysit esetében erősen függ a morfológiától; zárt cső esetén 8-23 nm között változhat; nyitott morfológia esetén, kutatócsoportunk mérési eredményei alapján elérheti az 50-100 nm közötti értéket is. [34,37,38]

2.8. Felületmódosítás

A kaolinit és a halloysit a mindennapi életben széles körben alkalmazott ipari nyersanyagok. Felületmódosítással az alkalmazási kör tovább bővíthető. A felületmódosítás célja igen sokféle lehet; általában pl. organofilizálás, a reakciófelület növelése, a hibahelyek/aktív centrumok populációjának növelése, vagy a sav-bázis karakter módosítása. Különböző funkció csoportok felülethez történő rögzítésével jelentősen növelhető az adszorpciós kapacitás, amely célspecifikus alkalmazási lehetőséget is nyújthat. A leggyakrabban alkalmazott eljárások:

- interkaláció,
- exfoliáció és delamináció,
- termikus aktiválás,
- mechanokémiai aktiválás,
- savas aktiválás,
- szilanizálás.

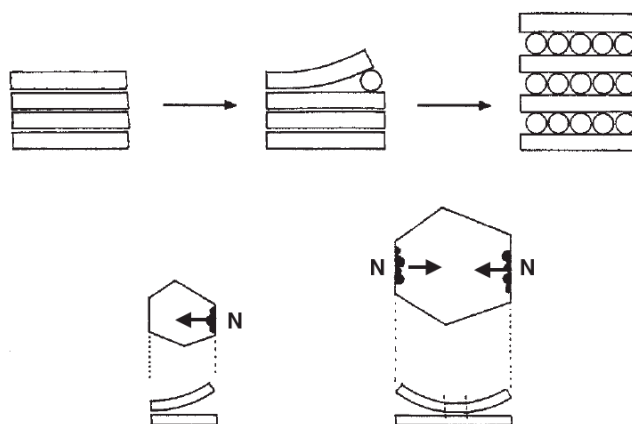
2.8.1. Interkaláció

A kaolinit és a halloysit tulajdonságai többek között interkalációval is módosíthatók. A folyamat során a TO-rétegeket összetartó hidrogén-kötések felszakadnak, miközben a szerves reagens behatol a rétegek közé, az agyagásvánnyal kötéseket kialakítva megnöveli annak bázislap-távolságát. A felületi tulajdonságok az interkalált anyag tulajdonságaitól függően változnak, széleskörű felhasználási lehetőséget biztosítva az ipar, illetve a kutatás számára. [13,39]

Az interkalációra csak a megfelelő tulajdonságokkal rendelkező, elegendően kis méretű molekulák képesek. A kaolinnal reakcióba lépő interkalálószer tulajdonságai alapján az alábbi három csoportba sorolhatók. A végbemenő folyamatok a jellemző interkalálószer példáján keresztül kerülnek bemutatásra:

- Hidrogén-kötés kialakítására képes anyagok, melyek két különálló funkciós csoporttal rendelkeznek, az egyik donorként a -Si-O, a másik akceptorként a -Al-OH csoporttal létesít hidrogénkötést. Legjellemzőbb interkalálószer a karbamid, [40] a formamid [41] és a hidrazin. [42]
- Nagy dipólus-momentummal rendelkező molekulák, például dimetil-szulfoxid. Az oktaédes réteg -OH csoportjai H-donorként lépnek reakcióba a S=O -csoporttal, míg a tetraédes réteggel a DMSO metil-csoportjai hidrofób kölcsönhatást alakítanak ki. [43]
- Különböző rövid szénláncú zsírsavak ammónium-, kálium-, rubídium- és cézium-sói. A leggyakrabban alkalmazott interkalálószer a kálium-acetát, amely hidratált formában interkalálódik a TO-rétegek közé. Molekuladinamikai szimulációk alapján az acetát anion és a víz kettős rétegben helyezkedik el, erős hidrogén-kötéseket alakít ki az oktaédes réteggel és gyengén kötődik a tetraédes réteghez. A kálium kation a rétegek között helyezkedik el és a vízhez és az acetát-ionhoz koordinálódik. [44,45]

Az interkaláció folyamata mindhárom típusnál azonos. Az első lépés a felületre történő adszorpció, melynek hatására protonmigráció, vagy az OH-csoportok orientációja következik be. Ez a réteg elasztikus deformációját okozza, mely felnyitja a rétegek közötti teret, helyet adva az interkalálószernek. Az agyagásvány rétegeinek feltekeredése/meghajlása során a hidrogén-kötések felnyílnak, a szabadon álló -Si-O, vagy -Al-OH csoportok pedig az interkalálószerrel alakítanak ki kötéseket. A reakciófront előrehalad a középpont felé, végül a teljes réteg interkalálódik, miközben megnövekszik a bázislap távolság. (7. ábra) [39]



7. ábra Az interkaláció folyamata és a nukleációs zónák (N) [40]

Az interkalációt számos tényező befolyásolja. Ezek közül a legfontosabbak a kristályrendezettség, az alkalmazott hőmérséklet és nyomás, [46] interkalálószer molekulamérete, koncentrációja és tisztasága. [47] Kritikus az interkalálódó anyag szemcsemérete is. Kisebb szemcseméret esetén lassabb lesz az interkaláció, mivel merevebb a szerkezet és csak egy nukleációs front alakulhat ki. Nagyobb szemcsék jelentősebb elaszticitással rendelkeznek, így több reakciófront is kialakulhat és az interkaláció felgyorsul. (7. ábra) [39]

Az interkaláció hatására létrejövő organokomplex új felületi tulajdonságokkal rendelkezik. Általában stabil szerkezetű, azonban az interkalálószer tulajdonságaitól függően deinterkaláció is végbe mehet mosás, vagy hőkezelés hatására, [39] de akár a levegő páratartalmának függvényében spontán is történhet. [48]

Széles körben alkalmazott eljárás a csereinterkaláció. Sokszor olyan molekulák beépítésére lenne szükség, melyek közvetlenül (pl. méretüknél fogva) nem interkalálhatók. A csereinterkalációval előállított organokomplexeknek elsősorban a kutatás területén van jelentőségük. Elboki és munkatársai egészségügyi alkalmazásokra biológiai aktivitással rendelkező glutarimidet interkaláltak kaolitinit rétegei közé két lépésben, kaolinit-DMSO starter-komplexből kiindulva. [49] A csereinterkaláció kettőnél több lépésből is állhat, például a kaolinit-hidrazin komplex etilén-glikollal csereinterkalálható, majd az etilén-glikol egy aminosavra cserélhető. A három lépésben kialakított komplex szerkezetileg stabilabb, mint önmagában; kaolinnal interkalálva elnyújtott hatóanyag leadású gyógyszer vagy kozmetikai termék állítható elő. [50]

Halloysit esetében az interkaláció a kaolinnalhoz hasonlóan végbemegy, azonban csak kisebb méretű molekulák esetén alkalmazzák széles körben. [51–53] A halloysit csereinterkalációja

már kevésbé dokumentált a szakirodalomban, mivel a nagyobb, közvetlenül nem interkalálható molekulák interkalációját a tubuláris szerkezet gátolja, [13] vagy a feltekeredett szerkezet módosul és exfoliáció következik be. [54]

2.8.2. Exfoliáció – delamináció

Fontos tisztázni a két fogalom közötti különbséget. Mindkettő közel azonos eljárást takar, a szakirodalom is gyakran alkalmazza mindkét meghatározást; azonban gyakran felcserélve, vagy nem megkülönböztetve a két fogalmat. Az egyik folyamat esetében az agyagásvány szemcsét alkotó TO-rétegek részleges szétválasztásáról beszélhetünk, több TO-réteg marad egyben; míg a másik esetben individuális TO-rétegek alakulnak ki. Például míg Li és munkatársai [55] delamináció alatt az individuális egységek kialakulását értette. Ezzel ellentétben Gardolinski és Lagaly [56] szerint a delamináció az a folyamat, amely az interkaláció során kialakuló réteggkomplexumok egymástól való eltávolodása és/vagy a komplexumot alkotó rétegek számának csökkenése kíséri. Az individuális TO rétegek kialakulását exfoliációnak nevezik. A dolgozat Gardolinski és Lagaly nomenklatúráját követi, mivel az agyagásvány irodalom is ezt a nevezéktant igyekszik követni.

Az individuális TO rétegek szintézise több lépésű csereinterkalációs folyamaton alapszik, melyet egy exfoliációs folyamat zár le. A sikeres preparáció feltétele az, hogy a csereinterkaláció utolsó lépéseként olyan nagyméretű molekulát juttassunk a TO-rétegek közé, amely elegendően nagy bázislap-távolságot eredményez ahhoz, hogy a TO rétegek között ne alakulhasson ki H-kötés. Ugyanakkor a TO rétegek nagy dipólus jellege miatt a felület instabil és kisebb-nagyobb mértékű visszarendeződés bekövetkezik. [56]

A kaolinit esetében az exfoliáció általában jelentős morfológiai változást okoz. Az alapvetően „book type” szerkezet a TO-rétegek szétválasztásának hatására tubuláris morfológiát vesz fel. A kaolinit tetraéderez és oktaéderez rétegei közötti méretkülönbséget a réteges struktúra a tetraéderez hexagonális szerkezet torzulásával küszöböli ki. Az individuális réteg esetében ezt a méretkülönbséget a szerkezet feltekeredéssel kompenzálja, a halloysithez hasonlóan. [55]

A kaolinit nanostruktúra kialakítására számos eljárás létezik. Gardolinski és Lagaly az előzetesen különböző szerves reagensekkel (pl. 1,3-butándiollal, di(etilénglikol)-metiléterrel, 1- heptanollal, vagy 1-pentanollal) interkalált kaolinitet n-aminokkal (pl. n-hexil-amin, n-oktadecil-amin) csereinterkalálta, majd toluollal és dietil-éterrel mosta a preparátum felületét. [56] Yuan és munkatársai prekuzorként a dimetil-szulfoxiddal (DMSO) módosított kaolinitet

alkalmazták. Ezt metanollal interkalálták, cetiltrimetilammónium-kloridra cserélték a rétegek közötti térben lévő szerves reagenst, végül etanollal tisztították a felületet. [57] Zsirka és munkatársai két különböző eljárást is alkalmaztak a nanostruktúra elérésére. Az egyikben kaolinit-karbamid komplexből kiindulva trietanolamint interkaláltak a rétegek közé, jodo-metánnal metilezve a trietanolamint tovább növelték a rétegek közötti teret, majd nátrium-poliakriláttal exfoliált struktúrákat alakítottak ki. A másik eljárás során kálium-acetát - kaolinit komplexből kiindulva négy lépésben alakították ki a nanostruktúrát, etilén-glikolt, hexil-amint, majd toluolt alkalmazva. [58]

A halloysit felületmódosítására is dolgoztak ki eljárásokat, bár ritkábban publikált, mint a kaolinit exfoliációja. Az előzőekben már említett négy lépésű csereinterkalációs eljárással (kálium-acetát, etilén-glikol, hexil-amin és toluol alkalmazásával) kialakított nanohalloysit falvastagsága jelentősen csökken, fajlagos felülete pedig növekszik, de ugyanúgy megtartja a tubuláris morfológiát. [54] Az exfoliáció hatékonysága és a nanotekercs-kialakulás aránya jelentősen javítható ultrahangos mosás alkalmazásával. Li és munkatársai többlépésű csereinterkalációt követően ultrahang alkalmazásával közel tízszeres fajlagos-felület növekedést értek el. [59]

A kaolinit delaminációja elérhető egy lépésű interkalációval is, például kálium-acetáttal történő interkalációval, majd az így kialakult komplex golyós malomban történő őrlésével. Különbség az exfoliációhoz képest az, hogy a szerkezet megőrizte eredeti, síkrétegekből álló morfológiáját. [60] Jikan és munkatársai kaolinit-karbamid komplexet golyós malomban történő őrléssel állította elő, majd alacsony hőmérsékletű, ultrahangos mosással delaminálta a szerkezetet. [61] Yan hasonló módszerrel ért el delaminációt, kaolinit-kálium-acetát komplexből kiindulva. [62]

2.8.3. Termikus aktiválás

Az agyagásványok különböző hőmérsékleti tartományokra történő fűtésével különböző szerkezeti változások érhetők el. Ez a kezelési mód a felületi tulajdonságokat és reaktivitást, ezáltal a felhasználhatóságot is nagyban befolyásolja. A hőkezeléssel felületmódosított kaolinit elsősorban az építőipar számára fontos alapanyag [63], de a megváltozott porozitás és felületi sav-bázis tulajdonságnak köszönhetően az ipar más területein is alkalmazható. [64] A hőkezelt halloysit elsősorban a kerámiaiparban kerül felhasználásra, de egyre több kutatás bizonyítja jelentőségét az agyagásvány-polimer nanokompozit előállítás és az adszorbensként történő

felhasználás területén. A kaolinit és halloysit adszorpciós kapacitását tovább növeli a termikus kezelés és a savazás kombinálása. [64,65]

A kaolinit termikus aktiválása

A termikus kezelés hatására négy jól elkülöníthető folyamat megy végbe a kaolinit szerkezetében, amely az agyagásvány alaptulajdonságaitól (kristályosodottság, szemcseméret) és a kezelés paramétereitől függően különböző hőmérsékleti tartományokban megy végbe:

- Dehidratáció során a felületre adszorbeált víz távozik el. Ez a folyamat körülbelül 200 °C-ig végbemegy. [64,66]
- A dehidroxiláció 400-700 °C közötti hőmérséklettartományban játszódik le. A folyamat során a kaolinit hidroxil-csoportjai víz keletkezése közben távoznak, az Al-OH csoportokból Al-O-Al keletkezik, a rétegeket összetartó hidrogén-kötések felszakadnak. A visszamaradó szerkezetet metakaolinitnek nevezzük, amelyben a tetraédes rétegek szinte érintetlenek maradnak, azonban az oktaédes réteg jelentősen megváltozik. Az alumínium oktaédes koordinációja helyett a tetra- és a penta-koordináció lesz jellemző a híd típusú OH-csoportok dehidroxilációja következtében. [66,67]
- A hőmérséklet további növelésével a szerkezeti átalakulás kétféleképpen folytatódhat. Körülbelül 980 °C körüli hőmérsékleten megjelenik az amorf szilícium-dioxid; valamint vagy szilícium tartalmú γ -alumina (Al_2O_3), vagy spinel-szerkezet (SiO_2 tartalmú Al_2O_3 fázis) képződik. [68]
- 1100°C környékén megjelenik a mullit-fázis ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$), amelynek mennyisége és kristálmérete a hőmérséklet további emelésével párhuzamosan növekszik. 1200 °C környékén az amorf szilícium-dioxid krisztobalittá alakul, majd 1500 °C felett ismét amorf szerkezetű lesz. [68]

A halloysit termikus aktiválása

Bár a kaolinit és halloysit szerkezete nagyban egyezik, a halloysit rétegek közti monomolekuláris vízrétege, tubuláris morfológiája és kisebb részecske mérete jelentős különbségeket okoz a két agyagásvány termikus viselkedésében. [65,69]

A hidratált halloysit teljes dehidratációjához lényegesen magasabb hőmérséklet szükséges (400-500 °C), mint a kaolinit dehidratációjához (200 °C). Ennek oka a rétegek közti, illetve a zeolit-víz jelenlétében keresendő (lásd **2.3. fejezet**). [65,69]

A dehidratációt követő folyamatok már nagymértékben megegyeznek a kaolinitban lejátszódó folyamatokkal. 450-500 °C körül, a dehidratáció befejeztével szinte azonnal megindul a dehidroxiláció, vízkilépés közben metahalloysit alakul ki. 900-1000 °C környékén pedig alumíniumban gazdag fázis, valamint amorf SiO₂ keletkezik. [65,69]

2.8.4. Mechanokémiai aktiválás

Az agyagásványok mechanokémiai aktiválása rendkívül egyszerű; általában őrléssel kivitelezett folyamat, ahol az őrlőgolyók kinetikus energiájukat átadják az agyagásványnak, miközben felületi és szerkezeti változásokat hoznak létre. Hatására hibahelyek keletkeznek a szerkezetben, aprózódik a szemcseméret, nő a fajlagos felület és a kémiai reaktivitás, végső esetben pedig amorfizáció érhető el. Az ipari folyamatok számára rendkívül kedvező eljárás, kis energia- és hőigényű folyamat. [70]

Az agyagásványban az őrlés, mechanokémiai aktiválás hatására felszakadnak a TO rétegeket összetartó hidrogén kötések, az Al-OH, Al-O-Si és Si-O kötések, megváltozik az agyagásvány szerkezete, hibahelyek alakulnak ki és ezáltal megváltozik az agyagásvány reaktivitása is. A szerkezetben végbemenő folyamatokat számos elmélet magyarázza, melyek különböző körülményeket és befolyásoló paramétereket vesznek alapul, például lokális hőmérséklet- és nyomás növekedés, protonmigráció, ionok diszlokációja. [70]

2.8.5. Savas felületkezelés

A különböző szervetlen (HCl, H₂SO₄, HNO₃), vagy szerves savakkal (oxálsav) kivitelezett felületmódosítás célja elsősorban a fajlagos felület növelése, a különböző szennyezők eltávolítása, az adszorpciós kapacitás növelése és a felületi savasság növelése. A savas aktiválás ipari méretekben is könnyen kivitelezhető, így viszonylag olcsó, széles körben elérhető nyersanyag biztosítható az ipar számára. [71]

Az 1:1 típusú agyagásványok esetében a savazás a sav-erősség függvényében elsősorban a szemcsék szélén, töretek mentén, valamint az oktaédes rétegben okoz felületi és strukturális változásokat. Először a külső OH-csoportok, valamint a töretek mentén a szilanol csoportok protonálódnak, majd az oktaédes réteg OH-csoportjainak és TO-réteget összekötő apikális oxigén protonálódásával az oktaédes réteg szétesik, az Al³⁺ kioldódik. A Si⁴⁺ kioldódás nem számottevő, a tetraédes réteg amorfizálódik. [19,72,73]

A savazás hatékonyságát számos paraméter befolyásolja. Sutheimer és munkatársai a kristályszerkezet rendezettségének hatását vizsgálták. Kimutatták, hogy a kevésbé rendezett szerkezet savazás hatására könnyebben szétesik, mint a jól kristályosodott struktúrával rendelkező minták. Megállapították továbbá, hogy a savazás hatékonyságát elsősorban nem a felületi tulajdonságok határozzák meg, hanem a minta szerkezetének egésze, annak rendezettsége és a pH. [74] Wieland és Stumm vizsgálatai bizonyították, hogy pH-tartománytól függően eltérő folyamatok mennek végbe. Míg pH 6,5 és pH 4 között elsősorban csak a töret mentén, a széleken történik meg az aluminol csoport protonálódása, addig pH 4 alatt már az oktaéderes réteg is protonálódik, majd bomlásnak indul. [73] A kontaktidő, valamint a kezelési hőmérséklet növelésével a savazás hatékonysága jelentősen javítható. [75]

Mivel a halloysit nanocső eltérő külső és belső felülettel rendelkezik, a savazás lehetővé teszi a szelektív leoldást, az eredeti morfológia megőrzése mellett. A mechanizmus hasonló, mint a kaolinit esetében, első lépésben a hozzáadott savakból származó protonok a tubuláris szerkezet belsejébe jutva reagálnak az oktaéderes réteg OH-csoportjával, majd vízkilépés és Al^{3+} kioldódás közben szétesik az oktaéderes réteg, vékonyodik a nanocső falvastagsága. A savazás hatékonysága a savkoncentráció, a hőmérséklet, vagy a kontaktidő növelésével javítható. Az oktaéderes réteg teljes eltávolításával csak a porózus szilikát váz marad vissza. [16] A savazás hatására a fajlagos felület jelentősen megnő, javul az adszorpciós kapacitás, illetve a katalitikus aktivitás. [13]

2.8.6. Szilanizálás

A felületmódosítás egy másik lehetősége a szilanizálás, amelynek legnagyobb előnye, hogy a szilanizálószer minősége meghatározza az agyagásvány felületi tulajdonságát, így a felület a kívánt felhasználás jellege szerint alakítható. A szilanizálás nem okoz az aluminoszilikát szerkezetben változást. Az agyagásványok ez esetben inkább katalizátor hordozóként viselkednek. [13,76]

A szilanizálószerkezetek egy hidratálható és egy nem hidratálható részből állnak. A nem hidratálható rész fogja azokat a funkciós csoportokat tartalmazni, amelyekkel a kívánt reaktivitást szeretnénk elérni, másik részének pedig a felülethez történő kapcsolódásban van jelentősége. [76]

A szilanizálószer az alábbi lépések során kötődik az agyagásványok felületéhez:

- A szilanizálószer hidratálható része az alkalmazott oldatban (pl. víz, etanol, stb.) hidratálódik, kialakítja a szilanol csoportokat (-Si-OH),
- A szilanizálószer kondenzálódik oligomerek kialakítása közben,
- Az oligomerek hidrogén-kötéseken keresztül az agyagásvány felületére kötődnek. [76]

Az eljárással elsősorban az agyagásvány adszorpciós kapacitása javítható, a megfelelő funkciós csoport kiválasztásával elősegíthető a kívánt anyag megkötése. Elsősorban nehézfémek és különböző szerves szennyezők (pl. gyógyszermaradványok) megkötésére alkalmazzák. [77–80]

2.9. Kaolinit és halloysit felhasználása

Az agyagásványok széles körben alkalmazott nyers- és segédanyagok az ipar számos területén. Felhasználásuk jellegét az alábbi tulajdonságok határozza meg:

- Inertek, nagy stabilitással és kiváló reológiai tulajdonságokkal rendelkeznek;
- Reaktivitásuk és katalitikus aktivitásuk felület- és szerkezet módosítással az adott feladathoz tervezhető.

2.9.1. Nyers agyagásványok ipari felhasználása

A nyers kaolin ipari felhasználását leginkább a papíripar határozza meg. [81] Alkalmazzák a papírlapba keverve, költségcsökkentés céljából; illetve a lapokat fényesebbé, átlátszatlanabbá teszi, javítja a nyomtatási minőséget. A hozzákeverés mellett bevonatként is alkalmazzák, a lapokat fehérebbé, simábbá téve. [82]

A második legnagyobb ipari felhasználási terület a kerámiaipar, ahol agyagedényeket, porcelán termékeket, csempét állítanak elő, vagy elektromos szigetelőként alkalmazzák. A műanyagokba, gumikba keverve egyrészt csökkenti a termékek költségét, másrészt javítja az elektromos, kémiai ellenálló képességét, szakítószilárdságát. [83,84]

Festékekben fehér pigmentként is gyakran alkalmazzák a titán-dioxid költséghatékonyabb helyettesítőjeként, továbbá a „book type” morfológia jobb fedést biztosít, a reológiai tulajdonságok pedig csökkentik a festék folyását. [82]

Üveggyapotba keverve az anyag tűzálló tulajdonságát javítja. Dehidroxiláció közben vizet vesz a kaolinit szerkezete, így az üveggyapot csak magasabb hőmérsékleten, a szerkezeti vízvesztést követően fog megolvadni. [82]

A nyers halloysit ipari felhasználása nem olyan széles körű, mint a kaolinité, elsősorban a kerámiaipar számára jelent alapanyagot. Ennek egyik oka az, hogy a kaolinhoz viszonyítva lényegesen kevesebb mennyiség áll rendelkezésre, különös tekintettel a tisztaságra és gazdaságos bányászhatóságra. [13,85]

2.9.2. Felületmódosított agyagásványok felhasználása

A **2.8. fejezetben** említett felületmódosítási eljárásokkal a felhasználási terület jelentősen kibővíthető. Széles körben alkalmazzák mind a halloysitot, mind a kaolinitet polimer mátrixba ágyazva kompozitként, katalizátorként, emulziók stabilizálására, valamint a környezetvédelem területén, elsősorban víz-, légszennyezők bontására, immobilizálására. [7]

Felhasználás kompozitként

Interkalációval – exfoliációval nanokompozitok állíthatók elő, amely rendkívül széles körű felhasználási lehetőséget biztosít, például a műanyag-, az élelmiszer-, a gyógyszer- és a kozmetikai iparban, a környezetvédelem területén, vagy akár az egészségügyben is. A kaolinit, vagy a halloysit polimer-mátrixba történő diszpergáltatása jelentősen javítja annak mechanikai tulajdonságait, hőálló képességét, valamint gázzáró képességét. Legnagyobb előnyük, hogy más nanoanyagokhoz képest olcsó, környezetbarát alternatívát jelentenek. [86,87]

Kaolinit rétegei közé interkalált sztírolt polimerizálva egy jelentősen megnövekedett hőálló-képességű műanyag kapható. [88] Kaolinit-akrilamid kompozitból fluorid-kieresztő képességgel rendelkező, fogszuvasodást gátló anyag állítható elő. [89] A halloysit-polietilén kompozit élelmiszeripari csomagolóanyagként történő alkalmazhatóságát vizsgálták. Azt találták, hogy a polietilén-fóliához képest jobb az etilén-áteresztő képessége, valamint alacsonyabb az oxigén- és a vízgőz penetrációs sebessége. [90]

A kitozán exfoliált kaolinnal kialakított biopolimer nanokompozit Gram pozitív és Gram negatív baktériumokkal szemben is antimikrobális tulajdonságokat mutatott. A hozzáadott nanokaolinit jelentősen növelte a biopolimer mechanikai tulajdonságait és növelte vízzáró képességét. [91]

Az orvostudomány egyre szélesebb körben alkalmazza a polimer/nano-agyagásvány kompozitokat. Felhasználási lehetőségük széles körű, az agyagásványok szerepe elsősorban a mechanikai és termikus stabilitásukban, nagy fajlagos felületükben rejlik. A kialakított kompozitok alkalmazhatók gyógyszerhatóanyag-hordozóként, [92] antibakteriális szerként, [93,94] de javítják a sejt-, és bőrátültetés hatékonyságát is. [95]

Poliszulfonát mátrixba építve a halloysitot a kialakult komplex ultraszűrőként is alkalmazható, például textilipari szennyvizek tisztítására. [96]

A nyers kaolinthez viszonyítva az exfoliált szerkezet jelentősen nagyobb adszorpciós kapacitással rendelkezik, a megnövelt fajlagos felületnek és nagyobb felületi reaktivitásnak köszönhetően. Cellulóz mátrix és nanokaolinit által kialakított nanokompozit kiválóan alkalmazható szerves és szervetlen szelénium ionok megkötésére. [97] Exfoliált kaolinit nanocső a megnövekedett fajlagos felületnek köszönhetően alkalmassá válik különböző nehézfémek (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{6+}) adszorpciójára. A kialakított nanostruktúra jobb adszorpciós kapacitással rendelkezik, mint a vizsgált szén-nanocsövek. További előny, hogy több cikluson keresztül is megfelelő hatékonyságot mutatott, amely olcsó, környezetbarát alternatívát nyújthat az ivóvíztisztítás, vagy a szennyvíztisztítás területén is. [98] Savazással megnövelt fajlagos felületű kaolinit kiváló hatékonysággal képes megkötni a toxikus nehézfém ionokat, például a Cr^{6+} iont. [99] Szervetlen anyagok mellett szerves vegyületek megkötésére is alkalmas a két agyagásvány. A kalcinált és savazott halloysit megnövekedett benzol-megkötő képességet mutat, [100] a hőkezelt halloysit pedig kristálylila- festékanyagra kiváló megkötési hatékonyságot mutatott. [101]

Felhasználás emulzió stabilizálására

Az exfoliált, nanotekercses kaolinit és a halloysit az emulziók stabilizálásában is szerepet játszhat. Egyrészt a határfelületen történő adszorpció révén fizikai gátat képez az olaj és a víz között, másrészt a részecskék közötti interakcióknak köszönhetően egy három-dimenziós szerkezet alakul ki, mely szintén gátolja a fázisszétválást. [102,103]

Felhasználás a katalízis területén

Katalízis területén egyrészt katalizátor hordozóként, másrészt katalizátorként alkalmazható a két agyagásvány.

Felhasználás katalizátor hordozóként

Kaolinit rétegei közé interkalált dipikolinát-anion Ni^{2+} , Co^{2+} és Mn^{2+} immobilizálásával heterogén katalizátor állítható elő, amely alkalmas a cis-ciklooktén és ciklohexán oxidálására, valamint festékanyagok Fenton-típusú degradációjára. [104] Bizmut-oxiklorid – karbon-nitrid kaolinit rétegekhez kötődve fotokatalitikus reakciókban válik alkalmazhatóvá, látható fény tartományában képes lebontani a rodamin B festékanyagot. [105]

Az egyik leggyakrabban alkalmazott félvezető fotokatalizátor a TiO_2 , amely nagy kémiai és fizikai stabilitással rendelkezik, alacsony toxicitású, olcsó és könnyen hozzáférhető. Hátránya azonban, hogy csak az UV-fény tartományában fotoaktív, alacsony adszorpciós kapacitással rendelkezik, aggregációra hajlamos, valamint vizes közegben koloid szuszpenziót képez és jelentősen megnehezíti a katalizátor visszanyerést. A felületmódosított kaolinit vagy halloysit alkalmazásával azonban a meglévő fotokémiai aktivitás jelentősen növelhető, köszönhetően nagy fajlagos felületüknek és adszorpciós kapacitásuknak. [106,107] Savazás és hőkezelés kombinálásával kialakított delaminált kaolinit felületére szol-gél eljárással szintetizált titán-dioxid hatékonyabbnak bizonyult a Congo Red festékanyag lebontásában, mint a TiO_2 nanorészecskék önmagukban. Az kialakított TiO_2 -kaolinit kompozit további előnye, hogy a katalizátor visszanyerhető és több cikluson keresztül is újrahasználható. [108,109] Halloysit felületére titán-izopropoxidból szintetizált anatóz gázszennyezők (NO_x és toluol) fotokatalitikus bontására is alkalmazható. [110] A titán-dioxidhoz hasonlóan más fém-oxid fotokatalizátorok, például ZnO és CuO hatékonysága is javítható az agyagásványok felületére történő rögzítéssel. [111–113]

Felhasználás katalizátorként

A kaolinit és a halloysit katalizátorként történő alkalmazása a felületi tulajdonságaikból és felületi funkciós csoportjaik jelenlétéből adódik. Szerves szennyező anyagok, például p-nitrofenol ózonnal történő katalitikus bontása során megfigyelték, hogy a kaolinit és a hőkezeléssel kialakított metakaolinit elősegíti a degradációs folyamatot, a felületi OH-csoportokból keletkező OH-gyökök jelenléte miatt. [114] Egy másik mechanizmusban az Al-OH-csoportokról proton szakad le és katalizálja a cellulóz termikus hidrolízisét. [115]

2.10. A kaolinit és a halloysit fotokémiai aktivitása

Az 1:1 típusú agyagásványok az előző fejezetekben említett tulajdonságok mellett fotokémiai aktivitással is rendelkeznek, amelyet az utóbbi évek kutatási eredményei bizonyítanak. Bár jelenleg még csak kevés publikáció áll rendelkezésre a témakörben, fotokatalizátorként történő alkalmazásuk számos lehetőséget kínál, többek között a környezetvédelem területén, vízszennyezők és légszennyezők, vagy akár talajszennyezők fotokatalitikus bontására.

A magas agyagásvány-tartalommal rendelkező talajok szennyezőanyag-lebontásában betöltött szerepe eddig is bizonyított volt, [116,117] azonban Kibanova és munkatársai írták le először azt, hogy a nyers kaolinit önmagában mutat fotokémiai aktivitást. Gázfázisban toluol, folyadékfázisban metilénkék fotodegradációját katalizálta az agyagásvány, UV-fénnyel történő bevilágítás során. Bár a reakciómechanizmust nem írták le, de feltételezésük szerint elektronátmenet, vagy energiagát csökkentő folyamat lehet a katalitikus aktivitás oka. [118]

Shawky és munkatársai exfoliált kaolinit fotokatalitikus aktivitását vizsgálták, rodamin B fotodegradációján keresztül, UV-bevilágítás során. Mind a nyers, mind az exfoliált minta közel 100%-os bontási hatékonyságot mutatott, azonban a felületmódosított minta esetében a kinetika gyorsabb volt, az exfoliálás növelte a bontási sebességet. A kiindulási minta összetevői között egyéb fém oxidok (titán-dioxid és vas-oxid) is szerepeltek, így a végbemenő folyamatok során ezek jelenlétét is figyelembe kellett venniük. Feltételezésük szerint az alábbi mechanizmus szerint mehetett végbe a fotodegradáció:

- A kaolinit felületére adszorbeál a szennyezőanyag és a fém-oxid, majd UV-fény hatására mindkét anyag gerjesztett állapotba kerül.
- A fotogenerált elektronok a vegyérték sávból a vezetési sávba kerülnek.
- A fém-oxid gerjesztett elektronjai O_2^- - gyököket generálnak, melyek a szennyező oxidálásában vesznek részt.
- Az elektron-gerjesztéssel párhuzamosan keletkező lyukak a vízből OH-gyököket generálnak, amelyek gyökös mechanizmusban vesznek részt a szennyezők lebontásában.

A szerzők szerint a kaolinit szerepe a szennyezőanyag adszorpciójában és a keletkező elektron-lyuk pár rekombinációjának gátlásában van. [119]

Exfoliált kaolinit fotokatalitikus aktivitását Na-benzolszulfonát szilárd fázisban való bonthatóságán keresztül, UV-fénnyel történő bevilágítás során vizsgálták. Az exfoliált kaolinit

félvezető jellegének köszönhetően önmagában is képes volt a Na-benzolszulfonát bontására, de az ezüst nanorészecskék érzékenyítő szerepének köszönhetően; az agyagásvány felületére deponálva jelentősen javította a degradáció mértékét. Vizsgálták a kristályrendezettség és a fotokatalitikus aktivitás közötti összefüggést is, de az adatok nem mutattak korrelációt. [120]

A jelenleg hozzáférhető tanulmányok a kaolinit fotokémiai aktivitását, mint jelenséget dokumentálják, azonban a fotokémiai aktivitás fizikai kémiai hátterének feltárása még nincs egyértelmű magyarázat.

2.11. Szennyezők jelenléte és szerepe

Az eddigiekben a tiszta, szennyezők nélküli agyagásványok szerkezete, tulajdonságai kerültek bemutatásra. Azonban fontos kiemelni, hogy a nyers, természetes lelőhelyről származó agyagásványok csak nagyon ritkán érhetők el megfelelő tisztaságban, szinte mindig számolni kell különböző szennyező anyagok jelenlétével, amelyek megváltoztatják, de minimum módosítják a felület tulajdonságait. Ásványos szennyezőként általában kvarc, illit, muszkovit, ortoklász, földpátok fordulnak elő. Az oxidok közül titán-dioxid, vas-oxid, vas-oxihidroxid, kalcium-oxid, magnézium-oxid a legfontosabb szennyezők. [121–124] Eltávolításuk gyakran nehézkes, költséges és gazdaságtalanná teszik az agyagásvány felhasználását. [122,125]

Mivel az oxigén, szilícium és az alumínium után a vas a negyedik leggyakoribb elem a Földön, nem meglepő, hogy az agyagokban, agyagásványokban is gyakorta előfordul. Jelen lehet egyrészt ásványos szennyezőként, leggyakrabban hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) és goethit ($\text{FeO}(\text{OH})$) formájában, valamint strukturális szennyezőként is. [126,127]

Az ásványos vasszennyezők jelenlétének legnagyobb hátránya az, hogy a kaolinit színét vörösre, sárgára színezi. Ezért a papír és a porcelán iparban csak a vas-oxidok rendkívül költséges eltávolítása után használható fel. [126,127]

A vas-oxidok jelenlétének azonban előnye is lehet, félvezető tulajdonságaik révén (tiltott sáv értéke: 2,0 - 2,3 eV) fotokatalizátorként, fotoérzékenyítőként alkalmazhatók. Habár önmagában reaktivitásuk nem számottevő, a tiltott sáv értékénél nagyobb energiával rendelkező foton abszorpciója esetén a keletkező elektron-lyuk pár számos folyamatot katalizálhat. A fotokémiai aktivitás javítható a rekombinációs idő növelésével. A kis fotokatalitikus aktivitás a rendkívül rövid (~ 1 ns) rekombinációs idővel magyarázható. [128–130]

A rekombinációs idő növelésére többféle módszer is létezik. Faust és Hoffmann $S^{(IV)}$ ionokat adszorbeált a vas-oxid, vagy vas-oxihidroxid felületére, így a gerjesztés során keletkező lyuk oxidálja a ként ($S^{(IV)} \rightarrow S^{(VI)}$), míg az elektron redukciós folyamatokban vehet részt [129]

Hasonló hatás érhető el különböző nemesfémek, például ezüst, vagy arany nanorészecskék felületre történő deponálásával is. [131–133]

Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) felületére szén-nanoszemcse (CQD – carbon quantum dots) leválasztása több szempontból is előnyös. Egyrészt elektronok elnyelésével képesek a rekombinációs időt növelni, másrészt képesek a hosszabb hullámhosszú fény elnyelését követően azt rövidebb hullámhosszon kibocsátani. Az így keletkezett nagyobb energiájú foton hatására a hematit már képes elektron-lyuk pár generálásra. Ezáltal a $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CQD}$ nanokompozit már a látható fény tartományában is képes különböző szennyezőanyagok fotokémiai úton történő lebontására. [134,135]

A Fe_2O_3 fotokémiai aktivitása növelhető Al_2O_3 jelenléte mellett. Az $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ katalizátor nagyobb fajlagos felülettel, valamint rendezettebb kristályszerkezettel rendelkezik, így nagyobb fotokatalitikus aktivitást mutat biszfenol A bontásra, mint a hematit, vagy a maghemit önmagában. [136]

Wang és munkatársai $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ nanokompozitot rögzítettek agyagásvány felületére, így csökkentették a vas-nanorészecskék aggregációját és a nanokristályok méretét. A felületen történő rögzítés a tiltott sáv értékét 2,14 eV-ről (a tiszta $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ kompozit önmagában) 2,85 eV-ra növelte. Ennek eredményeként a metilnarancs fotodegradációjának határfokát növelni tudták. [137] Szepiolit/ Fe_2O_3 komplex esetén a foto-Fenton reakciót az agyagásvány jelenléte szintén hatékonyabbá tette. A szepiolit szerepét elsősorban katalizátor hordozóként határozták meg, a fotokémiai aktivitás javulását a vas-oxid-nanorészecskék aggregációjának csökkenésével magyarázták. [138] Szczepanik és munkatársai savazással módosított halloysit felületére szol-gél eljárással deponáltak Fe_2O_3 nanorészecskéket. A széles körben alkalmazott Degussa P25 titán-dioxid fotokatalizátorhoz képest jelentősen nagyobb fotodegradációs tulajdonságot mutatott anilin és annak klór-származékjai bontása során. Bár a cikk megemlíti, hogy a savazással aktív helyek alakíthatók ki az agyagásvány szerkezetében és ezeknek szerepe lehet a szerves anyagok bontásában; a savazott halloysit szerepét elsősorban a megnövekedett fajlagos felületnek és a porozitásnak tulajdonították, amely lehetővé tette a félvezető Fe_2O_3 megfelelő diszpergálását. [139]

Az agyagásványok felületére rögzített vas-oxidok fotokémiai aktivitásából kiindulva, a természetben előforduló, “szennyezett” agyagásványok fotodegradációs tulajdonságait is célszerű vizsgálni. Dos Santos és munkatársai egy természetben előforduló vörös-agyag (taua) mintát vizsgáltak, mely szintén rendelkezik fotokémiai aktivitással. Az agyag kaolinit, halloysit, kvarc, illetve hematit és goethit alapú vas-tartalmának köszönhetően képes látható fény tartományában ($\lambda_{\max}=418$ nm) metilénkék bontására. [140] Az eredmény különösen figyelemre méltó, mert az ásványos vasszennyezés jelenléte lehetővé teheti az olcsó, könnyen hozzáférhető, nagy mennyiségben rendelkezésre álló nyersanyag alkalmazását fotodegradációs folyamatokban.

A szerkezeti vas helyettesítés elsősorban az oktaédes rétegben fordul elő, az Al^{3+} kationt ($\sim 0,45$ Å [141]) a közel azonos ionátméretű Fe^{3+} ion ($\sim 0,57$ Å [141]) helyettesíti. A Fe^{2+} ($\sim 0,67$ Å [141]) helyettesítés rendkívül ritka [142], a nagyobb ionméret miatt a szerkezet már jelentősen torzulna.

A vashelyettesítés a tetraédes rétegben is előfordul, azonban kevésbé dokumentált. A Si^{4+} kation ($\sim 0,34$ Å [141]) hiányát alapvetően a Fe^{3+} kation helyettesíthetné az ionméretben lévő különbség miatt, azonban a feltételezések szerint a Si^{4+} kation hiányt könnyebben pótolja az Al^{3+} kation. Kimutatására a Mössbauer spektroszkópia alkalmas, de a legtöbb esetben a vas mennyisége a műszer kimutatási határán, vagy az alatt van. [143]

A vashelyettesítés kristályszerkezeti változásokat okoz, amely a morfológiára is jelentős hatással van. Általánosságban elmondható, hogy a vashelyettesítés csökkenti a szemcseméretet, a kristályrendezettséget, növeli a hibahelyek számát a szerkezetben. [144–146] Természetes agyagásványok esetén a helyettesítés mértéke 3% körüli, mesterségesen előállított Fe^{3+} tartalmú kaolinit esetében a 7%-ot is sikerült elérni. [144,147] A vashelyettesítés alapvetően heterogén eloszlású [148], ^{27}Al és ^{29}Si MAS NMR spektroszkópiai mérések alapján a Schroeder és Pruet által vizsgált mintákban azonban klaszter-szerűen helyezkedtek el a Fe^{3+} kationok. [147]

A Fe^{3+} ion beépülése a kristályszerkezetbe elsősorban a “b” tengely irányában változtatja meg a cellaparamétereket. Röntgendiffrakciós (XRD) eredményekből számolva 8,7 Å helyett 9,09 Å a “b” tengely menti cellaérték, amely így már a tetraédes egység “b” tengely menti paraméterét (9,2Å) közelíti meg. [145] Ez a halloysit esetében a morfológiára is jelentős hatással van, mivel a tetraédes és az oktaédes rétegek méretbeli különbségének csökkenésével a tubuláris szerkezet kialakulását is befolyásolhatja. Korábbi kutatási eredmények igazolják, hogy a strukturális vas csökkenti a görbület mértékét a rétegben [149], vagy akár sík-szerkezet kialakulását is eredményezheti. [124,150]

3. Célkitűzés

Munkám célja az 1:1 típusú agyagásványok szerkezeti- és felületi tulajdonságai, valamint a fotokémiai aktivitás közötti összefüggés keresése. Vizsgálom, hogy a különböző összetételű agyagásványok felületmódosítása hogyan befolyásolja a fotokémiai aktivitást.

Az összefüggések felderítéséhez először egy szennyezőanyagoktól mentes, jól kristályosodott, kereskedelmi forgalomban kapható agyagásványt célszerű vizsgálni. Felületén a hibahelyeket hőkezeléssel alakítom ki. A végbemenő szerkezeti változásokat és felületi sav-bázis tulajdonságokat a fotokémiai aktivitás változásával igyekszem összefüggésbe hozni. A fotokémiai aktivitás változását oxálsav bonthatóságán keresztül vizsgálom.

Célom a fotodegradáció lehetséges mechanizmusának tanulmányozása is. Kérdéses, hogy alkalmazható-e a félvezetőkre jellemző fotodegradációs mechanizmus, vagy esetleg más úton történik a lebontás. Ennek azonosítására kumarin bonthatóságát vizsgálom, mely gyakran alkalmazott módszer az •OH-gyök keletkezés azonosítására.

A jól kristályosodott, kereskedelmi forgalomban kapható halloysit mintát két alacsony szennyezőanyag tartalmú, nyers halloysit mintával hasonlítom össze, a természetes lelőhelyről származó agyagásványok fotokatalitikus alkalmazhatóságának vizsgálatára céljából.

Ezt követően egy magas vastartalommal rendelkező, természetes lelőhelyről származó kaolinit minta vizsgálatát végzem el. Kérdés, hogy az önálló fotokémiai aktivitással rendelkező ásványos vasszennyező hozzájárul-e az agyagásvány meglévő aktivitásához. A mintát négy lépéses csereinterkalációval exfoliálom a fajlagos felület és ezáltal a reakciófelület növelése érdekében.

A szennyezőanyagoktól mentes agyagásvány eredményeit felhasználva vizsgálom a magas vastartalommal rendelkező agyagásvány felületmódosításának lehetőségét is. A csökkent koordinációjú Al-hibahelyeket savazással kívánom kialakítani, ezáltal a vastartalom mennyiségét is optimalizálhatom. A vizsgálat során arra keresem a választ, hogy a szerkezeti és az ásványos szennyezők jelenléte hogyan befolyásolja a szennyezőanyag mentes rendszerek esetében tapasztalt tulajdonságokat; illetve az ásványos vas, mint ko-katalizátor elősegíti-e a fotodegradációt.

A fotokémiai aktivitás tesztelését – előkísérleti jelleggel – kiterjesztem különböző, környezeti szempontból jelentős tesztvegyületekre; vizsgálom a gázfázisú toluol, illetve folyadék fázisú 4-

nitrofenol és a metilnarancs bonthatóságát, mesterségesen előállított agyagásvány-kompozit jelenlétében. A vizsgálatok célja annak megállapítása, hogy a könnyen bontható oxálsavnál összetettebb vegyületek fotodegradációja is végbe megy-e megfelelő hatékonysággal.

Az előállított kaolinit és halloysit katalizátorok felületi tulajdonságainak meghatározását kiegészítem IGC vizsgálatokkal is, amely a sav/bázis tulajdonságokról árnyaltabb képet alkothat, mint a ^1H MAS NMR és a TPD módszer. Arra vagyok kíváncsi, hogy a módszer által szolgáltatott információ korreláltható-e a fotokémiai aktivitással.

4. Anyagvizsgálati módszerek

Az agyagásványok szerkezeti és felületi jellemzésére a nemzetközi ajánlásoknak megfelelően számos analitikai módszert szükséges használni. Munkámban ezeket az ajánlásokat vettem figyelembe. A röntgen diffrakció a kristályszerkezet, illetve az ásványos szennyezők; a Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia a szerkezeti jellemzők meghatározására alkalmazható. Termikus analízis segítségével a dehidratációs és dehidroxilációs hőmérsékleti tartományok azonosíthatók. Ezek a módszerek kiválóan alkalmazhatók a különböző felületmódosító eljárások hatékonyságának nyomon követésére is. A szerkezetben jelen lévő hibahelyek azonosítására, kialakulásuk nyomon követésére agyagásványok esetében leggyakrabban a szilárd fázisú ^{27}Al MAS NMR spektroszkópiát használják. A felületen keletkező hibahelyek azonosítására a ^{27}Al CP MAS NMR spektroszkópia alkalmas. A felületek sav-bázis tulajdonságának meghatározására két módszer terjedt el, egyrészt a proton NMR, másrészt pedig a hőmérsékletprogramozott deszorpciós eljárás (TPD). Porozitási és morfológiai jellemzők nitrogén adszorpciós eljárással határozhatók meg, illetve a TEM/STEM felvételek készítésével képi és elemanalitikai adatok nyerhetők. A felületi tulajdonságokról az inverz gázkromatográfia (IGC) szolgáltat árnyalt, részletes információt.

4.1. Röntgen diffrakció

A röntgen diffrakció (XRD) a kristályos szerkezettel rendelkező anyagok vizsgálatára alkalmas, nem destruktív anyagvizsgálati módszer. Mivel a röntgensugár hullámhossza (0,2 - 10 nm) összemérhető az anyag atomközi terével, így meghatározhatóvá válik az atomrétegek, sorok közötti tér mérete, ezáltal a vizsgált anyag kristályszerkezete. [151]

A röntgendiffrakció agyagásványoknál is kiválóan alkalmazható:

- bányaminták összetételének meghatározására, ásványos szennyezőinek azonosítására,
- agyagásványok meghatározására,
- kristályrendezettség meghatározására,
- az agyagásványok bázislaptávolságának meghatározása, interkaláció hatékonyságának nyomon követés, exfoliáció hatékonyságának meghatározására.

A kaolinit és a halloysit a $d(001)$ reflexió alapján azonosítható be legkönnyebben, mely a Bragg-egyenlet alkalmazását követően megadja a TO-rétegek közötti bázislap távolságot:

$$n\lambda=2d\sin$$

ahol,

n: a diffrakció rendje

λ : röntgensugár hullámhossza

d: rácscsíkok távolsága

θ : diffrakciós szög (beesési szög)

A kaolinit jellemző bázislap távolsága 7,2 Å; míg a hidratált halloysit bázislap távolsága 10 Å, vagy 8,4 – 8,6 Å közötti a rétegek közötti víz elhelyezkedésének módjától függően. A dehidratált halloysit bázislap távolsága a kaolinitével lesz megegyező. [5,13]

A kristályszerkezet rendezettségének meghatározására többféle módszert is alkalmaznak, leggyakrabban a Hinckley indexet, annak egyszerűsége és megbízhatósága miatt. Az (1 $\bar{1}$ 0) és a (11 $\bar{1}$) reflexiók alapvonalától mért relatív intenzitásainak összegét elosztva a (11 $\bar{1}$) reflexió teljes intenzitásával, megkapható az adott agyagásvány rendezettsége. A Hinckley index 0,2 – 1,5 közötti értéket vehet fel; 0,5 alatt a kristályszerkezetet rendezetlennek, felette rendezettnek tekintjük. [152,153]

Az interkaláció a bázislap távolság növekedésével követhető nyomon. A Bragg-egyenlet alapján a d(001)-es reflexió a kisebb 2θ szögek irányába tolódik el. A kaolin mintára alkalmazott csereinterkalációs módszer jellemző bázislap távolságait a **2. táblázat** tartalmazza. Exfoliáció esetében a d(001) reflexió intenzitása nullára csökken.

2. táblázat Az interkalátumok jellemző bázislap távolságai

Interkalátum	Bázislap távolság (Å)	
Kaolinit – kálium-acetát (hidratált, vertikális orientációjú kötés, vízmolekulán keresztül)	14,1 – 14,2	[58,154,155]
Kaolinit – kálium-acetát (dehidratált, vertikális orientációjú kötés, vízmolekula nélkül)	11,5 – 11,8	[58,156,157]
Kaolinit – kálium-acetát (kaolinit síkkal párhuzamos orientációjú kötés)	9,4	[58,157]
Kálium-acetát hidrát	9,1 és 10,0	[158]
Kaolinit - etilén-glikol (interkalált)	10,8 - 10,9	[159,160]
Kaolinit - etilén-glikol (grafting reakció)	9,4	[159,160]
Kaolinit – hexil-amin (orientációtól függő reflexió) vagy a hexil-amin oxidációjából származó kristályos anyag	18,8 - 22,1	[58,161,162]
Kaolinit – hexil-amin (orientációtól függő reflexió)	26,6 - 29,5	[58,161]
Kaolinit - toluol	-	[58]

4.2. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia

Az infravörös spektroszkópia a vegyérték hossz és a vegyértékszög változásának (a rezgés amplitudójának, ezen keresztül a rezgési energia megváltozásának) vizsgálatán alapuló nem destruktív anyagvizsgáló módszer. Az infravörös fény elektromos komponense és a molekula kölcsönhatása során a molekula belső rezgéseinek megfelelő frekvenciájú fény abszorbeál és a molekula rezgési energiája (a rezgés amplitudója) megváltozik. A rezgési átmenetek közül az lesz IR aktív, amelynek során a molekula dipólusmomentuma megváltozik. Vagyis, az N atomos molekula $3N-6$, illetve $3N-5$ normál rezgéséből (kötés hossz és kötésszög változások) csak a dipólusmomentum változással járó rezgések lesznek infravörös aktívak. A rezgés frekvenciáját a rezgésben résztvevő atomi tömegek és a kötése erősség határozza meg. A rezgés frekvenciája (az abszorpciós sáv spektrumban való elhelyezkedése) minőségi, míg a sávintenzitás/sávterület mennyiségi analízist (analitikai sávok esetében) tesz lehetővé. [163]

A kaolinit funkciós csoportjainak legfontosabb rezgéseit a **3. táblázat** tartalmazza. Az agyagásvány kutatás területén általában szerkezet- és felület módosulás nyomon követésére használatos módszer. [58,163]

3. táblázat A kaolinit jellemző vegyérték és deformációs rezgései

Rezgés típus	Spektrális tartomány, ν (cm^{-1})	
Belső felületi és külső OH-csoportok vegyértékrezgése	3690-3629	[58,164,165]
Belső OH-csoportok vegyértékrezgése	3645, 3620	[58,164]
Rétegek közötti víz halloysit esetében	1647	[166]
Si – O kötés vegyértékrezgése	1117-1105	[164,165]
Si – O – Si kötés vegyértékrezgése	1030, 1027, 998	[166,167]
Belső felületi OH-csoport deformációs rezgése	936, 918 – 909	[164,166]
Belső OH-csoport deformációs rezgése	910	[58]
Al – OH-csoport kötés deformációs rezgése	800 – 784, 755	[164,165]
Al – O – Si csoport deformációs rezgése	542 – 535	[164,166]
Si – O – Si kötés deformációs rezgése	475 – 470	[166]
Si – O kötés deformációs rezgése	430	[164]

4.3. Termikus analízis

A mintában hő hatására végbemenő folyamatokat termikus analízis segítségével lehet nyomon követni. Az alkalmazott módszerek között megkülönböztetünk:

- termogravimetriát (TG), amely a hőmérsékletnövelés hatására bekövetkező tömegváltozást követi nyomon, illetve a differenciál termogravimetriát (DTG), amely a tömegváltozás deriváltját rögzíti a pontosabb kiértékelhetőség érdekében,
- differenciális termoanalízist (DTA), amely egy termikusan inert anyag és a minta közötti hőmérséklet különbség változását rögzíti,
- pásztázó kalorimetriát (DSC), amely az inert anyag és a minta azonos hőmérsékleten tartásához szükséges hőenergia mennyiségét rögzíti. [168]

A termikus analízis egy különleges módszere a CRTA (controlled rate thermal analysis). Lényege, hogy a fűtési sebességet a tömegveszteség, vagy reakció sebessége határozza meg. Amennyiben a minta tömegveszteségi sebessége eléri egy meghatározott értéket, a készülék a minta hőmérsékletét állandó értéken tartja. Ha a sebesség a meghatározott értéket nem éri el, a fűtési hőmérséklet egyenletesen növekszik tovább. Alkalmazásával az erősen átfedő termikus folyamatok elkülöníthetővé válnak. [169]

A kaolinit és a halloysit termikus bomlását a **2.8.3. fejezet** mutatja be.

4.4. Szilárd fázisú ^{27}Al MAS NMR és ^{27}Al CP MAS NMR, illetve proton NMR spektroszkópia

A mágneses magrezonancia spektroszkópia nem destruktív analitikai módszer, amely az atommag mágneses tulajdonságának felhasználásával szolgáltat információt annak környezetéről. A mérés az erős mágneses térbe helyezett minta rádiófrekvenciás elektromágneses sugárással történő kölcsönhatásán alapszik. Szilárd anyagok vizsgálatára alkalmas a MAS NMR spektroszkópia (magic angle spinning NMR spektroszkópia), amely a vizsgált minta teljes szerkezetéről, valamint a CP (cross polarisation) MAS NMR spektroszkópia, amely a minta felületéről szolgáltat információt. [21,151]

Az agyagásványok esetében az ^{27}Al MAS NMR spektroszkópia és annak CP változata, illetve a ^1H MAS NMR spektroszkópia alkalmazása célszerű. A ^{27}Al MAS NMR és a ^{27}Al CP MAS NMR módszereket a felületmódosítás következtében kialakuló hibahelyek nyomon követésére,

a csökkent koordinációjú Al-hibahelyek karakterének azonosítására célszerű használni. A ^1H -MAS NMR módszer a Brønsted savas jelleg erősségéről ad információt.

Bár kaolinit és halloysit esetében csak kevés számú adat áll rendelkezésre, a γ -alumina hidratált külső felületi tulajdonságai lehetővé teszik, hogy az agyagásványok oktaédres rétegével analógnak tekinthessük. A **4. táblázat** az Al-koordinációs számaihoz kapcsolható kémiai eltolódásokat, az **5. táblázat** pedig az OH-csoportok sav-bázis jellegéhez köthető eltolódásokat tartalmazza. Az OH-csoportok sav-bázis jellege jelentősen függ a hozzá kapcsolódó Al-atom/atomok koordinációjától. A Tsyganenko és Mardilovics által módosított Knözinger és Ratnasamy modell összesen hat féle típus különböztet meg (bővebben ld. a **2.5. fejezetben**). A kémiai eltolódás mértéke függ attól, hogy hány darab, milyen koordinációjú Al-atomhoz kapcsolódik az OH-csoport. A kémiai eltolódás mértéke az $^{\text{VI}}\text{Al}$ -koordinációs szám esetben kisebb, $^{\text{V}}\text{Al}$ és $^{\text{IV}}\text{Al}$ esetében pedig közel azonos.

4. táblázat Al-koordinációs számokhoz rendelhető eltolódások

Al-koordinációs szám	Eltolódás mértéke (ppm)	
$^{\text{VI}}\text{Al}$	50-90	[21,24,170,171]
$^{\text{V}}\text{Al}$	20-35	[21,24,170,171]
$^{\text{IV}}\text{Al}$	4-7	[21,24,170,171]

5. táblázat OH-csoportok környezetének jellemző eltolódásai a γ -alumina esetében (Al_n a nem meghatározott Al-koordinációt jelenti)

OH-csoport környezete	Eltolódás mértéke (ppm)	
OH - μ^1	-0,2 – -0,5	[21]
OH- μ^1 - (Al_{IV})	-0,2	[172]
OH - μ^2	1,5 – 2,5	[21]
OH- μ^2 - (Al_{VI} , Al_n)	0,8 – 2,3	[172]
OH- μ^2 - (Al_{V} , Al_n)	1,5 – 2,2	[172]
OH- μ^2 - (Al_{IV} , Al_n)	1,9 – 2,5	[172]
OH- μ^3 - (Al_n , Al_n , Al_n)	2,5 – 4,0	[21,172]

4.5. Hőmérséklet-programozott deszorpció (TPD)

A hőmérséklet-programozott deszorpció a katalizátorok felületi sav/bázis tulajdonságainak meghatározására szolgáló analitikai módszer. Különböző sav-bázis erősségű, ismert mennyiségű tesztvegyületek felületre történő adszorpcióját követően a hőmérséklet növelés függvényében a deszorbeált reagens mennyisége (TCD detektor segítségével, a hővezetőképesség – változás alapján) kerül regisztrálásra. A deszorpció hőmérsékleti tartományából következtethetünk a felület és a reagens között kialakult kötés erősségére. [173]

Ammónia, szén-dioxid, illetve szénmonoxid reagensok alkalmazásával meghatározható a vizsgált katalizátor felületi kötőhelyeinek savas, lúgos, illetve amfoter jellege.

A TPD módszer egyszerűsége és gazdaságossága miatt kedvelt és nemzetközileg ajánlott a felületek sav-bázis jellemzésére.

4.6. Porozitás

Az agyagásványok porozitási adatait és fajlagos felületét leggyakrabban 77 K hőmérsékleten, nitrogén-adszorpciós módszerrel szokás meghatározni. A relatív nyomás függvényében ábrázolt adszorpciós izotermából számolható a felületen megkötődő nitrogén mennyisége. Alacsony relatív nyomás ($P/P_0 = 0 - 0,22$) esetén a mikropórusok (1,7 - 2 nm) telítődnek, illetve a külső felületen történik meg az adszorpció. Nagyobb relatív nyomás ($P/P_0 = 0,4 - 0,95$) esetén már 2-3 adszorpciós réteg alakul ki a felületen, továbbá kondenzáció is létrejöhet a mezopórusokban (2 - 50 nm). Nagy relatív nyomás esetén ($P/P_0 > 0,95$) a makropórusok (50-100 nm) kapilláris kondenzáció következtében telítődnek. Az adszorpciós izotermából számolt fajlagos felület (SSA) a katalizátorok egyik legfontosabb paramétere. Az SSA meghatározására többféle számítási módszer terjedt el. Leggyakrabban a Brunauer, Emmett és Teller nevéhez fűződő módszert alkalmazzák, amely többrétegű adszorpciót feltételez. [174,175] Emellett az SSA meghatározására gyakran alkalmazzák a Barrett, Joyner és Halenda által kidolgozott módszert is, amely egyrétegű adszorpciót feltételez, a pórusait pedig hengeresnek tekinti. Az adszorpciós izotermából pórustérfogat- és a pórusátmérő eloszlás is meghatározható. [174,176]

4.7. Transzmissziós elektronmikroszkópia (TEM)

A transzmissziós elektronmikroszkópia elektromágneses lencsékkel fókuszált, felgyorsított elektronnyalábnak a mintán történő áthaladásából alkot nanométeres felbontású képi információt. A módszer segítségével meghatározható az agyagásványok morfológiája és szemcsemérete. Az elektronmikroszkóphoz applikált energiadiszperzív röntgenspektroszkópai módszerrel (EDX) kémiai összetétel határozható meg és elemeloszlási térkép készíthető. [151]

A módszer legnagyobb előnye, hogy a látható fény hullámhossza alatti tartományban is láthatóvá válik a minta morfológiája. Ugyanakkor hátrány, hogy adott nagyítás mellett csak a minta egy-egy szemcséje vizsgálható, így reprezentativitás csak a megfelelően nagyszámú mérés esetén érhető el.

4.8. Induktív csatolású plazma optikai emissziós módszer (ICP-OES)

Az ICP-OES 70-80 féle elem kimutatására és mennyiségi meghatározására alkalmazható. Sugárforrásként induktív csatolású plazmát alkalmaz. A beporlasztott mintát aeroszollá alakítva, a mintakomponensek atomizálódnak, szabadatomok, illetve szabad ionok keletkeznek, melyek az adott elemre jellemző hullámhosszú fotont bocsátanak ki. A plazma emisszióját polikromátor bontja fel, az adott hullámhosszú spektrumvonalak intenzitását optikai detektor méri. [177]

4.9. Inverz gázkromatográfia (IGC)

Az inverz gázkromatográfia az állófázis felületi tulajdonságainak meghatározására alkalmas nagyműszeres analitikai módszer. Az állófázis lehet bármilyen szilárd anyag (kristályos, amorf, filmréteg, por, szálal anyag, stb.). Az állófázis felületi tulajdonságaira az injektált gázminta tulajdonságaiból, retenciós idejéből következtethetünk. Minél erősebb kölcsönhatás alakul ki az állófázis és a gázminta között, annál nagyobb lesz a retenciós idő. Attól függően, hogy az injektált gázminta milyen kölcsönhatások kialakítására képes a teszteleggyel, meghatározható az állófázis felületi energiája, annak diszperziós és specifikus komponense, valamint sav-bázis tulajdonságai. [178–180]

5. Kísérleti rész

A fotokémiai aktivitás tanulmányozása érdekében:

- egy ásványosan és szerkezetében is vassal szennyezett kaolint (Felsőpetény, Magyarország) (**K**),
- két, szennyezőktől mentes halloysitot (Balikesir, Turplu, Törökország) (**HNT1, HNT2**) és
- egy kereskedelmi forgalomban elérhető halloysitot (Sigma-Aldrich, Product No: 685445, CAS No: 1332-58-7, fajlagos felület $64 \text{ m}^2/\text{g}$, nanocső átmérő: 30-70 nm, pórustérfogat $1,26\text{-}1,34 \text{ cm}^3/\text{g}$) (**SHNT**)

vontunk be a vizsgálati körbe.

A kezeletlen, természetes minták jellemzőit a **6. táblázat** tartalmazza.

6. táblázat A felhasznált kaolin és halloysit minták összetétele, jellemzői

Minta/jelölés	Kaolin/K	Halloysit1/HNT1	Halloysit2/HNT2
Oxidos összetétel (m/m%)			
SiO ₂	56	46,55	46,55
Al ₂ O ₃	22	37,1	37,1
CaO	0,3	0,08	0,08
MgO	0,6	0,23	0,23
K ₂ O	1,1	0,03	0,03
Na ₂ O	0,1	0,03	0,03
H ₂ O	10 - 12	n.a.	n.a.
TiO ₂	n.a.	0,04	0,04
Összes Fe ₂ O ₃	5,55	0,53	0,53
Oldható vas Fe ₂ O ₃ formában	5,05 + - 0,02	0	0
Strukturális vas	0,50 + -0,02	n.a.	n.a.
Fajlagos felület F_{BET} (m²/g)	16,9	132	94
Hinckley index	1,46	-	-
Rendezettség	Rendezett	-	-

5.1. Felületkezelő módszerek

5.1.1. Kereskedelmi halloysit (SHNT) felületmódosítása hőkezeléssel (SHNT-X-Y)

Standardként egy ásványos és szerkezeti szennyezőket nem tartalmazó, kereskedelmi forgalomban kapható halloysit mintát használtam.

A hőkezelés Nabertherm kemencében; 5 l/perc sebességű inert N₂ gázáramban, 4 különböző hőmérsékleteken (400, 430, 460, 480°C), 6 különböző ideig (30, 45, 60, 90, 105, 180 perc) tartott.

Az erősen kötődő rétegeközi víz jelenlétének vizsgálatához a mintát dinamikus N₂ áramban, 200°C-on, 300 percig hőkezelttem.

5.1.2. Kaolinit nanostruktúra előállítása (Knano)

A vastartalmú kaolinit (**K**) minta 125 µm alatti frakcióját használtam fel a nanostruktúra előállításához. A nano-kaolinitet (**Knano**) négylépéses csereinterkalációs folyamatban állítottam elő. [58]

- 1) A **K**: kálium-acetát (**KAc**) 70:30% tömegarányú keverékét összekeverttem és 5 napig levegőn állni hagytam. A levegő páratartalmát a higroszkópos kálium-acetát megkötötte és erősen hidratált formában interkalálta a kaolinitet.
A rétegeközi térben lévő víznek komplex-stabilizáló szerepe van, ezért a komplex stabilitásának csökkentése érdekében a komplexet 110 °C-on, 12 órán át hőkezelttem.
- 2) A kaolinit – kálium-acetát (**K-KAc**) komplexhez, mint prekursorhoz etilén-glikolt (**EG**) adagoltam (1 g prekursor + 7 ml EG) és Ar atmoszférában 3 órán át tartó folyamatos keverés mellett 150 °C-on tartottam. Ezt követően a szilárd fázist centrifugálással elválasztottam a folyadéktól és 70 °C-on, 12 óra alatt kiszárítottam.
- 3) 1 g kaolinit – etilén-glikol (**K-EG**) komplexhez 5 ml n-hexilamint (**HA**) adtam és legalább 60 órán keresztül Ar atmoszférában, szobahőmérsékleten keverttem, ezt követően szobahőmérsékleten kiszárítottam.
- 4) A kellően delaminált kaolinit toluollal exfoliálható (**K-T**) (1 g kaolinit – n-hexilamin (**K-HA**) + 5 ml toluol) és **Knano** struktúra preparálható.

Az interkalációs folyamat előrehaladását a 'd' bázislap távolság változása jelzi, amelyet XRD módszerrel követtem nyomon. Ha szükséges volt, a 2. és/vagy a 3. lépést megismételtem. A 2. lépésben az etilén-glikol vizesedése okozhat gondot, a 3. lépés két, esetleg 3 alkalommal való ismétlését gyakorlati tapasztalat indokolta.

A negyedik lépésben előállított **Knano** felülettisztítását izopropanol, aceton és Milli-Q víz oldószerekkel végeztem el.

A teljes preparációs folyamatot elvégeztem úgy is, hogy előzetesen a kaolint 11 M sósavval 3 órán keresztül kezeltem annak érdekében, hogy az ásványos vasszennyezést (goethit és hematit) eltávolítsam. A felületen adszorbeált maradék szervesanyagok eltávolítása izopropanol, aceton és Milli-Q víz oldószerek mellett kiegészült H₂O₂-al történő felülettisztítással is.

5.1.3. A kaolinit felületmódosítása savas kezeléssel (K-X-Y)

Az ásványosan és szerkezetében vassal szennyezett **K** minta 125 µm alatti frakcióját különböző töménységű (rendre 11, 8 és 5 M) sósav oldatban 1, 3 és 6 órán keresztül, kevertetés mellett kezeltem. (~2,5 g **K** + 10 ml HCl). A savazás végén 2*15 ml Milli-Q vízzel tisztítottam meg a felületet. Egyes esetekben 5*15 ml Milli-Q vízzel történt a savfölösleg eltávolítása a felületről, ezek külön jelölve vannak a **8. táblázatban**.

A 8 M sósavval 3 órán keresztül kezelt minta esetében 7 db párhuzamos mérés készült, a fotokémiai aktivitásuk tesztelése érdekében. Ebben az esetben a szárítás két héten keresztül, szobahőmérsékleten történt.

5.1.4. SHNT-ZnO és HTN2-ZnO nanokomplexek kialakítása

A kompozitelőállítás Zn(NO₃)₂ prekursorból kiindulva, szol-gél eljárással, majd hőkezeléssel történt. Adott mennyiségű (**7. táblázat**) 0,1 M Zn(NO₃)₂ oldathoz 0,5 g halloysitet (SHNT, vagy HNT2) adtunk, majd fél órán keresztül alacsony fordulatszámmal kevertetem az oldatot. Az NO_x és HNO₃ keletkezés elkerülése végett 0,2 M NaOH-ot adtam az oldathoz. Az egy órás kevertetés során a Zn(NO₃)₂ Zn(OH)₂-á alakult, NaNO₃ keletkezése közben. Fázisszeparációt követően többször mostam a mintát MilliQ vízzel, az összes visszamaradó NaNO₃ eltávolítása érdekében.

A halloysit – Zn(OH)₂ kompozitot 350 °C-on hőkezelve, kialakult a halloysit-ZnO kompozit.

7. táblázat A kompozit előállításához felhasznált halloysit és Zn(OH)₂ mennyiségek

Kompozitok jelölése	Halloysit (mg)	Zn(NO ₃) ₂ (ml)	ZnO (mg)	ZnO (m/m%)
SHNT-ZnO-27,7% / HNT2-ZnO-27,7%	500	200	191,7	27,7
SHNT-ZnO-15,8% / HNT2-ZnO-15,8%	500	100	95,9	15,8
SHNT-ZnO-8,7% / HNT2-ZnO-8,7%	500	50	47,9	8,7
SHNT-ZnO-4,3% / HNT2-ZnO-4,3%	500	25	24,0	4,3
SHNT-ZnO-2,3% / HNT2-ZnO-2,3%	500	12,5	12,0	2,3
ZnO (100%)	0	200	191,7	100

5.1.5. Minta-jelölések és a kezelési mód összefoglaló táblázata

Az értekezésben alkalmazott minta-jelöléseket és azok értelmezését a 8. táblázat tartalmazza:

8. táblázat Mintajelölések összefoglaló táblázata

Mintajelölés	Értelmezés
Ásványos és szerkezeti vassal szennyezett kaolinit exfoliációja	
K	Kezeletlen kaolinit
K-KAc	Kaolinit – kálium-acetát interkalációs komplex
K-EG	Kaolinit – etilén-glikol interkalációs komplex
K-HA	Kaolinit – hexil-amin interkalációs komplex
K-T	Kaolinit toluollal exfoliálva
K-nano	Kaolinit nanostuktúra, felület tisztítást követően
Ásványos és szerkezeti vassal szennyezett kaolinit exfoliációja, savazást követően	
KS	11 M HCl savval, 3 órán keresztül kezelt kaolinit
KS-KAc	Savazott kaolin – kálium-acetát interkalációs komplex
KS-EG	Savazott kaolin – etilén-glikol interkalációs komplex
KS-HA	Savazott kaolin – hexilamin interkalációs komplex
KS-T	Savazott kaolin – toluol interkalációs komplex
KSnano	Izopropil-alkohollal, acetonnal, MilliQ vízzel felület tisztított savatott kaolin
KSnano-H ₂ O ₂	Hidrogén-peroxiddal felület tisztított savazott kaolin
Ásványos és szerkezeti vassal szennyezett kaolinit felület módosítása savas kezeléssel	
K-X-Y	Savas kezeléssel módosított kaolinit minta X: alkalmazott savkoncentráció (11M, 8M, 5M) Y: alkalmazott kezelési idő (1, 3, 6 óra)
K-X-Y-C	5 cikluson keresztül vizsgált, savas kezeléssel módosított kaolinit minta

Halloysit minták felületmódosítása hőkezeléssel	
SHNT	Kereskedelmi forgalomban kapható halloysit
HNT1, HNT2	Természetes lelőhelyről származó halloysit minták
HNT1-C	5 cikluson keresztül vizsgált, természetes lelőhelyről származó halloysit minta
SHNT-X-Y	Hőkezeléssel módosított halloysit minta, ahol X: kezelési hőmérséklet (200 °C, 400 °C, 480 °C) Y: kezelési idő (30 min, 45 min, 60 min, 90 min, 105 min, 180 min)
Kompozitok	
SHNT-X-Y-TiO ₂	SHNT-TiO ₂ kompozit X: a beégetés hőmérséklete Y: a beégetés ideje
SHNT-ZnO-X/ HNT2-ZnO-X	X: ZnO mennyisége a halloysit felületén (2,4%, 4,3%, 8,7%, 15,8%, 27,7%)

5.2. Fotokémiai aktivitás tesztelése

5.2.1. Oxálsav bonthatóságának vizsgálata

A fotokémiai aktivitás vizsgálata oxálsav bonthatóságán keresztül történt. 35 mg katalizátorhoz 35 ml 1 mM koncentrációjú oxálsav oldatot adtam. A mérések folyamatos kevertetés közben, szobahőmérsékleten történtek. 20 percig sötét helyen tartva mérhető volt az adszorpció mértéke. Ezt követően 365 nm hullámhosszúságú UV-fénnyel bevilágítva, 4 órás reakcióidőt követően a visszamaradó oxálsav mennyiségéből számolható a katalitikusan elbontott oxálsav mennyisége. Mind az adszorpciót, mint a bevilágítást követően visszamaradó oxálsav mennyiségét permanganometriás titrálással, 5 mM koncentrációjú KMnO₄ oldattal határoztam meg.

5.2.2. Kumarin bonthatóságának vizsgálata

A fotokémiai folyamat során potenciálisan képződő OH-gyökök mennyiségi meghatározására kumarin tesztet használtam. 35 mg katalizátorhoz 35 ml, 0,1 mM kumarin vizes oldatát adtam. 20 perc sötétben történő kevertetést követően 4 órán keresztül világítottam be a mintát UV-fénnyel ($\lambda_{\max}=365$ nm). A mintavétel 20 perc után, ezt követően óránként történt. A fázisszeparáció 0,45 μ m PTFE szűrő segítségével történt. A katalizátor által generált OH-gyök a kumarinnal reagálva 7-hidroxi-kumarint képez, amelynek mennyisége UV-Vis fluoreszcens

spektroszkópiával határozható meg. A 7-hidroxikumarin emissziós maximuma 449 nm-en volt mérhető, ennek felhasználásával történt a szabad OH-gyök mennyiségének meghatározása.

5.2.3. Toluol bonthatóságának vizsgálata

A toluol bonthatóságának vizsgálata gáz fázisban, kvarclapos gázreaktorban történt. ~500 mg, kvarclapon rögzített katalizátorhoz 30 µl toluolt adtam. Az adszorpció vizsgálata sötétben, 300 percen keresztül, óránkénti mintavételezéssel történt. A bevilágítás szintén 300 percen keresztül, 254 nm UV lámpával való bevilágítás során történt, óránkénti mintavételezéssel. A mintavétel során 5 ml gázmennyiséget vettem a reaktortérből, az analízist FT-IR gázspektrofotométer (Bruker Matrix MG2) alkalmazásával végeztem.

5.2.4. Metilnarancs bonthatóságának vizsgálata

A metilnarancs bonthatóságát folyadék fázisban követtem nyomon. Az alkalmazott katalizátor mennyisége 60 mg volt. A tesztvegyület 0,02 µM koncentrációjú, a bontáshoz bemért mennyiség 60 ml volt. Az adszorpció mértékének vizsgálata sötétben, 20 percen keresztül történt. A bevilágítás során 365 nm UV-lámpát alkalmaztam, a mintavételezés óránként történt, a katalizátor és a folyadék fázis elválasztásához 0,45 µm PTFE szűrőt alkalmaztam. A metilnarancs mennyiségének változását UV-Vis spektrofotométerrel vizsgáltam.

5.2.5. 4-nitrofenol bonthatóságának vizsgálata

A 4 - nitrofenol bonthatóságának vizsgálat folyadékfázisban, 365 nm-es UV-fénnyel történő bevilágítással történt. Az adszorpció ideje 20 perc, a bevilágításé 5 óra volt. A tesztvegyület koncentrációja 40 ppm volt. Az adszorpciós vizsgálatokat kibővítettük 24 órás, illetve 8 napos mérésekkel is. A katalizátor és a tesztvegyület szétválasztása 0,45 µm PTFE szűrővel történt, a visszamaradó 4-nitrofenol mennyiséget UV-Vis spektrofotométerrel mértük.

5.3. Alkalmazott szerkezet- és felületvizsgáló módszerek mérési paramétere

5.3.1. Röntgen diffrakció

Por-röntgendiffrakciós méréseket egy Philips PW 3710-típusú berendezésen (CuK α sugárzás, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 50 kV, 40 mA) végeztük, 4°-70° 2 θ tartományban, 0,02°/s szkennelési sebességgel, 1 s-os adatgyűjtési idővel, 1°, illetve 0,5° divergencia- és szóráscsökkentő réssel. A finomra őrölt minták mintatartóba történő helyezésekor ügyeltünk a random orientáció megőrzésére.

5.3.2. Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia

A spektrumok egy Bruker Vertex 70 típusú Fourier transzformációs infravörös spektroszkóppal, Bruker Diamond ATR feltét alkalmazásával készültek. A felbontás 2 cm⁻¹ volt, a scan-szám pedig 512. A kiértékeléshez Thermo Scientific GRAMS/AI 4.0 (Thermo Fischer, USA) programot alkalmaztunk.

5.3.3. Termikus analízis

A TG/DTG és a CRTA méréseket Derivatograph PC (MOM) típusú termoanalitikai eszközön végeztük el, kerámia mintatartóban, statikus levegővel, 5 °C/perc fűtési sebességgel. A CRTA mérések során a hőmérsékletet állandó értéken tartottuk 0,05 mg/perc tömegveszteség esetén. Amennyiben ezt a tömegveszteséget nem érte el a minta, a fűtési sebesség szintén 5 °C/perc volt.

5.3.4. Szilárd fázisú mágneses magrezonancia spektroszkópia

NMR spektrumok Bruker Avance 9.4T spektrométerrel, 4-mm MAS BBO mérőfej alkalmazásával készültek. A forgási frekvencia 8 és 12 kHz között változott a csúcsok és a forgási oldalsávok elkülönítése érdekében. A kémiai eltolódások mindig külső sztenderdhez, Al(NO₃)₃-hoz lettek viszonyítva. A mérés során a minták argon alatt, Si₃N₄ rotorban Kel-F kupakkal lettek lezárva. Az ²⁷Al MAS vizsgálat a 90 fokos impulzust követően 128 scan felvételéből állt ($\nu_{RF} = 227 \text{ kHz}$), 0,02 s adatgyűjtési idővel, 83 kHz szélességű spektrumban, 50Hz felbontással, a relaxációs késleltetés 5 s volt. ¹H lecsatolásnak nem volt hatása a spektrumra, így ez ki volt kapcsolva a mérés során. A ²⁷Al MAS spektrumokban 109 ppm-nél

egy háttérjel látható. Az ^{27}Al CP MAS mérések során azonos körülmények között 512 scan készült, az ismétlési arány azonos volt a MAS mérési módszerével. A CP impulzus ^{27}Al -ra a Hartmann-Hahn állapot elérésig lett optimalizálva.

5.3.5. Fajlagos felület és porozitás

Fajlagos felület, pórustérfogat, póruseloszlás a mikropórus (1,7-2 nm), mezopórus (2-50 nm) és makropórus (50-100 nm) tartományban, nitrogén (N_2 Messer 99,995%) adszorpció/deszorpció izotermák felvételével készült. Az alkalmazott készülék egy Micromeritics ASAP 2000 berendezés volt. A ~1 g tömegű mintát előzetesen 60 °C-on vákuumban (10 μmHg -nél kisebb értékig) kigázósítottuk. A fajlagos felület a BET (Brunauer-Emmett-Teller) módszer segítségével lett meghatározva a nitrogén adszorpció izotermákból. A pórusméret eloszlás és a pórustérfogat a nitrogén deszorpció izotermákból, a BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modell alapján kerültek meghatározásra.

5.3.6. Hőmérséklet-programozott deszorpció eljárás

A minták felületi sav/bázis karakterének meghatározása egy BELCAT-A típusú berendezéssel történt; NH_3 , CO_2 , CO reagensok felületre történő adszorpciójával. A felületi szerves szennyezők, illetve a felületre adszorbeált víz eltávolítása érdekében He áramban 350 °C-ra hevítettük a vizsgált mintákat, azok előzetes termoanalitikai vizsgálata alapján. Ezt követően CO_2 reagens esetében 50 °C-ra, NH_3 reagens esetében 100 °C-ra hűtöttük vissza. A CO reagens alkalmazásakor a vastartalommal rendelkező minták esetében H_2 gázáramban 10 °C/perc fűtési sebességgel történt a felfűtés 350 °C-ra, majd 30 perc hőntartást követően 50 °C-ra hűtöttük vissza. Az eljárás célja, hogy a Fe^{3+} ionokat elemi fém állapotba hozzuk, növelve ezzel a CO adszorpció mértékét. A visszamaradó hidrogént He árammal távolítottuk el. Mindhárom módszer esetében az előzetes hőkezelést és az adszorpciót követően 10 °C/perc fűtési sebességgel 350 °C-ra hevítettük a mintákat, a deszorbeált gázmennyiség TCD detektor alkalmazásával került meghatározásra.

5.3.7. Transzmissziós elektronmikroszkóp

A TEM felvételek egy FEI Talos F200X típusú elektronmikroszkóp segítségével készültek, X-FEG elektronforrással, 200 kV gyorsítófeszültség alkalmazása során. Az energiadiszperzív röntgenspektroszkóp módban SuperX EDX detektor került alkalmazásra. A minta vizes

diszperzióból, ultrahangos kezelést követően került felhelyezésre a lacy carbon bevonatos réz gridre, majd 60 °C-on történő szárítást követően került mérésre.

5.3.8. UV-Vis fluoreszcens spektroszkóp

Az UV-Vis fluoreszcens spektrumok egy Perkin Elmer LS 50B típusú spektrofluoriméterrel készültek. A vizsgált spektrális tartomány 360-600 nm, rögzítési sebesség 300 nm/perc, a spektrális koaddíciós tényező 2 volt.

5.3.9. Induktív csatolású plazma optikai emissziós módszer

A kioldott vas-tartalom meghatározásához alkalmazott készülék egy Spektroflame Molekus E típusú horizontális elrendezésű torch-al felszerelt berendezés volt. A mintákat argon plazmában, 259,940 nm-en mértük.

5.3.10. UV-Vis spektrofotométer

Az UV-Vis vizsgálatokat Perkin Elmer Lambda 25 típusú fluoriméteren végeztük, referenciaként desztillált vizet alkalmazva.

5.3.11. Inverz gázkromatográfia

Az inverz gázkromatográfias méréseket Surface Measurement Systems Surface Energy Analyzer (IGC-SEA) készüléken végeztük, 90 °C, illetve 130 °C hőmérsékleteken. A katalizátorok felületi tulajdonságainak meghatározásához n-oktánt, a diszperziós és a sav-bázis paraméterek meghatározására toluol-kloroform elegyet használtunk. A specifikus és a nem specifikus kötőhelyekre jellemző paramétereket, valamint a felületi energiát a különböző modellek segítségével (modellek ismertetése a **6.6. fejezetben**), beépített programmal határoztuk meg.

6. Eredmények és értékelésük

6.1. A hibahelyek hatása a fotokémiai aktivitásra: kereskedelmi (SHNT) és természetes halloysitok (HNT1, HNT2)

A kaolinok fotokatalizátorként való alkalmazhatóságának érdekében alapvetően meg kell válaszolni azt a kérdést, hogy a katalitikus tulajdonság vajon a félvezetőkre jellemző elektron-lyuk pár szeparáción alapuló klasszikus elmélettel írható-e le, vagy más fizikai-kémiai folyamatokkal magyarázható.

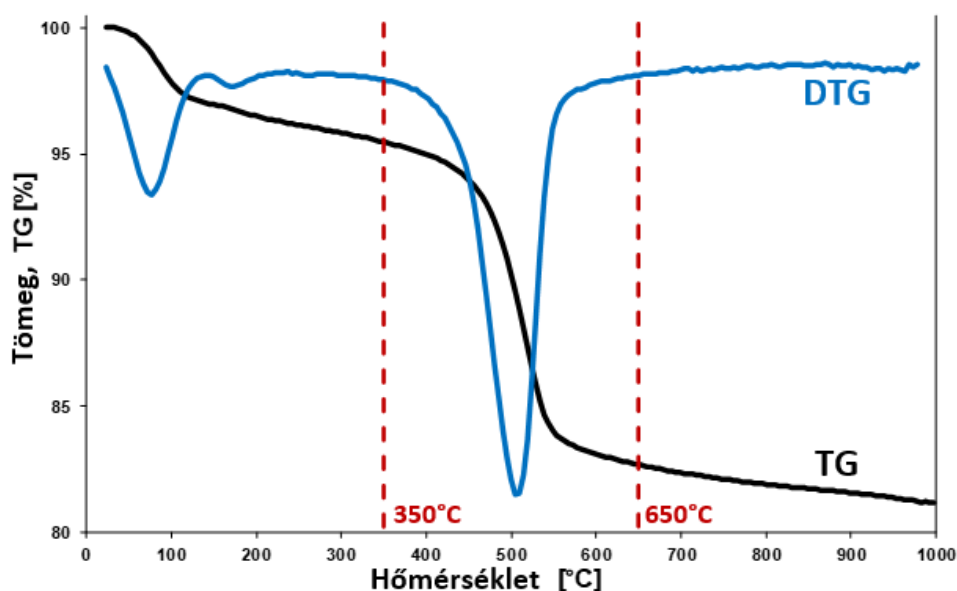
A témában megjelenő kutatási eredmények elsősorban az agyagásványok által katalizált fotodegradációval, mint jelenséggel foglalkoznak, de annak fizikai-kémiai okai még messze nem feltártak; így a fotokémiai aktivitást hordozó szerkezeti és felületi tényezők azonosítása hiánypótló lehet. [118,140,181–184]

A fotokémiai aktivitás vizsgálatához egy kvázi-homogén, ásványos és szerkezeti szennyezőktől mentes, kereskedelmi forgalomban is kapható halloysit mintát (*Sigma nanohalloysit*, **SHNT**), valamint két természetes lelőhelyről származó halloysit mintát (*Balikesir, Törökország*, **HNT1**, **HNT2**) használtunk. A két „nyers” bányaminta összetételét a **6. táblázat**ban adtam meg.

A fotokatalitikus szempontból megfogalmazott alapkérdés megválaszolása érdekében hőkezeléssel hibahelyeket (lásd **5.1.1. fejezet**) alakítottam ki a vizsgálati körbe bevont, kereskedelmi forgalomban lévő **SHNT** mintán. A vizsgálat célja az volt, hogy tisztázzam a hibahelyek fotokémiai aktivitásra gyakorolt hatását. Mivel mind az összetétel, mind a morfológia ellenőrzött, az **SHNT** (és *felületmódosított változatai*) olyan standardként tekinthető, amelynek használatával a kapott fotofizikai/fotokémiai eredmények más laboratóriumok adataival is összehasonlíthatók. A két „nyers” bányaminta vizsgálatára azért került sor, hogy tulajdonságaikat az **SHNT** mintáéval összehasonlítva tanulmányozhassuk a természetes lelőhelyről származó, alacsony ásványos szennyezőanyag-tartalmú halloysit fotokatalizátorként való alkalmazhatóságában rejlő lehetőségeket.

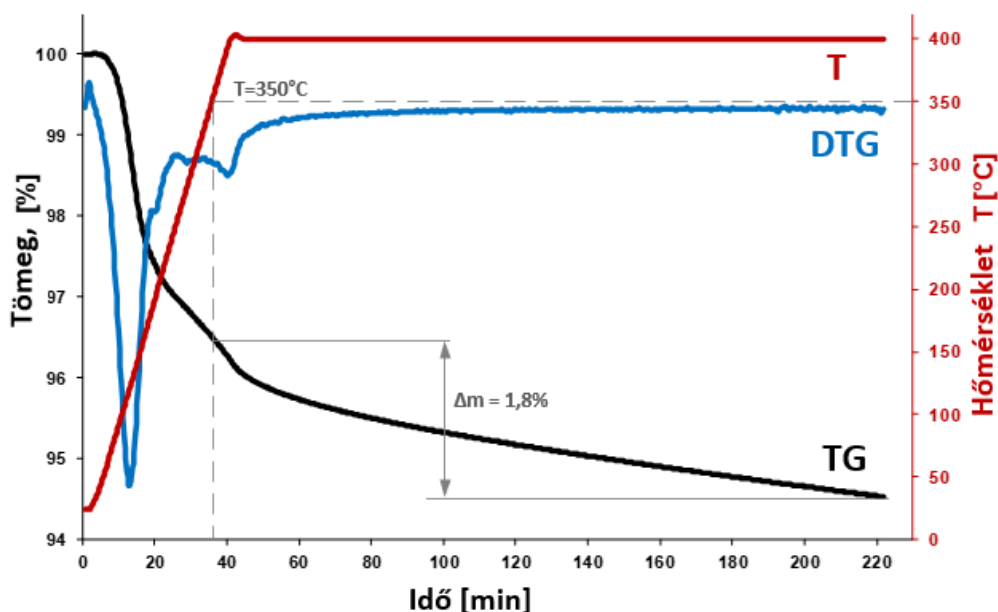
6.1.1. A hőkezelés hatására végbemenő folyamatok követése termogravimetriával (TG)

Hőkezelés hatására a halloysit mintákban két fő folyamat megy végbe. Az SHNT minta példáján látható (8. ábra), hogy az első termikus lépcső 350 °C környékén fejeződik be, amely a felületi és a pórus víz dehidratációjához rendelhető. A második lépésben a szerkezeti víz távozása (*dehidroxiláció*) megy végbe, amely megközelítőleg 650 °C-on fejeződik be. Látható, hogy a két folyamat erősen átfed, elkülönítésük még a TG görbe deriválásával (DTG) is rendkívül nehéz. 650 °C-nál magasabb hőmérsékleti értéken már nem történik szerkezeti változás a mintában, kialakul a mullit fázis.



8. ábra SHNT minta termikus bomlása (10 °C/perc fűtési sebesség)

A két Al-iont összekötő, úgynevezett hidas szerkezetű OH-csoportok dehidroxilációja során csökken az Al-koordináció, hibahelyeket alakítva ki a mintában. A TG/DTG görbékből számolt vízmennyiséget a 9. táblázatban foglaltam össze. A meghatározás módját az SHNT-400-30 minta példáján keresztül mutatom be. (9. ábra) A dehidroxilációs lépéshez köthető OH-csoport veszteség az SHNT mintánál tapasztaltak alapján, a 350 °C feletti tartományban távozó mennyiséghez köthető. Ugyanakkor szükséges megjegyezni, hogy az erősen koordinált víz (illetve a Zundel/Eigen víz) is ebben a tartományban távozik. [185,186] A 9. táblázatban a kezelés hőmérsékletének függvényében külön van feltüntetve a távozó és a szerkezetben visszamaradt OH mennyisége (SHNT-T-t, T=kezelés hőmérséklete °C; t=kezelés ideje min). A számítás módja a mellékletben (Melléklet, 10.1 fejezet) található.



9. ábra SHNT-400-180 minta előállításának TG/DTG görbéje 400 °C-ig dinamikus (10 °C/perc), majd izoterm (400 °C, 180 min) körülmények között

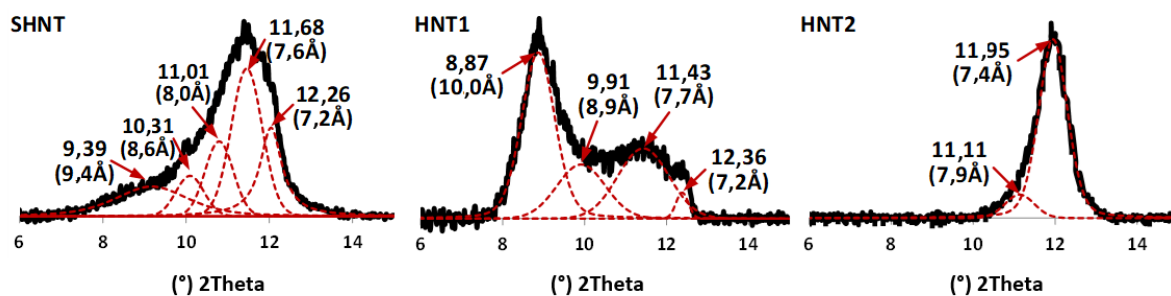
Látható, hogy a 3 órán keresztül 400 °C-on történő hőkezelés esetében 15% (m/m) volt az OH-csoport veszteség (9. táblázat, SHNT-400-30 minta). Ezzel szemben a 480 °C-on 60 percig tartó hőkezelés több mint 50% (m/m)-os OH-csoport veszteséget okoz (9. táblázat, SHNT-480-60). A kezelési idő növelésével 17%-ra csökkent a felületen maradt mennyiség (9. táblázat, SHNT-480-105 minta).

9. táblázat Hőkezelés hatására a távozó és visszamaradó OH-csoportok mennyisége TG/DTG adatok alapján

Minta	Távozó OH-csoportok		Visszamaradó OH-csoportok	
	Mmol	%	Mmol	%
SHNT-400-30	0,208	5	3,792	95
SHNT-400-45	0,264	7	3,736	93
SHNT-400-60	0,303	8	3,697	92
SHNT-400-90	0,407	10	3,593	90
SHNT-400-180	0,588	15	3,412	85
SHNT-430-180	1,120	28	2,880	72
SHNT-460-180	2,240	56	1,760	44
SHNT-480-60	2,288	57	1,712	43
SHNT-480-90	3,073	77	0,927	23
SHNT-480-105	3,302	83	0,698	17

6.1.2. A hőkezelés hatása a kristályszerkezetre: XRD

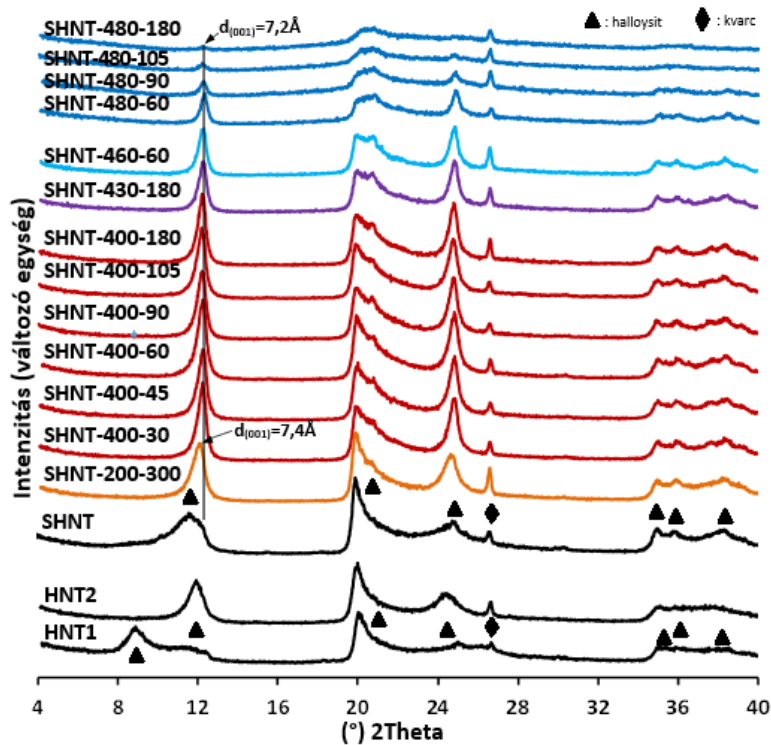
A hőkezelés kristályszerkezetre gyakorolt hatását por-röntgendiffrakciós módszerrel követtük nyomon; segítségével igazolható, hogy az OH-csoport veszteség milyen szerkezeti változást okozott. Először a kezeletlen minták szerkezeti tulajdonságait azonosítottuk. A kezeletlen **SHNT** minta, valamint az összehasonlítási alapul szolgáló két nyers minta (**HNT1**, **HNT2**) hidratáltsági állapotát a 7-10 Å közötti tartomány adja meg. Ezek alapján az **SHNT** minta dehidratált és részben dehidratált halloysit keverékének tekinthető (**10. ábra**, **SHNT** diffraktogram). Ezzel szemben a **HNT1** minta hidratált, illetőleg dehidratált fázisok keverékéből áll (**10. ábra**, **HNT1** diffraktogram). Legnagyobb homogenitást a **HNT2** mutatja, mely részben hidratált halloysitnak tekinthető (**10. ábra**, **HNT2** diffraktogram). A két nyers minta dehidratáltságát feltehetően a bányában történt előkezelések (finomítás, szuszpendáltatás, szárítás) okozhatják.



10. ábra A halloysit minta hidratáltságának meghatározása

A hőkezelés szerkezetre gyakorolt hatását a **11. ábra** mutatja. Látható, hogy az **SHNT** mintában a teljes dehidratáció 200 °C-os hőkezelés hatására még nem megy végbe (**11. ábra**, **SHNT-200-300** diffraktogram), ugyanis a dehidratált halloysitra jellemző 7,2 Å-nél nagyobb $d(001)$ érték, 7,4 Å mérhető. A hőmérséklet növelésével, 400 °C-os hőkezelés hatására a minta már elveszíti az összes rétegek közötti víztartalmát (**11. ábra**, **SHNT-400-30**). Ezen a hőmérsékleten azonban már kismértékű dehidroxiláció is végbemegy (lásd **9. táblázat**, **SHNT-400-30** minta). A hőkezelés időtartamának változtatásával a reflexiók maximuma és intenzitása is közel azonos értéken maradt. Összevetve a távozó OH-csoportok mennyiségével (**9. táblázat**), a 10-15%-os OH-csoport veszteség még nem okoz jelentős szerkezeti változást, de csökkent koordinációjú Al-hibahelyek már feltételezhetően jelen vannak. Magasabb hőmérsékleten (**11. ábra**, **SHNT-430-180**, **SHNT-460-60**) a 7,2 Å bázislap távolsághoz tartozó reflexió intenzitásának csökkenése az aluminoszilikát váz dehidroxilációjának előrehaladására utal. 480 °C-on történő

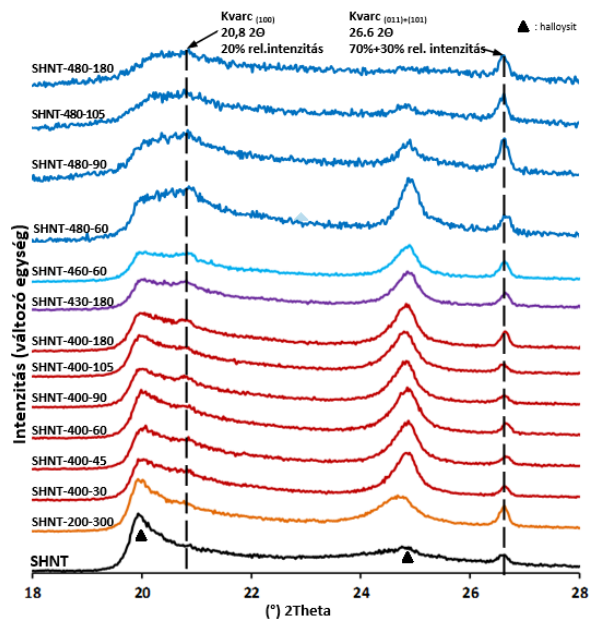
hőkezelés esetén a kezelési idő növelésével további intenzitás-csökkenés tapasztalható, majd a $d(001)$ reflexió teljesen eltűnik (11. ábra, SHNT-480-180). Ez a jelenség a mullitosodására utal.



11. ábra Hőkezelés hatása a szerkezetre XRD vizsgálatok alapján

Mindegyik mintában kimutatható a kvarc szennyezés jelenléte, amely azonban fotokémiai szempontból inert anyagnak tekinthető. A hőkezelés hatására a kvarcra jellemző reflexió intenzitásváltozásának több oka van:

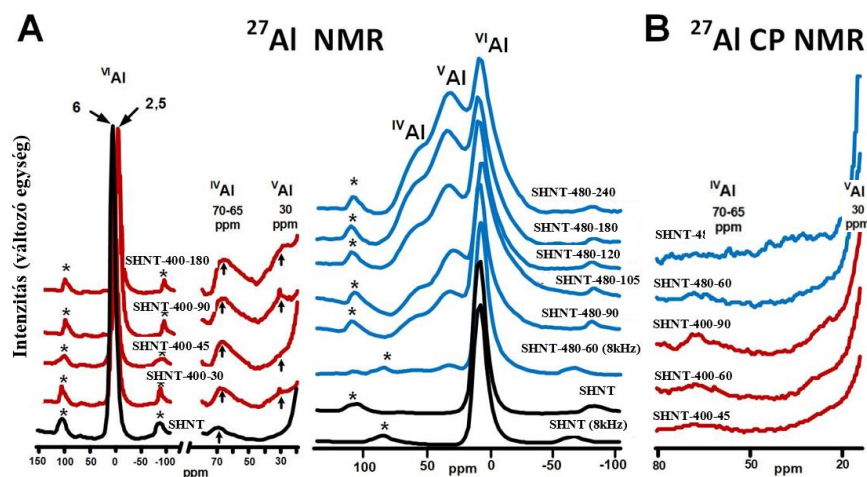
- 1) Egyrészt a pórusokban a távozó vízgőz tenziója különbözik (eltérő, un. mikro-tenzió), továbbá a kristályszemcsék mérete is és azok eloszlása is eltér. [187]
- 2) Másrészt a halloysit dehidroxilációja széles hőmérséklet tartományban megy végbe a pórusok alakja, mérete és az ebből adódó diffúziós gátlás diverzitása miatt. (12. ábra)



12. ábra A kvarcra jellemző reflexiók intenzitásváltozása a hőkezelés hatására

6.1.3. A hőkezelés hatása a kristályszerkezetre: ^{27}Al MAS NMR

A dehidroxiláció következtében kialakuló csökkent Al-koordinációk jelenléte ^{27}Al MAS NMR spektroszkópiával követhető nyomon. A **13. ábrán** a jellemzően a tömbi fázisra információt adó ^{27}Al MAS NMR, valamint jellemzően a felületről információt adó ^{27}Al CP MAS NMR felvételeket együtt mutatom be. A csillaggal jelölt kémiai eltolódások a forgási oldalsávokat jelölik, melyeknek analitikai szempontból itt nincs jelentőségük.



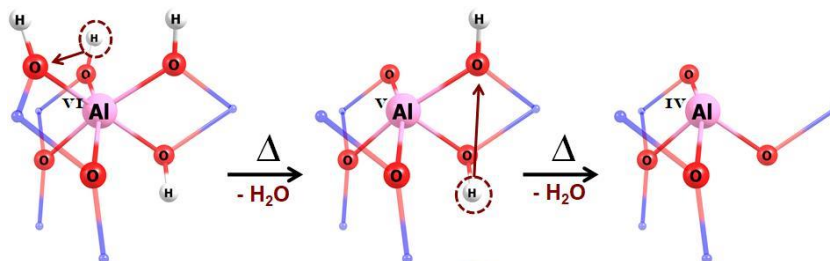
13. ábra SHNT és hőkezelt mintáinak ^{27}Al MAS NMR (A), illetve ^{27}Al CP MAS NMR spektroszkópiái felvételei (B)

A kezeletlen mintában (**13. ábra A, SHNT** görbe) a $^{\text{VI}}\text{Al}$ koordináció mellett kis intenzitással az $^{\text{IV}}\text{Al}$ koordinációra jellemző eltolódás is megjelenik. Ennek intenzitása már a rövid ideig tartó, alacsonyabb hőmérsékletű hőkezelés hatására növekszik, valamint megjelenik az $^{\text{V}}\text{Al}$ koordináció is (**13. ábra A, SHNT-400-30** görbe). Ez a dehidroxilációs folyamat hibahely-kialakító hatását támasztja alá, két OH-csoport leszakadása Al – O – Al oxo-csoport kialakulását idézi elő. A koordináció csökkenés folyamatát a **14. ábra** szemlélteti.

A hosszabb ideig tartó hőkezelés (**13. ábra A, SHNT-400-90, SHNT-400-180** görbék) már jelentősen megváltoztatta az $^{\text{IV}}\text{Al}$ és $^{\text{V}}\text{Al}$ -hibahelyek arányát az $^{\text{VI}}\text{Al}$ koordinációhoz képest. Magasabb hőmérsékleten a kémiai eltolódások szélesedéséből, intenzitáscsökkenéséből a jelentős szerkezeti változásokra, nevezetesen a dehidroxiláció előrehaladtára lehet következtetni. Ez az eredmény az XRD vizsgálatok következtetéseit erősíti. 480 °C-on a kezelési idő növelésével egyre jelentősebb lesz az aluminoszilikát váz mullitosodása.

Tekintettel arra, hogy katalitikus szempontból a felületi hibahelyek meghatározóak, ^{27}Al MAS NMR felvételeket ^{27}Al CP NMR spektroszkópiái mérésekkel is kiegészítettük (**13. ábra, B**). Bár a 400 °C hőkezelés igen kis intenzitású csúcsokat eredményezett a ~30 ppm ($^{\text{V}}\text{Al}$) és a 70-

65 ppm (^{IV}Al) tartományokban, a csúcs intenzitások alapján a felületen inkább az ^{V}Al -hibahelyek jellemzőek. Mivel a csökkent Al-koordinációk nagyobb kristályfeszültséget eredményeznek, a dehidroxilációs folyamat során előbb az ^{V}Al -, majd a hőmérséklet növelésével az ^{IV}Al -koordinációk kialakulása kerül előtérbe, amely viszont töredezettséghez kell vezetessen.

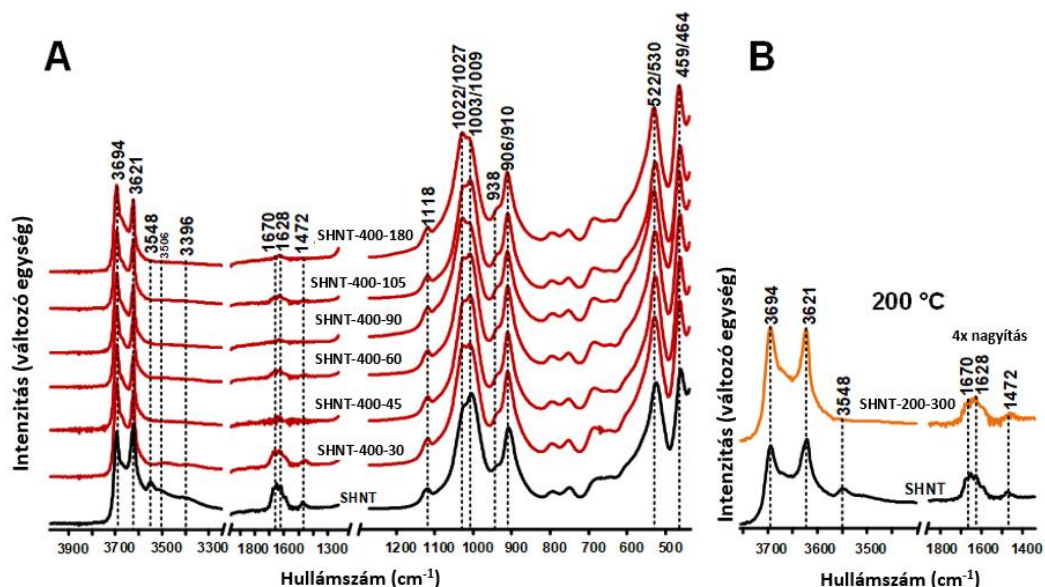


14. ábra Hőkezelés hatására kialakuló szerkezeti változás modellje

6.1.4. A hőkezelés hatása a kristályszerkezetre: FT IR

A hőkezelést hatására végbemenő folyamatok infravörös spektroszkópiával is jól nyomon követhetők.

A kezeletlen SHNT mintában az OH-csoportok vegyérték- és deformációs rezgései, az Al-O vegyértékrezgések, valamint a Si – O vegyértékrezgések változásai alapján lehet következtetni a hőkezelés hatására kialakuló szerkezeti változásokra: (lásd: 3.2 fejezet)



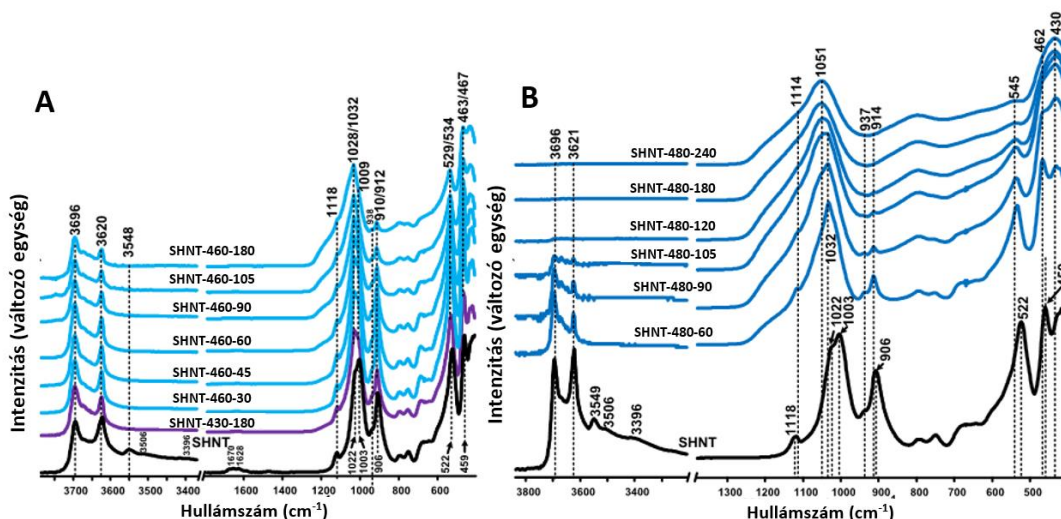
15. ábra 400 °C-on hőkezelt SHNT minta FT IR spektrumai (A), 200 °C-on hőkezelt SHNT minta FT IR spektrumai (B)

Alacsonyabb, 200 °C-on történő kezelés még nem elegendő a felületen lévő, erősen tapadó víz eltávolításához, melyre az 1670-1628 cm⁻¹ és 1472 cm⁻¹ hullámszámoknál megjelenő sávok jelenléte utal (**15. ábra B, SHNT-200-300**). A kezelési idő további növelésével ezen sávok intenzitása lecsökken, az erősen koordinált víz deszorbeálódik a felületről. Az **SHNT-400-30** minta esetében csökkent intenzitással, de jelen van a koordinált víz, az **SHNT-400-45** jelű minta esetében már jelentős az intenzitáscsökkenés, míg háromórás kezelést követően már szinte teljesen lecsökkent a sáv intenzitása (**15. ábra A**). [188–191]

A szerkezeti OH-csoportok vegyérték- és deformációs rezgései 400 °C-os hőkezelés hatására nem mutatnak jelentősebb intenzitás-változást, illetve sáveltolódást, vagyis kezelési időtől függetlenül a dehidroxiláció még nem jelentős ezen a hőmérsékleten (**15. ábra, A**).

A 400 °C-on történő hőkezelés az aluminoszilikát váz szerkezetének módosulását, roncsolódását eredményezi, amely az 1120-960 cm⁻¹ tartományban jelentkező Si-O vegyértékrezgés sávszélesedéséből és az intenzitások változásából is látszik (**15. ábra, A**). Továbbá, figyelemre méltó az Al-O vegyértékrezgésének (522 cm⁻¹) változása. 400 °C-os hőkezelés esetén a kezelési idő növelése a csúcsmaximum eltolódását idézte elő. 3 órás kezelés hatására (**15. ábra A, SHNT-400-180**) 8 cm⁻¹-gyel tolódott el a sáv maximuma a magasabb frekvencia irányába a kezeletlen mintához képest (**15. ábra A, SHNT**). A jelenség az Al-koordinációs szám változására, csökkent koordinációjú Al-hibahelyek kialakulására utal, amely alátámasztja a **6.1.3 fejezetben** leírtakat.

Magasabb hőmérsékleti értéken az OH-csoportok vegyérték- és deformációs rezgési tartományának intenzitáscsökkenése a dehidroxiláció előrehaladtát jelzi (**16. ábra**), mely korrelál a mért OH-csoport vesztéssel (lásd **9. táblázat**). Jelentős szerkezeti változásra utal az Al-O vegyértékrezgés kékeltoadása. A kezeletlen mintához képest a négy órán keresztül 480 °C-on végzett hőkezelés már 23 cm⁻¹ hullámszám növekedést okoz, mely a hibahelyek számának növekedésére enged következtetni (**16. ábra B, SHNT-480-240**). A szilikát váz mullitosodására az 1114 - 914 cm⁻¹ tartomány sávszélesedése utal (**16. ábra A és B**).



16. ábra 430, 460 (A), és 480 °C-on (B) hőkezelt SHNT minta FT IR spektrumai

6.1.5. A hőkezelés hatása a morfológiára: a fajlagos felület változása

A hőkezelt és a bányaminták porozitását, fajlagos felületét nitrogén adszorpciós módszerrel vizsgáltuk (10. táblázat). A mintelőkészítés során rendkívül fontos volt a megfelelő kigázósítási hőmérséklet meghatározása. Előzetes mérések alapján 60 °C-on való előmelegítés még nem okoz felületi, szerkezeti változásokat (lásd 8. ábra), így a mérések elvégzéséhez ezt az értéket választottuk. Referenciaként Degussa P25 TiO₂-ot használtunk.

Az SHNT minta fajlagos felületi adatai nagyságrendileg a TiO₂-val azonosak, mikropórus-térfogata azonban nagyobb értéket mutat (10. táblázat, SHNT és Degussa P25 TiO₂ minta).

A hőkezelés nem okozott számottevő változást a fajlagos felületben. A porozitás tekintetében a mikropórus-térfogat csökkent a hőmérséklet emelésével és a kezelési idő növelésével. Ez pozitív hatással lehet a fotokémiai aktivitás szempontjából, mivel a diffúziós gátlást csökkentve elősegítheti a reagensek aktív helyekhez történő kötődését.

Összehasonlítva a kezeletlen minta fajlagos felületi és porozitási adatait a két bányamintáéval (10. táblázat, HNT1, HNT2 minták), fajlagos felületük jelentősen nagyobb, mint a kereskedelmi forgalomban kapható mintáé (10. táblázat, SHNT minta), illetve a referenciaként alkalmazott Degussa P25 TiO₂ fotokatalizátoré. A bányaminták mikropórus térfogata is jelentősen nagyobb, mely katalitikus szempontból kedvezőtlen lehet, ugyanakkor ezt kompenzálhatja a szintén nagyobb mezo- és makropórus-térfogat. Az átlagos pórusátmérő a HNT2 minta esetében a legkisebb.

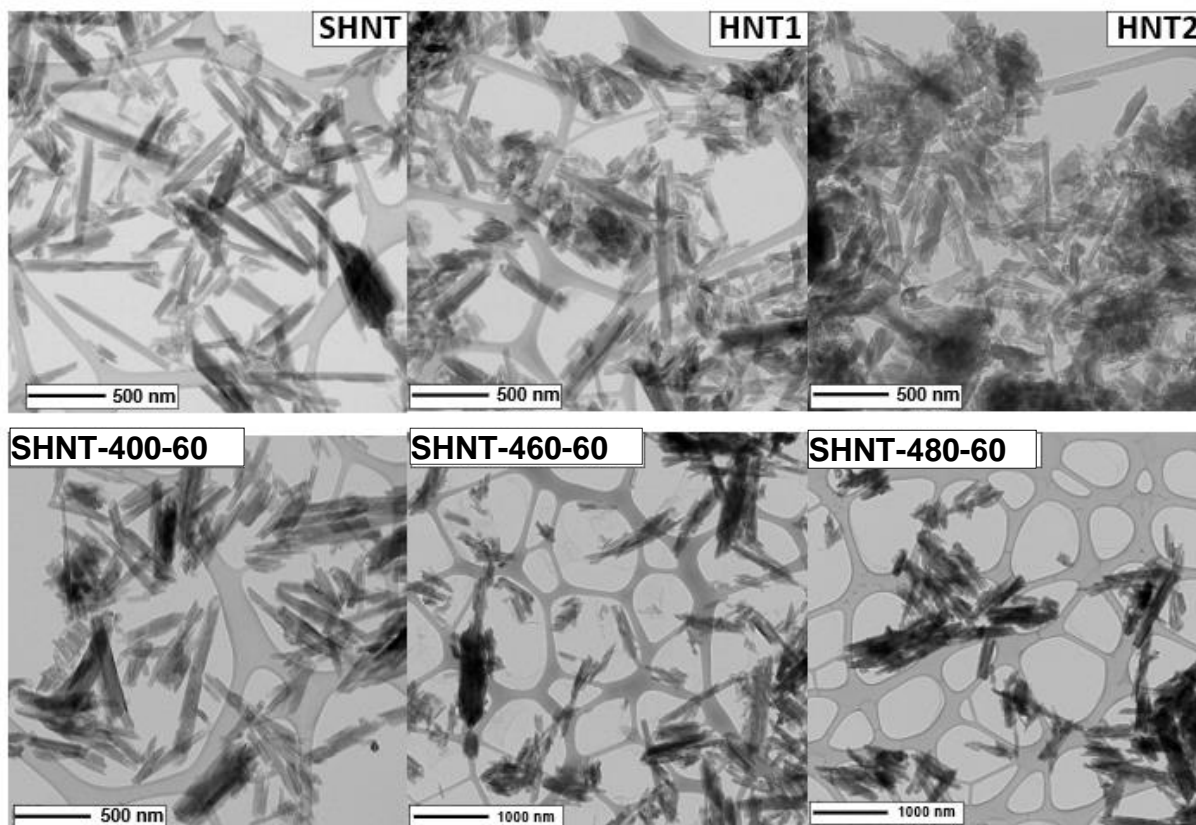
10. táblázat A kezeletlen és hőkezelt minták fajlagosfelülete és porozitása

Minta	SSA _{BET} , (m ² /g)	SSA _{BJH} , (m ² /g)	SSA _{mikro} , (m ² /g)	V _{mikro} , (cm ³ /g)	V _{mezo+makro} , (cm ³ /g)	D _{átlag} (nm)
SHNT	54	59	6,9	0,0028	0,2128	14,3
SHNT-200-300	51	59	5,0	0,0019	0,2172	14,7
SHNT-400-30	51	59	5,0	0,0020	0,2176	14,8
SHNT-400-45	51	59	4,8	0,0018	0,2259	15,3
SHNT-400-60	51	59	4,0	0,0016	0,2251	15,2
SHNT-400-90	52	59	5,0	0,0018	0,2244	15,2
SHNT-400-180	52	60	5,0	0,0019	0,2268	15,2
SHNT-460-60	51	61	4,2	0,0017	0,2234	15,2
SHNT-480-60	51	62	3,9	0,0013	0,2418	15,5
SHNT-480-90	53	62	4,6	0,0016	0,2249	14,5
SHNT-480-105	56	64	3,8	0,0013	0,2373	14,5
HNT1	132	145	25,4	0,0109	0,3953	11,5
HNT2	94	94	14,0	0,0059	0,2203	9,4
Degussa P25 TiO ₂	50	50	2,3	0,0006	0,1540	12,3

6.1.6. A hőkezelés hatása a morfológiára: TEM

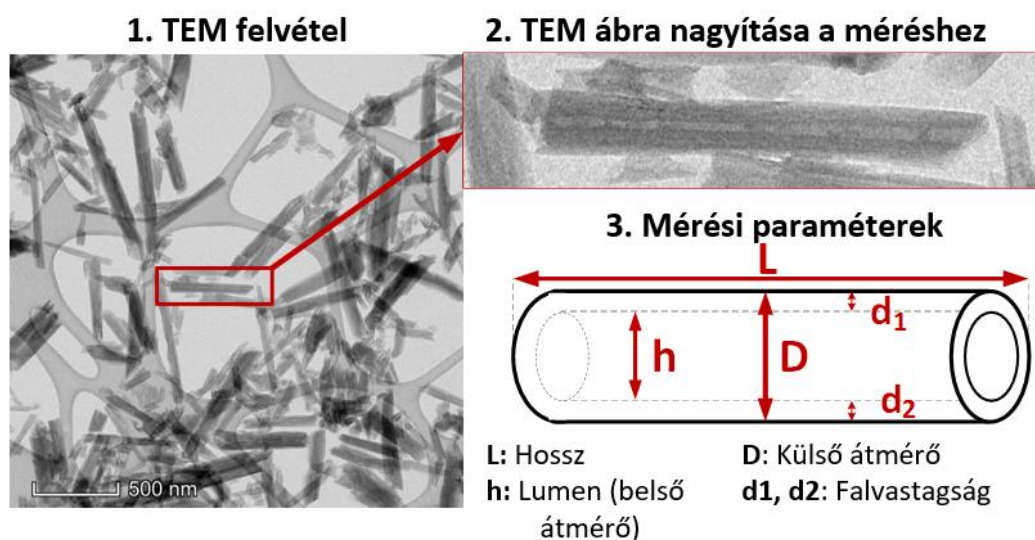
Transzmissziós elektronmikroszkópiai felvételek (TEM) elemzésével a morfológiában történő vizuális változások azonosítása és statisztikai elemzése történt. A porozitási adatok (10. táblázat) alapján nem várható jelentős változás a TEM felvételekben sem a hőkezelés hatására.

A kezeletlen mintákat összehasonlítva (17. ábra, felső ábrásor) látható, hogy a nyers bányaminták (HNT1, HNT2) nagyobb heterogenitást mutatnak, valamint hajlamosabbak az aggregációra. Összehasonlítva az SHNT mintát a hőkezelt mintákkal (17. ábra, 400/460/480-SHNT-60 minták), a kezelési hőmérséklet növelésével egyre inkább összetapadt struktúra látható. Oka, hogy a szerkezetben megjelenő, koordinációsan telítetlen Al³⁺ ionok megjelenése a nanocsövek közötti kötések kialakulását, ezáltal a részecskék aggregációját okozzák.



17. ábra Halloysit minták TEM felvételei

A módszer rendkívül hasznos képi információt szolgáltat a vizsgált mintákról; de egy-egy felvétel elemzése, összehasonlítása csak nagyon kis számú nanocsőről szolgáltat információt, így reprezentativitása megkérdőjelezhető. A minták közötti különbség jobb szemléltetése érdekében statisztikai elemzést végeztünk. A statisztikai elemzés manuális módon történt, egy-egy felvételen lévő összes olyan nanocső paramétereinek elemzésével, amely egyértelműen elkülöníthető volt a többi nanocsőtől, valamint teljes terjedelmében látható volt a felvételen. Egy-egy minta esetében nagyjából 200-400 nanocső vizsgálatát végeztük el, a **18. ábrán** szemléltetett paraméterek elemzésével. Az eredményeket a **11. táblázat** tartalmazza.



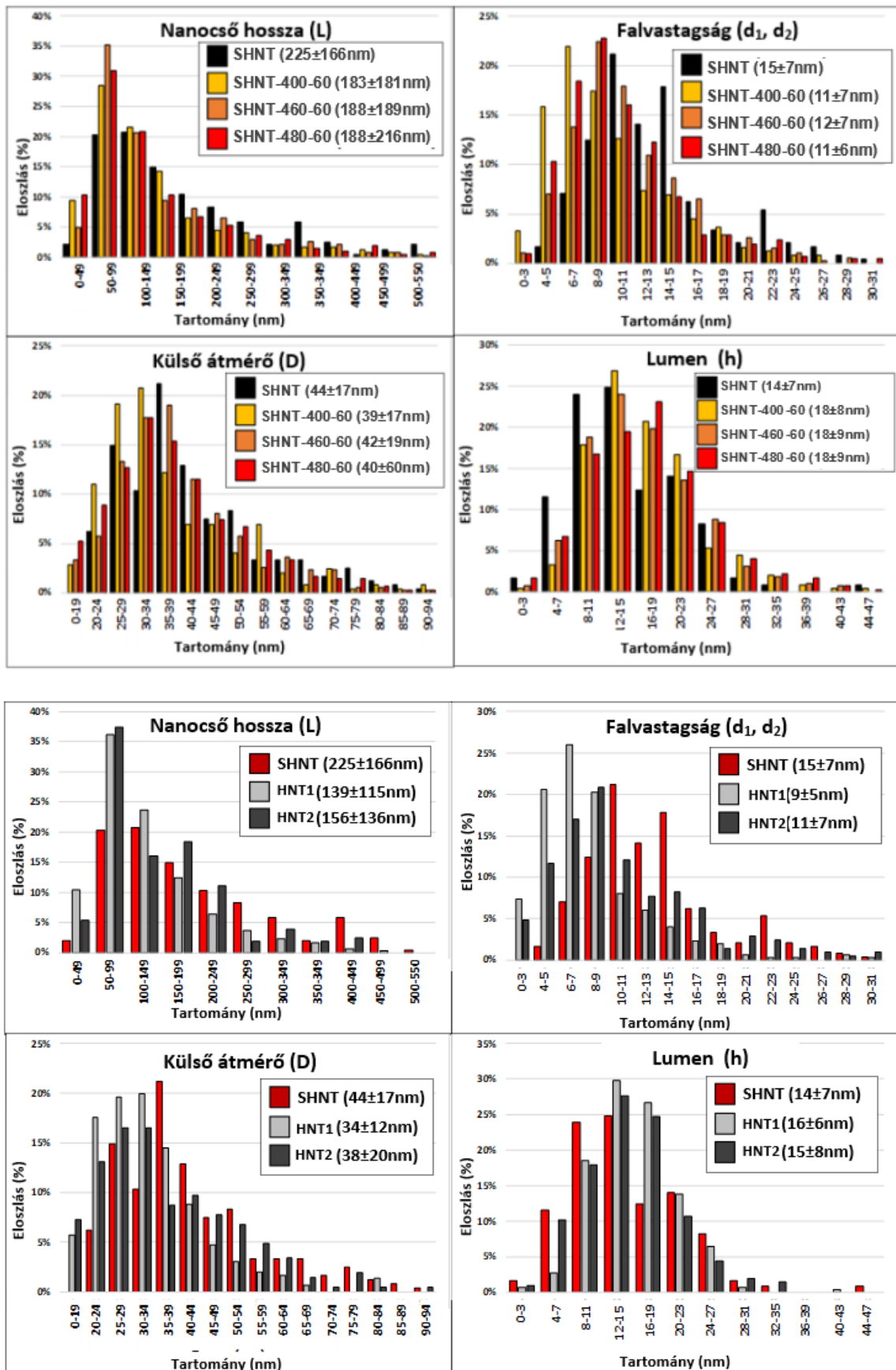
18. ábra Halloysit nanocső vizsgált paraméterei a statisztika elkészítéséhez

11. táblázat Statisztikai paraméterek átlaga és azok szórása nm-ben megadva

		SHNT	SHNT-400-60	SHNT-460-60	SHNT-480-60	HNT1	HNT2
Hossz	L	225±166	183±181	188±189	188±216	139±115	156±136
Külső átmérő	D	44±17	39±17	42±19	40±16	34±12	38±20
Átlagos falvastagság	d	15±7	11±7	12±7	11±6	9±5	11±7
Lumen (belső átmérő)	h	14±7	18±8	18±9	18±9	16±6	15±8
Vizsgált mintaszám		241	246	384	417	296	206

Hőkezelés hatására az **SHNT** minta átlagos hossza (~225 nm) lecsökkent (~183 nm – ~188 nm). A rétegek közötti vízvesztés miatt a külső átmérő, illetve a falvastagság kisebb lett, míg a belső átmérő kis mértékű növekedést mutatott. A TEM felvételek alapján lényeges morfológiai változások nem történtek a mintában a hőkezelés hatására.

Az eloszlási diagramokon (**19. ábra**) és a **11. táblázatban** látható, hogy a **SHNT** mintához képest a két bányaminta rövidebb (50-99 nm vs. 100-149 nm), kisebb átmérőjű (20-34 nm vs. 35-39 nm), vékonyabb falú (6-7 nm vs. 10-11 nm), valamint nagyobb lumenű (9-15 nm vs. 12-19 nm) nanocsöveket tartalmaz.



19. ábra TEM felvételek statisztikai elemzése (az átlagok és a szórás az egyes ábrák jelmagyarázatában található)

6.1.7. A hibahelyek sav/bázis karakterének meghatározása

A morfológiában történt változások vizsgálata után célszerű a felületi tulajdonságok változását is megvizsgálni. A **6.2.3. fejezetben** már bemutatásra került az Al-koordináció változása a hőkezelés hatására mind a szerkezetben, mind a felületen. Ugyanakkor szükséges a fotokatalitikus aktivitást okozó hibahelyek jellegének meghatározása is. A felületi sav-bázis viszonyok meghatározása hőmérsékletprogramozott deszorpció eljárással (TPD), három különböző próbavegyület felületre történő adszorpciójával történt. A megkötődő ammónia mennyisége a savas, a szén-dioxid a lúgos, a szénmonoxid pedig az amfoter tulajdonságú kötőhelyeket jellemzi.

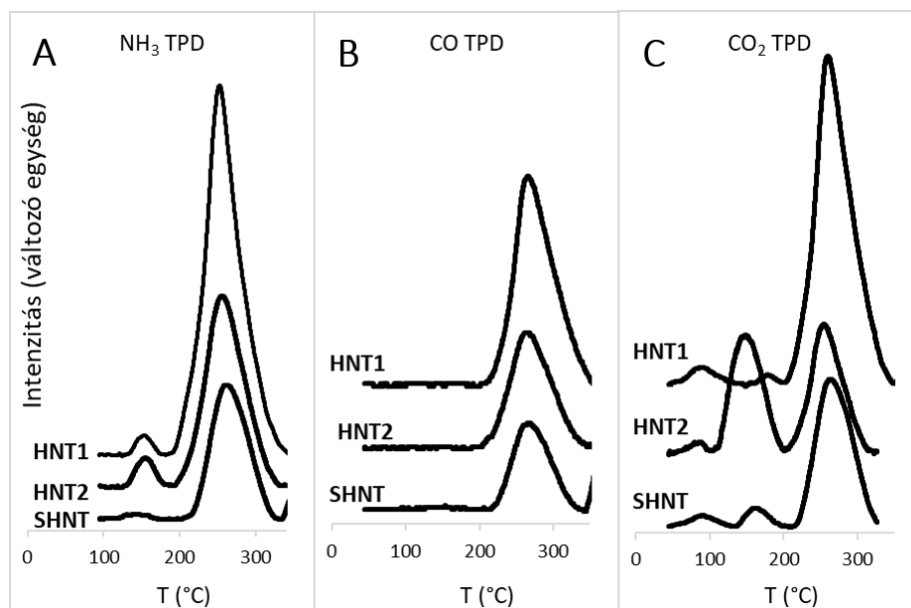
Jelenleg rendkívül korlátozottan áll rendelkezésre összehasonlítási alapul szolgáló irodalmi adat az agyagásványok TPD vizsgálataira, amely jelentősen megnehezíti a kiértékelést. Tekintettel arra, hogy a módszer a gázok deszorpciója során nem tud különbséget tenni a távozó termékek minősége között (a detektor vezetőképesség mérésén alapul), joggal feltételezhető, hogy a felületi OH-csoportok leszakadása, illetve a rétegek közötti víz és a potenciálisan jelenlevő koordinált víz távozása zavarja és megnehezíti a deszorbeálódó gázok mennyiségének meghatározását. Következésképpen a mintaelőkészítés hőmérsékletének meghatározása rendkívül kritikus annak érdekében, hogy minimalizálni tudjuk a zavaró hatásokat.

A TG/DTG vizsgálatok alapján (lásd **8. ábra**) 350 °C körül már víz távozása tapasztalható, a koordinált és/vagy Eigen/Zundel víz és a pórusvíz (zeolit víz) jelenlétéből adódóan. Ez a mennyiség összehasonlítható a felületen adszorbeált tesztgázok mennyiségével. Ebből adódóan, ha a mintaelőkezelés hőmérsékletét túl alacsonyra választjuk, akkor a tesztgázokkal együtt esetlegesen hozzámérjük a különböző kötési erősséggel kötődő vizeket is. Ha túl magas hőmérsékletet választunk, akkor a részleges dehidroxiláció miatt potenciálisan hibahelyek alakulnak ki, amely szintén módszer hibát okoz. A felületi, az éleken lévő, illetve protonált OH-csoportok különböző kötési erőssége elméleti számításokkal is igazolható. [185,186,192]

A kezeletlen minták (**SHNT, HNT1, HNT2**), még a magasabb (350 °C) hőmérsékletű (dehidroxilációt, szerkezeti változást nem okozó) előkezelést követően is nagy mennyiségű felületi OH-csoportot tartalmaznak, amelyek jelentős mennyiségű és különböző erősségű H-kötéseket eredményeznek. Következésképpen torzíthatják a mérési eredményeket. A jelenség különösen jelentős az ásványos vassal szennyezett agyagásványok esetében, ezért a probléma kezelését a vassal szennyezett kaolinit példáján a **6.4. fejezetben** fogom bemutatni.

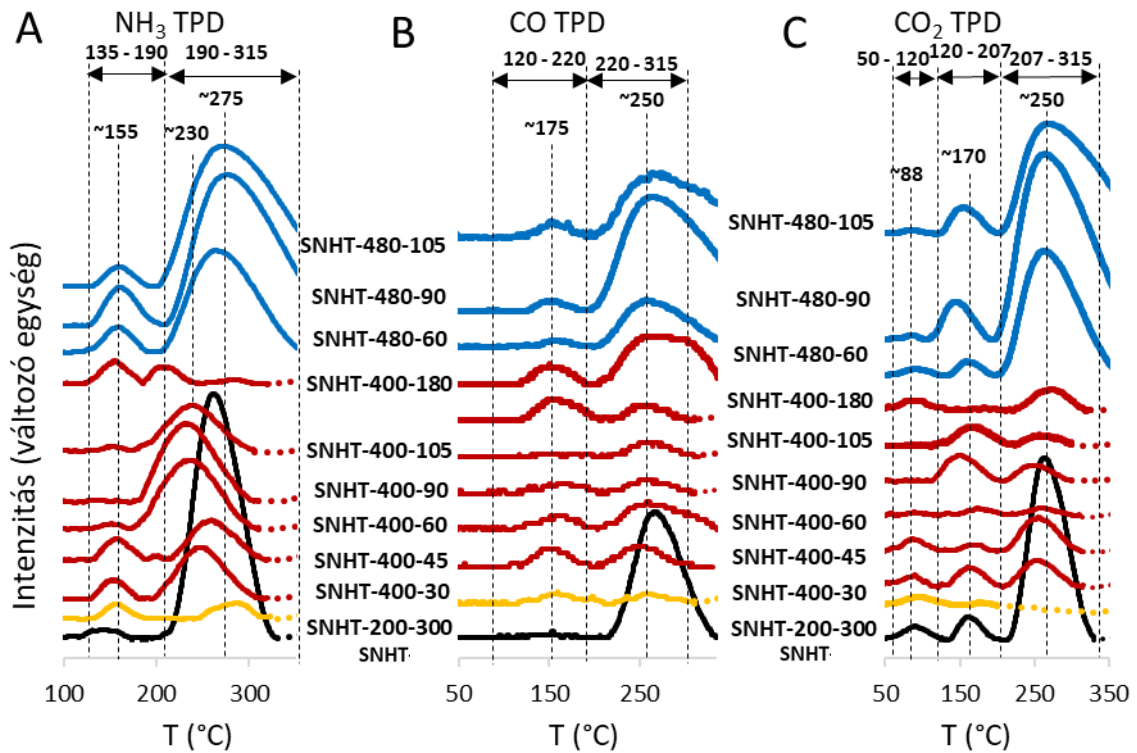
A **20. ábrán** a két bányaminta (**HNT1, HNT2**) és a kereskedelmi halloysit (**SHNT**) TPD görbéi láthatók, hőkezelés nélkül. A nagyobb deszorpciós görbe-intenzitását és ebből következően a látszólagos magasabb kötőhely mennyiséget a különböző erősséggel kötődő OH-csoport és a rétegek közötti vízmennyiség különbözősége, illetve az ebből adódó zavaró hatás okozza.

Ahogy azt fentebb is jeleztem, a magas felületi OH-koncentráció jelentősen növeli a módszer hibáját, ugyanis nagy a valószínűsége a változó erősségű H-kötések kialakulásának, amelyet a morfológia is elősegíthet. Feltételezés szerint az alkalmazott tesztgázok sav-bázis erőssége nem mindig elegendő ahhoz, hogy a felületi OH-csoportok közötti, illetve az adszorbeált víz közötti H-kötéseket felszakítsa. [192]



20. ábra SHNT, HNT1, HNT2 minták NH₃ (A), CO (B) és CO₂ (C) TPD görbéi hőkezelés nélkül

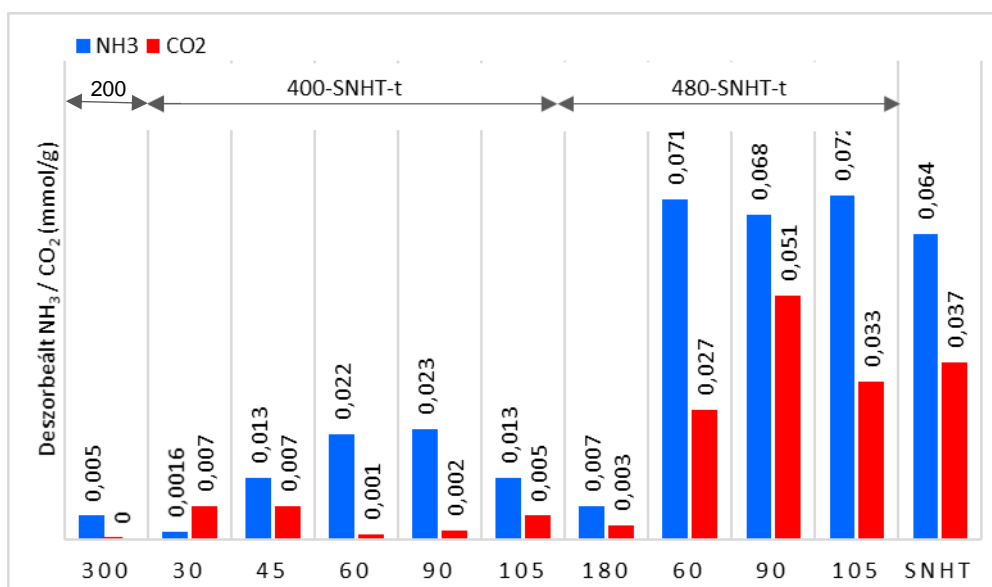
A hőkezeléssel módosított minták NH₃ TPD görbéi alapján (**21. ábra, A**) két kötése erősségű savas karakterű kötőhely különíthető el. Az egyik ~150 °C környékén, a másik 200 °C feletti csúcsmaximummal jelenik meg. A kezelési hőmérséklet és idő növelésével a görbe alatti terület is növekszik, melyből a kötőhelyek számának növekedésére lehet következtetni (**Melléklet, 10.2. fejezet, 24. táblázat**).



21. ábra SHNT és a hőkezelt minták NH₃ (A), CO (B), CO₂ (C) TDP görbéi, mintaelőkészítés hőmérséklete: 350 °C

A hőkezelés hatására távozó OH-csoportok mennyiségét érdemes összevetni a TPD adatokkal. Az **SHNT-400-180** minta példáján, a 85% (m/m) visszamaradó OH-csoport mennyisége elegendő ahhoz, hogy felületi H-kötések hálózata kis mértékben módosuljon (lásd **9. táblázat, SHNT-400-180** minta). Ez a TPD adatok (**21. ábra**) tanulsága szerint elegendő ahhoz, hogy meggátolja az alkalmazott gázok felülethez történő adszorpcióját, alacsony kötőhely-koncentrációt eredményezve. A kezelés hőmérsékletének és idejének növelésével a kötőhelyek száma is növekszik, mely összhangban van a felületen maradó OH-csoportok mennyiségével.

Az adszorbeált NH₃ mennyiségének növekedése arra utal, hogy elsősorban a savas kötőhelyek mennyisége növekedett a hőkezelés hatására (**21. ábra A, 22. ábra**) azonban a kezelési idő, a kötőhelyek, és azok sav-bázis jellege nem mutat korrelációt.



22. ábra SHNT és a hőkezelt minták NH₃ és CO₂ TPD adatai (részletes adatok: lásd melléklet, 24. táblázat)

A vizsgálatok alapjául szolgáló halloysit kvázi-homogén, tubuláris szerkezetű, ásványos szennyezésektől mentes; így a morfológia és az összetétel sav-bázis tulajdonságokat befolyásoló hatása elhanyagolható. Következésképpen az eddigi adatokból kiindulva a hőkezelt felületek TPD mérések során tapasztalt sav-bázis tulajdonságok változása csak az Al-hibahelyek koordináció-csökkenéséből eredhet.

A TPD eredmények bizonytalanságából adódóan a vizsgálatokat ¹H MAS NMR spektroszkópiai mérésekkel egészítettük ki.

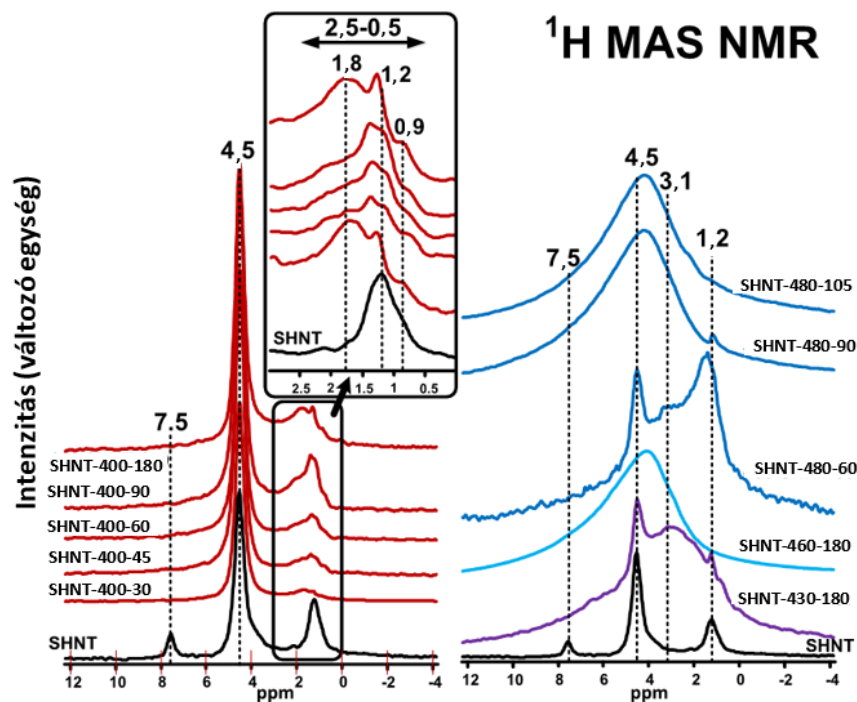
Bár az agyagásványok szerkezetvizsgálatai során a szilárdfázisú NMR spektroszkópia ritkán alkalmazott szerkezetvizsgáló módszer, alkalmazásával az OH környezet felderítését vártuk. Mivel megbízható irodalmi adatok csak γ -Al₂O₃-ra vonatkozóan állnak rendelkezésre, a szerkezeti hasonlóság okán az oktaédes rétegsíkot a γ -Al₂O₃ felülettel modelleztük és a klasszikus Knözinger-Ratnasamy elképzelést követtük. [21,22,193] A **3.4. fejezetben** bemutatott modell szerint a 6 különböző környezetű OH-csoport sav-bázis tulajdonság alapján háromféle csoportba sorolhatók be. A kémiai eltolódások alapján:

- $\delta_{OH} = -0,2 - -0,5$ ppm: OH-csoportok terminálisan kapcsolódnak az Al-atomhoz (μ^1 , vagy OH_n, ahol 'n' az Al-koordináció), bázikus karaktert adva a felületnek,
- $\delta_{OH} = 2,2 - 4,0$ ppm: OH csoportok híd-szerűen kapcsolódnak az Al-atomokhoz (μ^2 , vagy OH_{nn}), savassá téve a felületet,

- $\delta_{\text{OH}} = > 4,0$ ppm: OH csoport három Al-atom között oszlik meg (μ^3 , vagy OH_{nnn}), mely az erősen savas kötőhelyre utal. [22,172,194–196]

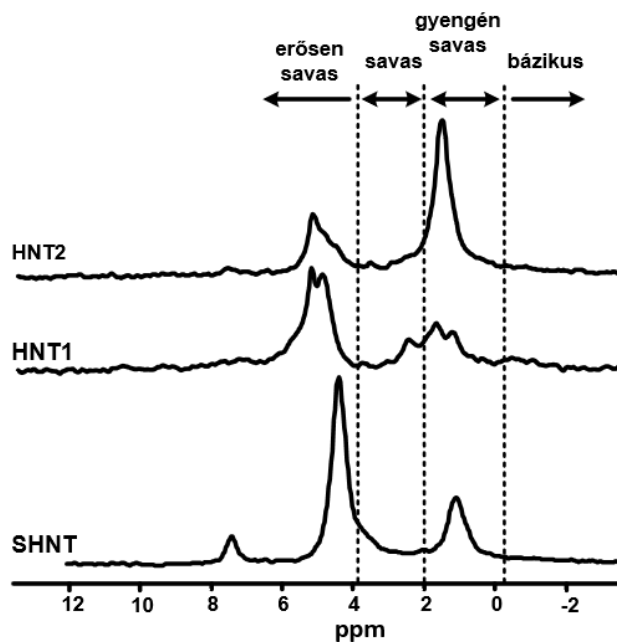
A **23. ábrán** láthatók a ^1H MAS NMR felvételek. Az **SHNT** morfológiájában kvázi-homogén, és közel hibahelymentes mintának tekinthető, melyben főleg a savas (2,5 – 0,5 ppm δ_{OH}) és az erősen savas (4,5 és 7,5 ppm δ_{OH}) OH-csoportok dominálnak. Hőkezelt minták esetében az eredmény meglepő, az erősen savas OH-kötőhelyre utaló kémiai eltolódás eltűnik, a savas kötőhelyekre jellemző 2,5 – 0,5 ppm eltolódás szélesedik, intenzitása pedig csökken. Szintén érdekes, hogy az alacsonyabb hőmérsékleten, hosszú ideig kezelt minta bázikussága nő, a magas hőmérsékleten, rövid ideig hőkezelt mintákéhoz képest. (**23. ábra**, **SHNT-460-180** és **SHNT-480-60** görbék)

A Knözinger-Ratnasamy modell alapján nem csak az OH-csoportok kapcsolódási módja, hanem ebből adódóan az Al-koordináció is meghatározza a felület sav/bázis karakterét. Míg a telített $^{\text{VI}}\text{Al}$ az amfoter/lúgos kötőhelyeket jelzi, a koordinációs szám csökkenése ($^{\text{IV}}\text{Al}$, $^{\text{V}}\text{Al}$) a savas kötőhelyek kialakulását eredményezi. Hőkezelés hatására a hibahelyek elhelyezkedése nem lehet klaszter-szerű, hanem egyenletes eloszlást kell, hogy mutasson. Ugyanis a sziget-szerű elhelyezkedés esetén a minta erőteljes töredezése következett volna be. A TEM felvételek tanúsága szerint azonban aprózódás, minta-töredezés nem következett be. Így a hibahelyek mind a felszínen, mind a szerkezet belsejében kialakultak. A hőkezelés hatására a nanocsövek mérete kis mértékben csökkent, fragmentáció csak szintén kis mértékben jelentkezett (**19. ábra**, L paraméter), mely a felületen kialakuló nagyobb számú és a szerkezet belsejében lévő kevesebb számú hibahely egyenlőtlenségéből fakad.



23. ábra A kezeletlen (SHNT), illetve az SHNT hőkezelt mintáinak ^1H MAS NMR felvételei

A kezeletlen minták esetében, az **SHNT** mintánál három kémiai eltolódás tapasztalható, melyek közül kettő az erősen savas, egy a gyengén savas karakter jelenlétét mutatja. A nyers minták (**HNT1**, **HNT2**) esetében kettő eltolódás jelenik meg. Mindkét mintában az erősen savas karakter mellett a savas/gyengén savas karakter is megjelenik (**24. ábra**).



24. ábra SHNT, HNT1 és HNT2 minták ^1H MAS NMR spektrumai

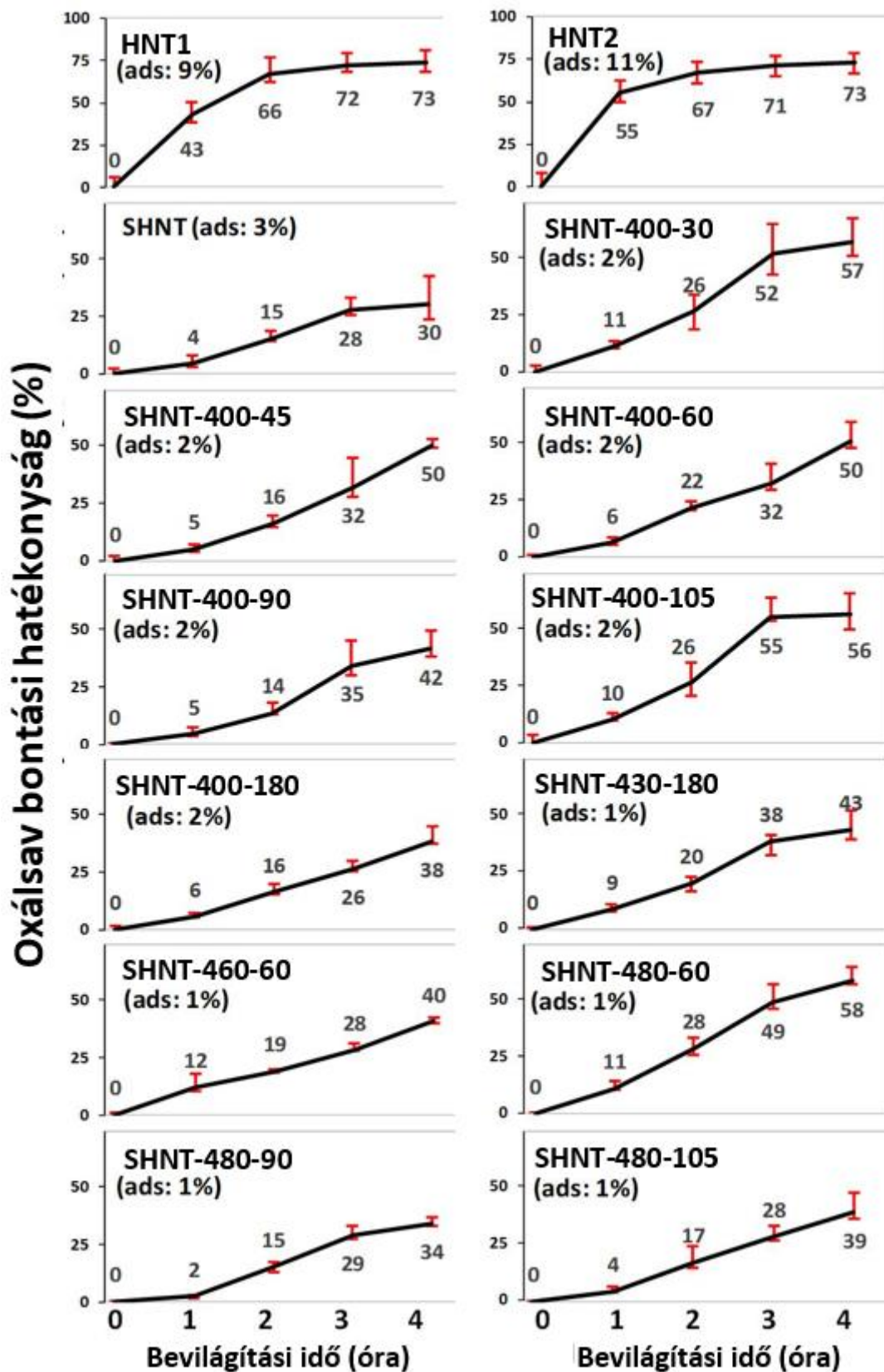
6.1.8. A fotokémiai aktivitás vizsgálata oxálsav bonthatóságán keresztül

Az oxálsav fotodegradációját a nyers bányamintákon (**HNT1**, **HNT2**) és az **SHNT**-n a **25. ábra** mutatja be.

A kezeletlen **HNT1** és **HNT2** mintákon az adszorpció mértéke lényegesen nagyobb, mint az **SHNT** mintán (**HNT1** 9%, **HNT2** 11%, **SHNT** 3%) (**25. ábra**, **HNT1**, **HNT2**, **SHNT** görbék). Az összes vizsgált minta közül a **HNT1** és a **HNT2** mutatta a legnagyobb, 73%-os bontási hatékonyságot, amely a nagyobb fajlagos felülettel magyarázható (SSA és porozitás adatok: **10. táblázat**, **HNT1**, **HNT2** minták). Bontási kinetikájuk is jelentősen különbözik az **SHNT** mintáétól. Már 1 óra UV-bevilágítást követően jelentős bontási hatékonyság (**HNT1** 43%, **HNT2** 55%) érhető el, szemben az **SHNT** 4%-os hatékonyságával. A 2. bevilágítás órát követően már majdnem eléri mindkét minta a maximális degradációs hatékonyságot.

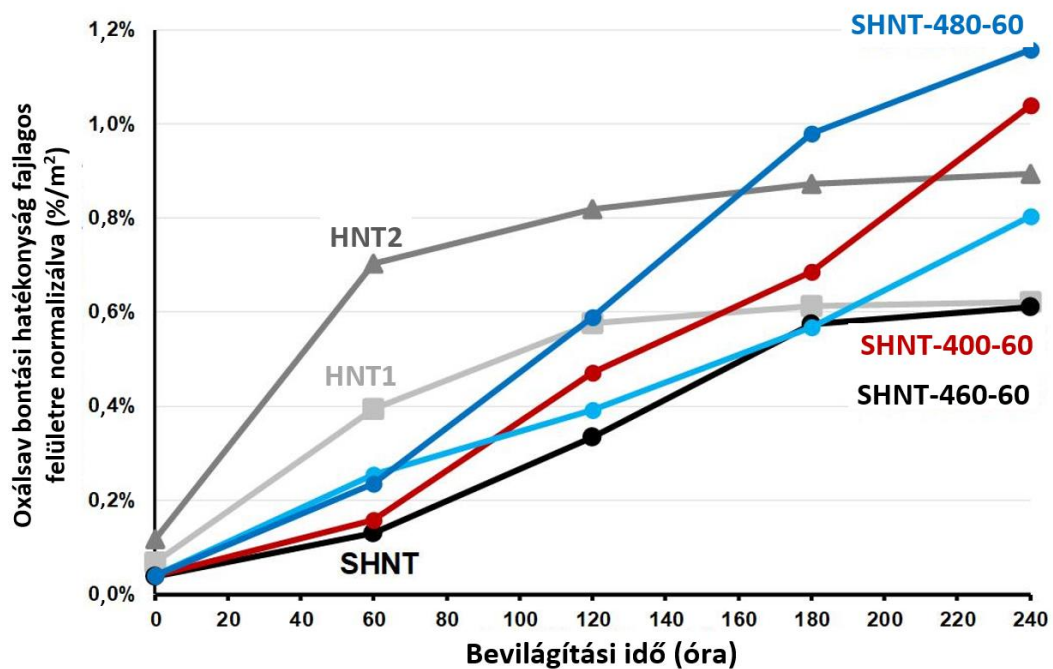
A hőkezelt minták mindegyike jobb hatékonyságot ért el, mint az **SHNT**; vagyis a hibahelyek jelenléte növeli a hatásfokot. Például a 400 °C-on kezelt minták átlagosan 25%-kal jobb fotokémiai aktivitást mutatnak, melyhez 5-10%-os OH-csoport veszteség párosul (lásd a termikus vizsgálatok **9. táblázat**ban összefoglalt adatait). A növekvő/változó nagyságú hibasávoknak a szerkezetben, a felület alatt kialakuló hibahelyek jelenléte, valamint a felület sav-bázis karakterének heterogenitása adhat magyarázatot. Továbbá, a diffúzió-kontrollált folyamatok is befolyásolhatták a fotodegradációt.

Az XRD adatok (**11. ábra**), illetve az OH-csoport veszteség (430 °C – 480 °C között 18% – 83%) alapján azt feltételezhetnénk, hogy magasabb hőmérsékleten a szerkezet bomlásával a fotokémiai aktivitás is jelentősen csökkenni fog. Ezzel szemben, meglepő módon a 430 °C-on, 460 °C-on és 480 °C-on kezelt minták fotokémiai aktivitása jobb a kezeletlen **SHNT** mintáénál. Ez a tapasztalat a félvezető-oxidok felületre történő deponálása során hasznosítható. Nevezetesen, a 400 °C-nál magasabb beégetési hőmérsékletet igénylő oxidok fotokémiai aktivitását a hordozó agyagásvány aktivitása tovább növelheti.



25. ábra Az oxálsav bontás hatékonysága HNT1, HNT2 és SHNT mintákon. Bevilágítás: 1 – 4 óra, $\lambda_{\max}=365$ nm.

Mivel a bányaminták figyelemre méltó fotokémiai aktivitását a fajlagos felület is befolyásolja, célszerű mind a nyers, mind a hőkezelt minták fotokémiai aktivitását a fajlagos felületre normalizálni (lásd **26. ábra**). A **HNT1**, **HNT2** minták már kb. egy óra után elérték a degradációs maximumot. Ezzel szemben az **SHNT** csak 3. óra bevilágítás után mutatott maximális bontási értéket. Ez a késleltetett telítődés a többi hőkezelt minta esetében is megfigyelhető. Az eltérő kinetika hátterében több tényező állhat. A reakciófelület elérése, a hibahelyek jelenléte, valamint azok sav-bázis karaktere mellett figyelembe kell venni többek között a diffúziós folyamatokat, az adszorpciót, valamint a kvantumhasznosítási tényezőt. [197] Jelenleg a reakciókinetikáról nem sokat tudunk, mivel a kaolinokon végbemenő fotokémiai folyamatokra vonatkozó adatok hiányosak.

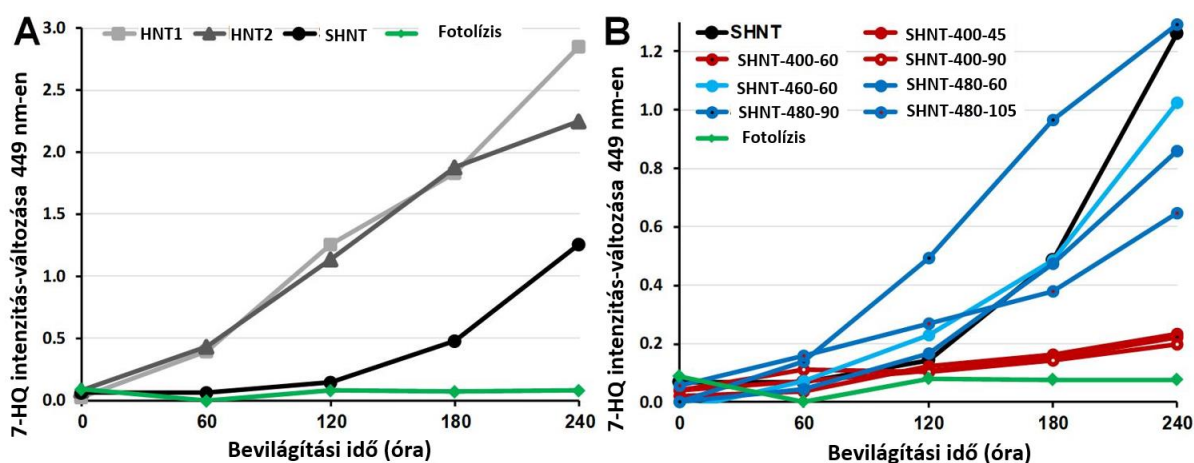


26. ábra Fajlagos felületre normalizált oxálsav-bontási hatékonyság

6.1.9. A fotodegradáció fizikai, kémiai hátterének lehetséges mechanizmusai

Kiindulásként feltételezhető, hogy a bevilágítás hatására a félvezetőkre jellemző folyamat megy végbe, a fotoindukált elektron-lyuk pár (h^+/e^-) kialakulását reaktív gyökök keletkezése követi (pl. $\bullet\text{OH}$). A lebontott oxálsav mennyisége és a bevilágítás hatására keletkező $\bullet\text{OH}$ gyökök mennyisége közötti összefüggés a fotokémiában általánosan használt kumarin-tesztel követhető.

A reakció során a kumarin $\bullet\text{OH}$ gyök hatására 7-hidroxikumarinná alakul át, melynek emissziója 449 nm-en detektálható. A bevilágítás hatására keletkező 7-hidroxikumarin emissziós intenzitását a kezeletlen és a hőkezelt mintákra vonatkozóan a **27. ábra** szemlélteti.

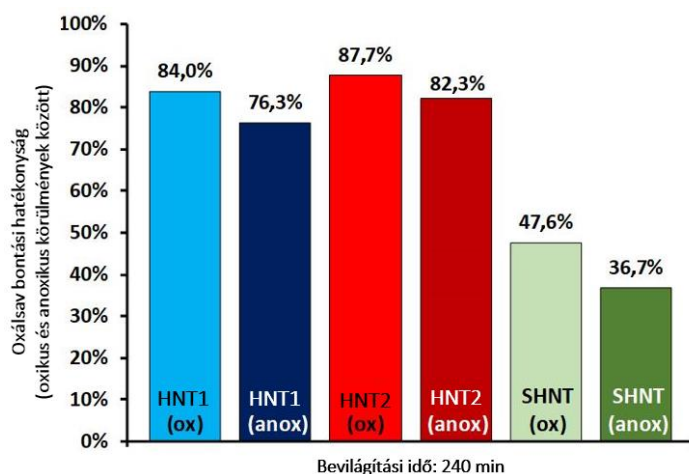


27. ábra 7-hidroxikumarin 449 nm-en mért emissziójának intenzitása a kezeletlen (HNT1, HNT2, SHNT), illetve a kiválasztott hőkezelt minták esetén

Az oxigén jelenlétének a degradáció mértékére gyakorolt hatását is megvizsgáltuk. Az oxikus körülmények között történt mérések statikus levegőben, míg az anoxikusak argon átbuborékoltság után, statikus Ar atmoszférában történtek. A **28. ábrán** látható, hogy bár az oxigén jelenlétében végzett mérések jobb fotodegradációs hatékonyságot mutatnak, a különbség nem annyira számottevő, hogy az oxigén molekulák jelenléte/hiánya magyarázatot adna a végbemenő folyamatokra.

A **27.** és a **28. ábra** alapján látható, hogy az oxálsav-degradációt nem magyarázza önmagában az $\bullet\text{OH}$ gyökök képződése. A **HNT1**, **HNT2** minták esetében egyértelmű, hogy a magas 7-hidroxikumarin képződés a nagyobb fajlagos felülettel (reakciófelülettel) van összefüggésben (lásd **27. ábra A**, **10. táblázat**, **HNT1**, **HNT2** minták). Ezzel szemben a hőkezelt minták esetében a megnövekedett mennyiségű 7-hidroxikumarin a hibahelyek megnövekedett

mennyiségével korreláltható, mely feltehetően növeli a keletkező •OH gyökök mennyiségét is. Ugyanakkor nem hagyható figyelmen kívül a hibahelymentes SHNT minta esetében mért magas intenzitás sem (27. ábra B). Az eredmények alapján nem feltételezhető, hogy a bontási folyamat csak az •OH gyökök képződésének tulajdonítható. Ugyanis a lebontott oxálsav mennyisége lényegesen több, mint amit a kumarin bontás során képződött •OH gyök képződés indokol.

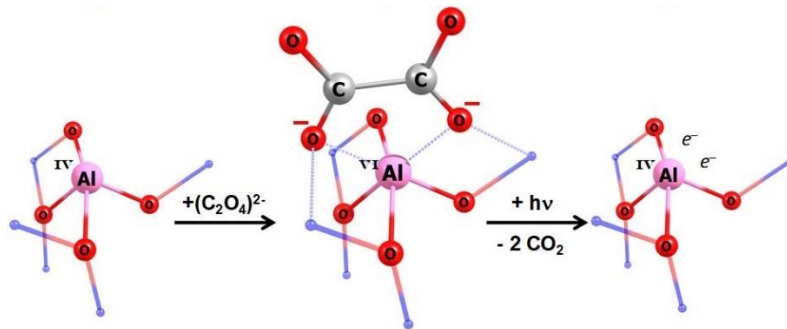


28. ábra HNT1, HNT2 és SHNT minták oxálsav bontási hatékonysága oxikus (ox: statikus levegő), illetve anoxikus (anox: statikus Ar) körülmények között

A fotodegradáció során végbemenő változások vizsgálata megmutatta, hogy a halloysit és általánosságban az 1:1 típusú agyagásványok által generált folyamat jelentősen különbözik a klasszikus félvezető-típusú fotokatalizistól. Egy alternatív lehetőség az oxálsav koordináció-kémiai tulajdonságának figyelembevétele, mivel már semleges pH-n képes oxalát-komplexeket kialakítani. A fotokémiában is általánosan használt kálium-ferrioxalát komplex az aktinometrázás² során széles körben használt vegyület. A fényérzékeny komplex vastartalma Fe(II)-ionná redukálódik, míg az oxalát CO₂-ra bomlik. [198] Ennek jelentősége abban rejlik, hogy az oxálsav fényérzékeny oxalát-komplexet képezhet a koordinációsan telítetlen ^{IV}Al kötőhelyekkel, majd a 29. ábra szerint, UV-fény hatására, CO₂ keletkezés közben az oxalát degradálódik.

Vagyis, a kumarin teszt tapasztalataira alapozva az agyagásvány fotokémiai aktivitásának fizikai kémiai hátterét inkább felületi fotoaktív komplexképződés okozhatja.

² Fényforrásból származó fotonok mennyiségnek meghatározása.



29. ábra Az oxálsav lehetséges kapcsolódási módja az ^{IV}Al-kötőhelyhez, valamint fotodegradációja UV-fény hatására

6.1.10. Következtetések a kétrétegű agyagásványok fotokémiai viselkedésére vonatkozóan

A természetes, agyagásvány alapú fotokatalizátorok felületi tulajdonságait a hibahelyek mennyisége, azok sav-bázis jellege, valamint a fotokémiai aktivitása határozza meg. A kereskedelmi halloysit (**SHNT**); mint ellenőrzött szerkezeti, morfológiai és porozitási tulajdonságokkal rendelkező termék, alkalmas arra, hogy a hőkezeléssel kialakított hibahelyek felületre gyakorolt hatásait tanulmányozhassuk. A természetes lelőhelyről származó szennyezés-mentes bányaminták (**HNT1**, **HNT2**) vizsgálata a morfológia/porozitás hatását segítenek megérteni.

A nyers bányaminták (**HNT1**, **HNT2**) és az **SHNT** minta eredményeinek összehasonlítása során szembetűnő a fajlagos felület nagyságának jelentősége. A nagyobb fotokémiai aktivitás a közel kétszer akkor fajlagos felületnek volt köszönhető, bár ez a párhuzam önmagában még nem elégséges a fotokémiai aktivitás okainak magyarázatához.

A hibahelyek felületi mennyisége és sav/bázis karaktere alapvetően befolyásolja a fotokémiai aktivitást. Bár hibahelyek nemcsak a felületen, hanem a szerkezetben is kialakulnak, a csökkent koordinációjú Al-hibahelyek korrelálthatók a fotokatalitikus hatékonysággal. Érdekes, hogy még a nagymértékű dehidroxilációnak kitett minta (pl. **SHNT-480-105**, OH-csoport veszteség 83%) is a kezeletlen mintáénál nagyobb fotokémiai aktivitást mutat.

A **HNT1**, **HNT2**, valamint az **SHNT** és hőkezelt változatainak oxálsav bontására oxikus és anoxikus közegben meghatározott bontási határfoka, továbbá a kumarin tesztek alapján nagy valószínűséggel a klasszikus félvezető-fotokatalitikus folyamat nem feltételezhető. Inkább a tesztvegyületként alkalmazott oxálsav felületi komplexképző tulajdonsága játszhat szerepet a fotokatalitikus bontás során. Ugyanakkor a felületi hibahelyek, az Al-koordinációs szám-csökkentése és az Al-centrumok sav/bázis karaktere jelentősen befolyásolja a fotokémiai aktivitást.

6.2. Magas ásványos és szerkezeti vastartalommal rendelkező kaolin exfoliálhatóságának vizsgálata

A 6.1. fejezetben láthattuk, hogy a nagy fajlagos felület jelentősen növeli az agyagásvány fotokémiai aktivitását. A fajlagos felület, és ezzel párhuzamosan a fotokémiai aktivitás növeléséhez szükséges reakciófelület növelésére széles körben alkalmazott módszer az exfoliáció (*a TO réteggkomplexumok individuális TO rétegekre való bontása*) (lásd 2.8.3. fejezet). Az exfoliációt (*mint reakció felület növelő eljárást*) magas ásványos és szerkezeti vastartalmú kaolinnal kíséreltük meg (lásd 2.11. fejezet). Az ásványos vastartalom jelenléte annak meglévő fotokémiai aktivitása miatt lehet kedvező. A preparációt az 5.1.2. fejezetben leírt, négylépéses csereinterkalációs eljárással végeztem el. A preparáció részleteit szakdolgozatom [199] és a diplomadolgozatom [200] tartalmazza.

6.2.1. A csereinterkalációs folyamat nyomon követése és az exfoliálhatóság tapasztalatai

Az exfoliációhoz szükséges interkalációs lépések hatékonyságának nyomon követése porröntgen-diffrakcióval történt. Az interkalálószerrek réteggközi beépülését a kaolinitre jellemző beesési szögnél kisebb reflexiók megjelenése jelzi. Ez a Bragg-egyenlet alapján többnyire a réteggközi távolság (*d001 reflexió*) megnövekedését jelenti. Az interkaláció és exfoliáció hatékonyságát a 12. táblázat tartalmazza.

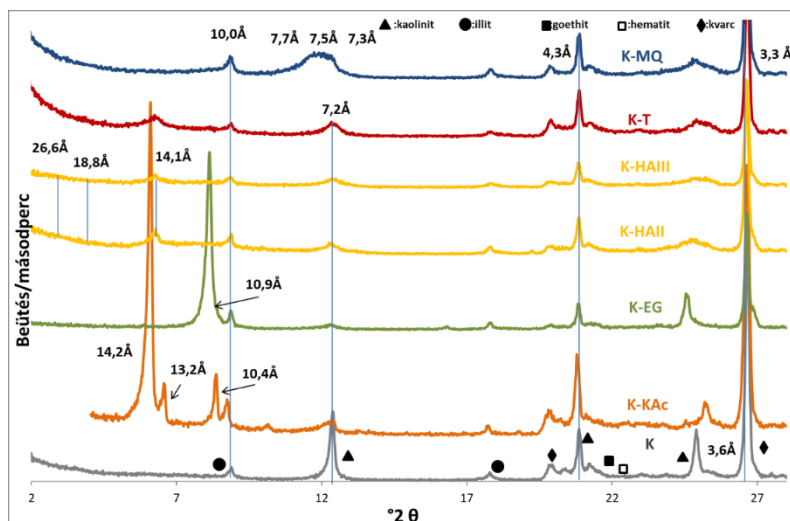
A kezeletlen mintát 7,2 Å bázislap távolság jellemzi (8. ábra, K diffraktogram), amely a d(001) reflexióból számolható. Ezen felül a diffraktogramokban az illitre jellemző 10,0 Å bázislap távolság, valamint a kvarc és a kaolinit egyéb reflexiói jelennek meg (8. ábra). [201–205] A csereinterkalációs folyamat előrehaladtával a 7,2 Å reflexió sáv intenzitása lecsökken és ennél nagyobb bázislap távolságok jelennek meg. Az illit, goethit, hematit és a kvarc az interkalációs folyamatban nem vesznek részt, így jellemző reflexióik intenzitása állandó marad.

Az egyes csereinterkalációs lépések megfelelő hatékonysággal mentek végbe, amelyekre az előző lépések jellemző reflexiójának intenzitáscsökkenéséből, illetve az új reflexió csúcs megjelenéséből lehet következtetni. A kálium-acetáttal történő kezelés hatására két reflexió jelent meg. A d(001)=13,2 Å a részben dehidratált, míg a d(001)=14,2 Å csúcs a hidratált kálium-acetát réteggközi beépülését, vagyis a kaolinit – kálium-acetát interkalációs komplexek (30. ábra, K-KAc diffraktogram) kialakulását jelzi. [206] Mivel a hidratációs víz stabilizálja

az interkalációs komplexet, 110 °C-os hőkezeléssel csökkenteni szükséges a komplex-stabilitást, az etilén-glikolos (EG) kezelés előtt³. Az EG megfelelő hatékonysággal (97%) cserélte le a KAc-ot, a komplexre jellemző reflexió 10,9 Å bázislap távolságnál jelent meg (**30. ábra, K-EG** diffraktogram). A hexil-aminnal történő interkalálás hatására két reflexió megjelentésére számítottunk⁴, azonban a 26,6 Å és a 18,8 Å bázislap távolságok közötti reflexiók és az előző lépés reflexiójának hiányából arra következtettünk, hogy az exfoliáció már a kezelés hatására végbement (**30. ábra, K-HAII és K-HAIII** diffraktogramok). Ez az exfoliáció úgy értelmezhető, hogy a rétegek közötti térben 1-2 molekula-rétegnél lényegesen több HA van jelen és így TO/HA és OT/HA közötti kölcsönhatások jönnek létre. A megfelelő hatékonyság elérése érdekében korábbi tapasztalataink alapján legalább kétszer kell ismételni a HA-interkalációs lépést. Ezzel szemben a második kezelés (**30. ábra, K-HAII** diffraktogram) 57%, a harmadik (**30. ábra, K-HAIII** diffraktogram) 41%-os hatásfokot eredményezett. Az alacsony exfoliációs hatásfok feltételezett oka az, hogy a rétegek közé ékelődött nanoméretű vastartalmú szennyeződések egyelőre még nem vizsgált módon, stabil vegyületet képezhetnek, amely meggátolja az individuális TO rétegek kialakulását. Toluollal történő exfoliációt (**30. ábra, K-T** diffraktogram) követően 7,2 Å-nél, felülettisztítást (**30. ábra, Knano** diffraktogram) követően 7,3 Å – 7,7 Å bázislap távolság között jelent meg egy nagy félérték szélességű reflexió. Ez a kaolinit rétegek exfoliációt követő visszarendeződésére utal. Az exfoliált TO rétegek dipólus jellege a stabilitást csökkenti és visszarendeződés következik be. (lásd még: **12. táblázat**, exfoliációs hatásfok)

³ A hidratált kálium-acetát hidrogén – kötésen keresztül erősen kötődik az interlamelláris térben, lecserélését jelentősen elősegíti, ha dehidratált formává alakítjuk át, ezért az EG-os kezelést megelőzően hőkezeléssel csökkentjük a K-KAc komplex stabilitását. Erről a lépésről nem készült diffraktogram. [58,206]

⁴ A szakirodalom alapján 26,6 Å környékén megjelenő reflexió várható [56], de a kutatócsoport korábbi tapasztalatai alapján 26,6 - 18,8 Å között két reflexió jelenik meg, mivel a hexil-amin különböző rétegvastagságon és formában képes a rétegek közé interkalálódni.



30. ábra Kezeletlen kaolinit interkalációs lépéseinek diffraktogramjai

12. táblázat Szerkezeti és ásványos vastartalommal rendelkező kaolinit interkalációs és exfoliációs hatékonysága

Minta	Interkaláció hatásfoka (%)	Exfoliált kaolinit aránya (%)
K-KAc	97	-
K-EG	97	-
K-HAII	-	57
K-HAIII	-	41
K-T	-	64
Knano	-	23

A csereinterkalációs és exfoliációs folyamat porozitásra és a fajlagos felületre gyakorolt hatását N₂ adszorpciós vizsgálatokkal követtem nyomon. A porozitási adatok az XRD vizsgálatok eredményeivel korrelálnak. Az átlagos pórusátmérő, valamint a mezo- és makropórus térfogat kismértékben növekedett ugyan, de a BET felület változatlan maradt, illetve a visszarendeződés hatására lecsökkent. (13. táblázat).

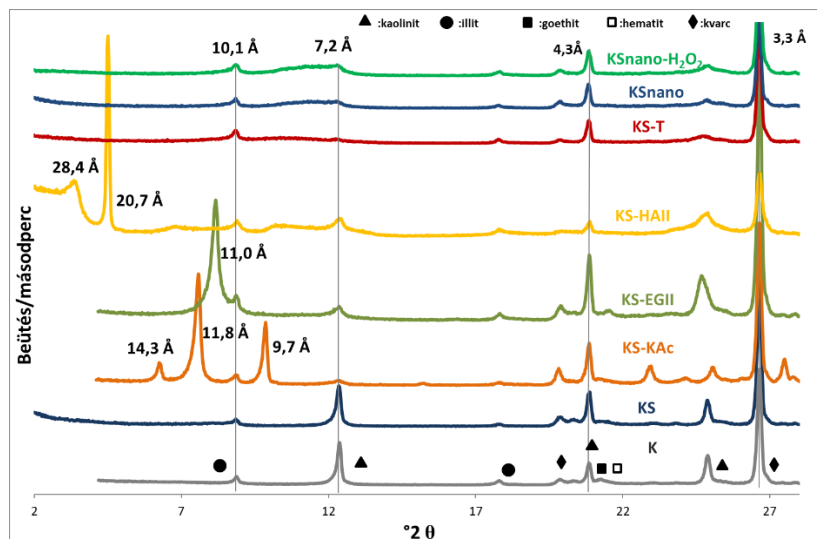
13. táblázat Nanostruktúra kialakítás hatása a porozitásra

Minta	SSA-F _{BET} (m ² /g)	SSA-F _{BJH} (m ² /g)	F _{mikro} (cm ² /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{1,7-300} (cm ³ /g)	D _{átlag} (nm)
K	16,9	15,5	2,1	0,0009	0,0556	11,6
Knano	16,5	18,0	n.a.	n.a.	0,0608	12,2
KS	14,3	14,0	1,5	0,0006	0,0555	15,8
KSnano	8,3	9,6	n.a.	n.a.	0,0374	14,5
KSnano-H ₂ O ₂	8,1	8,9	1,1	0,0005	0,0335	14,5

6.2.2. Előzetesen savazott kaolinit minta exfoliálhatóságának vizsgálata

Abból a feltételezésből kiindulva, hogy az ásványos vasszennyezés a **K-HA** komplexet stabilizálja, a preparációs folyamatot úgy is elvégeztem, hogy a goethit és a hematit szennyezéseket sósavval eltávolítottam kaolinit szemcsék felületéről. Ennek érdekében a csereinterkalációs folyamat előtt 3 órán keresztül 11 M HCl oldatban kezeltem a mintát. (lásd **Melléklet, 10.3. fejezet, 76. ábra**)

A por-röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján az egyes interkalációs lépések ebben az esetben is megfelelő hatékonysággal végbementek (**11. táblázat**), az eredeti, 7,2 Å (**9. ábra, KS** diffraktogram) bázislap távolságot a kálium-acetát 11,8 Å és 14,3 Å értékre növelte (**9. ábra, KS-KAc** diffraktogram). A diffraktogramon 9,7 Å bázislap távolságnál megjelenő reflexió a szakirodalom alapján utalhat a rétegek közötti KAc, valamint a kristályos KAc jelenlétére is; a szakirodalom erre vonatkozóan különböző modelleket állított fel. [154,206] A KAc lecserélődését a 11,0 Å megjelenése jelzi (**9. ábra, KS-EGII** diffraktogram). Érdekesség az ásványos vastartalommal rendelkező mintához képest a hexil-amin rétegek közötti kötődésére jellemző reflexió megjelenése 20,7 Å és 28,4 Å-nél (**9. ábra, KS-HAII** diffraktogram), mely bizonyítja, hogy a hematit és goethit jelenléte hatással van az exfoliációra.



31. ábra Előzetesen savazott kaolinit interkalációs lépéseinek diffraktogramjai

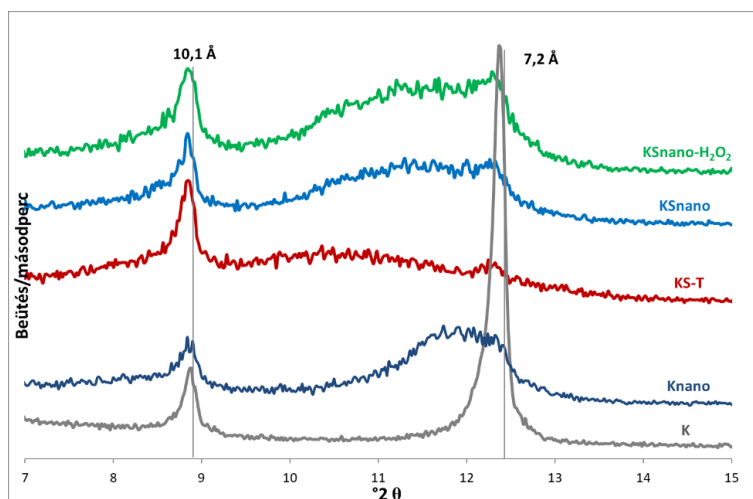
Toluolos kezelés hatására (**31. ábra, KS-T** diffraktogram) az exfoliáció 48% -os hatásfokkal ment végbe. Ugyanakkor 8,3 Å-nél megjelent egy kis intenzitású reflexió, amely alapvonal eltolódásként is értelmezhető. Ezt figyelembe véve a hatékonyság 92%-nak adódik (lásd **14. táblázat**)

14. táblázat

Előzetesen savazott kaolinit interkalációs és exfoliációs hatékonysága kezeletlen kaolinit esetén

Minta	Interkaláció hatásfoka (%)	Exfoliált kaolinit aránya (%)
KS-KAc	97	-
KS-EG	90	-
KS-HAII	82	-
KS-T	-	48 (92)
KSnano-H ₂ O ₂	-	26

A felülettisztítás (31. ábra, KSnano diffraktogram) és a hidrogén-peroxidos kezelés (31. ábra, KSnano-H₂O₂ diffraktogram) hatására azonban az előző mintánál is tapasztalt visszarendeződés végbemegy, a folyamat végére mindössze 26% az exfoliált kaolinit aránya. (lásd 32. ábra vonatkozó adatait.)



32. ábra A kezeletlen és a savazott minta visszarendeződése

A porozitási adatok alapján azonban meglepő, hogy a várt növekedéssel ellentétben a fajlagos felület közel felére csökkent az ásványos vasszennyezők eltávolításának hatására, amely arra enged következtetni, hogy nem csak az ásványos vas jelenléte befolyásolja az exfoliációt, hanem a strukturális vas jelenlétének is jelentős szerepe lehet abból adódóan, hogy a szerkezeti vas, mint kristályszenyező kimerevíti a TO síkot és megakadályozza annak feltekeredését. Következésképpen a kvázi „book-type” morfológiát eredményező visszarendeződés nagyobb valószínűséggel megy végbe (lásd 14. táblázat, KSnano, KSnano-H₂O₂ minták).

6.2.3. A vassal szennyezett kaolin fotokémiai aktivitás változása az exfoliáció hatására

A 5.2.1. fejezetben leírtak szerint az exfoliált és a savazást követően exfoliált kaolinit minták fotokémiai aktivitását a 15. táblázatban foglaltam össze, feltüntetve a standard fotokatalitátorként használatos Degussa P25 TiO₂ és a kezeletlen K, illetve savazott KS adatait is. Az adszorpció mértéke egyik minta esetében sem volt jelentős, 1-3% között változott. Az ásványos vastartalommal rendelkező minta esetében 26%-os bontási hatékonyságot értünk el 4 órás bevilágítást követően. Az exfoliációs eljárás nem növelte a fotokémiai aktivitást, 23%-os hatékonyság érhető el (15. táblázat, Knano minta).

Azonban igen figyelemre méltó, hogy a savas kezelés hatására több mint kétszeresére (58%) növekedett a bontási hatékonyság (15. táblázat, KS minta). Bár ez az érték lényegesen elmarad a referenciaként használt Degussa P25 TiO₂ fotokatalizátorra kapott hatásfoktól (91%), de figyelembe véve a vizsgált kaolin természetes, olcsó és könnyen hozzáférhető természetét, az eredmény figyelemre méltó.

Érdekesség, hogy az előzetesen savazott mintából előállított nanoanyag felülettisztítást követően csak 12%-os katalitikus aktivitást mutatott (15. táblázat, KSnano minta), míg hidrogén-peroxidos felületkezelést követően egyáltalán nem tudtunk mérni fotokémiai aktivitást (15. táblázat, KSnano-H₂O₂ minta). Ez a jelenség arra utal, hogy a felület nagyságán túl más tényezők, így pl. a Fe(II)/Fe(III)-tartalom is szerepet játszhat. A Fe(II)/Fe(III) redox folyamatot a hidrogén-peroxid lezárja, ezzel megszüntetve a katalitikus aktivitást is.

15. táblázat Fotokémiai aktivitás

Minta	Adszorpció (%)	Katalitikus aktivitás (%)
Degussa P25 TiO ₂	6	91
K	1	26
Knano	3	23
KS	2	58
KSnano	0	12
KSnano-H ₂ O ₂	0	0

6.2.4. Exfoliációs eljárás tapasztalatai, különös tekintettel a fotokatalizátorként való alkalmazhatóságra

Bár az exfoliációs eljárástól azt várnánk, hogy a reakciófelület növelhető, a kísérleti eredmények ezt a feltételezést cáfolják. Az ásványos vasszennyezők (goethit, hematit) a **K-HA** komplex exfoliálhatóságát akadályozzák, feltételezés szerint a HA és a vastartalmú ásványok között kialakult vegyületképződés miatt. Bár a savazás, vagyis az ásványos vasszennyezők felületről történő eltávolítása jelentősen növeli a fotokémiai aktivitást (v.ö. **15. táblázat**, **K** és **KS** katalitikus aktivitása), ugyanakkor a savazott kaolin exfoliációjával nyert **KS_{nano}** esetben nem mérhető fotokémiai aktivitás. Ez a jelenség a BET felület jelentős csökkenésével és a porozitás adatokkal egyelőre nem magyarázható.

Feltételezhetően a strukturális vas jelenlétéből adódó merev, lapszerű TO struktúra megakadályozza a TO rétegek felcsavarodását és nagymértékben segíti a visszarendeződést, az eredeti, „book type” morfológiához közeli állapotba.

Jelenleg az irodalom alapján nem ismeretes olyan gazdaságos megoldás a reakciófelület növelésére és a szerkezet visszarendeződésének elkerülésére, amellyel olcsó, természetes alapú, nagy hatékonyságú kaolin alapú fotokatalizátor előállítható lenne. Ugyanakkor a katalizátor tömegnövelésével a reakciófelület növelése bizonyos határok között ellensúlyozható.

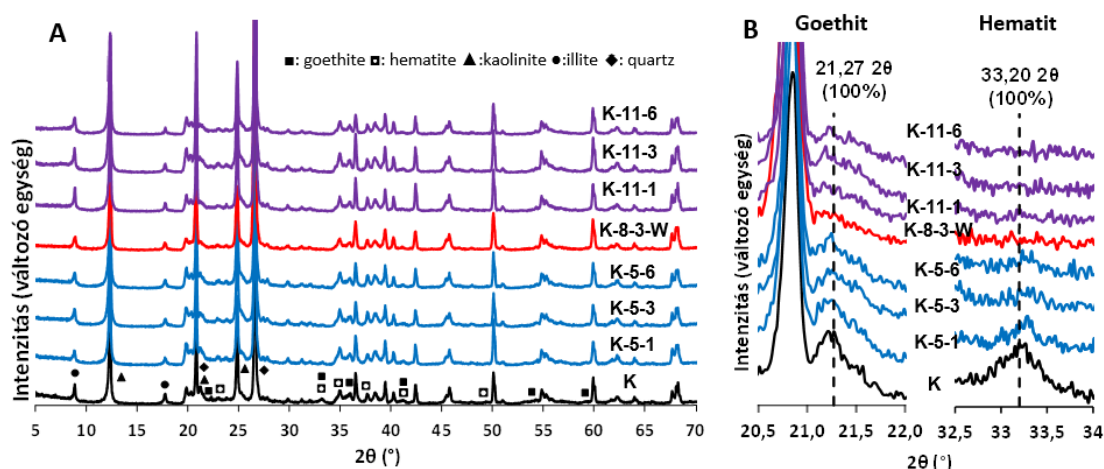
6.3. Az ásványos és a szerkezeti vas hatása a kaolinok fotokémiai aktivitására

A fotokémiai aktivitással rendelkező szennyezéseket tartalmazó kaolinok természetes fotokatalizátorokként foghatók fel. Alapvetően az a kérdés, hogy a szerkezeti, és/vagy az ásványos szennyezések hogyan befolyásolják az aluminoszilikát váz katalitikus aktivitását. A **6.2. fejezet** alapján exfoliációval a fajlagos felület nem növelhető, mivel a szerkezeti és a nyomokban mindig jelenlévő ásványos vas jelenléte az individuális TO rétegek kialakulását megakadályozza. Az alacsony fajlagos felület bizonyos esetekben (pl. levegőszennyezők eltávolítása) a katalizátor ágy növelésével ellensúlyozható. Ugyanakkor a reakciófelület biztosítása mellett a szennyezők felületi tulajdonságokra gyakorolt hatását, valamint a szennyezők optimális felületi koncentrációját is szükséges megvizsgálni.

A szerkezeti és ásványos vasszennyezéseket tartalmazó kaolint különböző töménységű és különböző ideig tartó sósavas kezelésnek tettük ki (a folyamat leírását az **5.1.3 fejezet** tartalmazza).

6.3.1. Savazás hatása a kristályszerkezetre: XRD

A **33. A ábrán** a kezeletlen (**K** diffraktogram) és a savazott minták por-röntgendiffrakciós görbéi láthatók. A legfontosabb ásványos szennyezőket külön jelöltem. A diffraktogramok alapján a savazás hatására nem történt jelentős szerkezeti változás, a reflexiók maximuma nem tolódott el, illetve kiszélesedés sem tapasztalható. A tömény, 6 órán keresztül folytatott savazás sem roncsolta a szilikát vázat (**33. A ábra, K-11-6 jelű reflexió**).



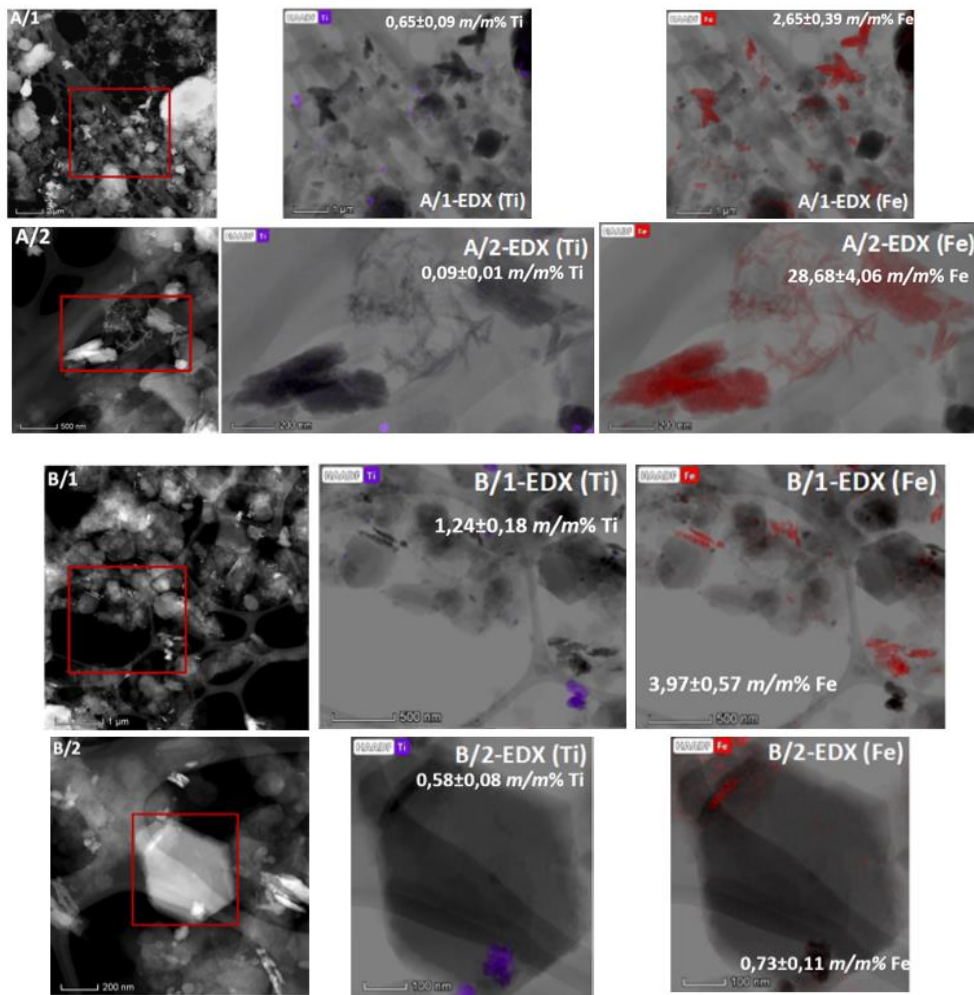
33. ábra Savazás hatása a kaolinit szerkezetére

Az **33. B ábra** a vastartalmú szennyezők jelenlétére utaló, nagy intenzitású reflexiókat jelöli. Jól láthatóan a savazás hatására a goethit és a hematit mennyisége csökken. Tömény sósavazás hatására már rövid idő alatt is szinte teljesen lecsökken a reflexiók intenzitása (**33. B ábra, K-11-1** reflexió). 5 M, illetve 8 M sósavas kezelés hatására kis mennyiségű goethit maradt a felületen, a kezelési időtől függetlenül (**33. B ábra, K-5-6, K-8-3-W** reflexiók). Ezzel szemben ICP analízis alapján a **K-5-6** és **K-11-6** minták közötti vas-koncentráció különbség 1,5-1,8%(m/m) között változott, a sav-koncentráció függvényében. A hematit mennyisége már 1 órás 5 M sósavas kezelést követően is jelentősen lecsökkent (**33. B ábra, K-5-1** reflexió).

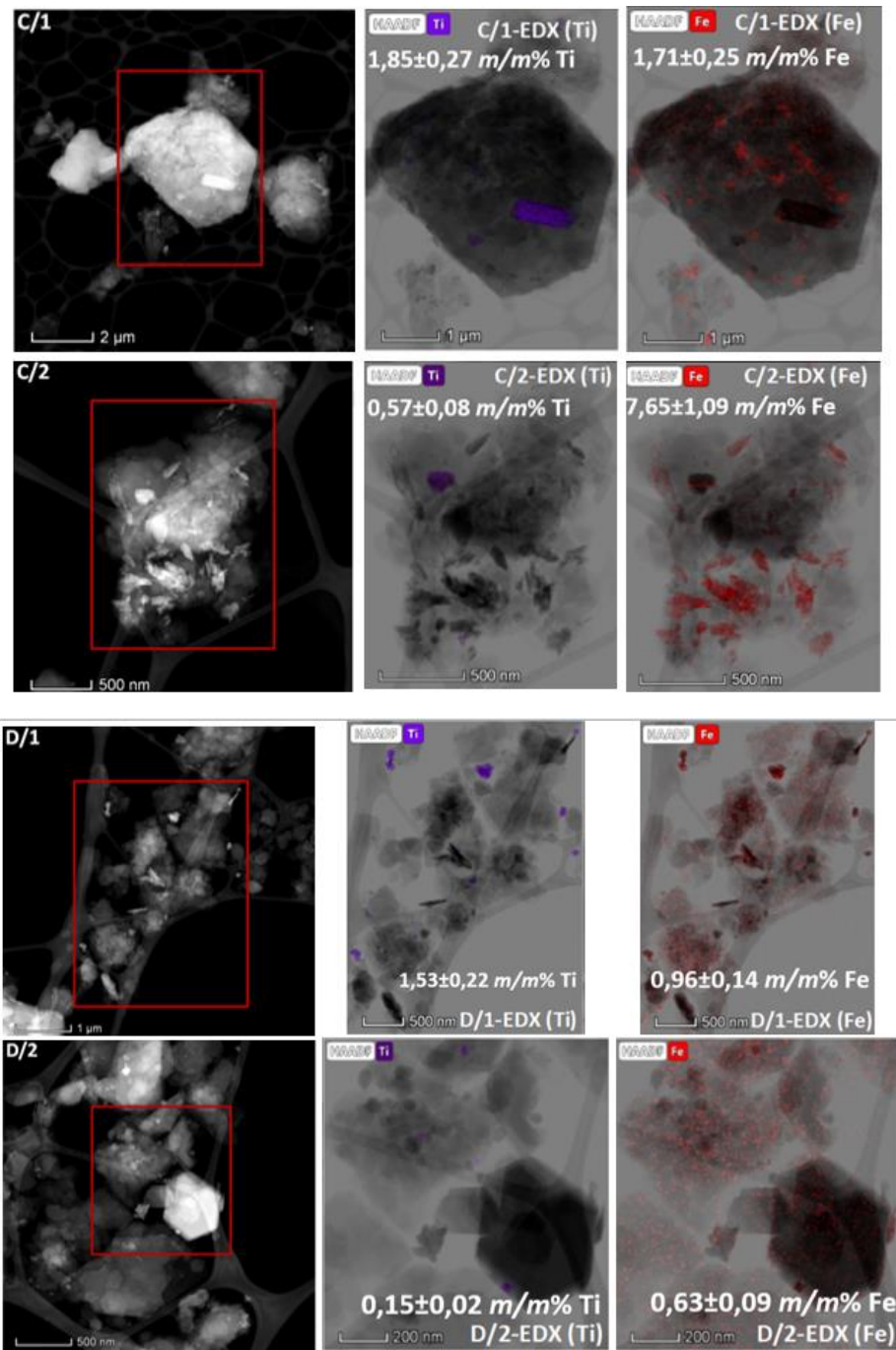
ICP analízissel történt a minta teljes, illetve felületi vastartalmának meghatározása, amely alapján a kezeletlen minta $5,05 \pm 0,02\%$ (m/m) oldható (11 M HCl) és $0,50 \pm 0,02\%$ (m/m) szerkezeti vasat tartalmaz, Fe_2O_3 formában kifejezve. A **K-11-6** minta szerkezeti vastartalma az erőteljesebb felületi roncsolást okozó 20% H_2SO_4 kezelést követően sem csökkent. A kioldódott Al^{3+} ion mennyisége $0,103 \pm 0,003\%$ (m/m) volt a savkoncentrációtól és a kezelési időtől függetlenül. Az eredmény alapján a széleken lévő Al^{3+} -kationokat Fe^{3+} -kationok cserélhetik le, melyek goethit-típusú, vas-oxihidroxid fázist alakíthatnak ki a töret-felületen.

6.3.2. Savazás hatása az elemeloszlásra: TEM, EDX vizsgálatok

A TEM és EDX vizsgálatok alapján a vas-oxidok mellett a titán-dioxid is jelen van (lásd **6. táblázat**). A kezeletlen mintában (**34. ábra, K**) lilával jelölve a TiO_2 , pirossal jelölve a jól kristályosodott vas-szennyezők láthatók. A 3 órán keresztül végzett 5 M HCl savazás (**34. ábra, K-5-3**) sziget-szerűen elhelyezkedő szálak szerkezetű, ~500 nm hosszú goethitet hagyott a felületen. **K-8-3-W** minta esetében 500 nm-nél kisebb szemcsékből álló agglomerátumok láthatók. Ezzel szemben a cc. HCl alkalmazása 6 órán keresztül (**34. ábra, K-11-6**) eltávolította a kristályos szerkezetű goethitet, egyenletes eloszlású, amorf vasszennyezést hagyva a felületen. Ez az oldódást következtében kialakuló vasvegyületek jelenlétére utalhat; bár a Cl kimutatási határ alatt volt az EDX felvételek alapján, így $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jelenlétére is elképzelhető. A TiO_2 mennyisége a savazás során végig ~1% körüli érték maradt. Jelenléte fotokémiai szempontból nem elhanyagolható, így a mintára három komponensű rendszerként (kaolinit- Fe_2O_3 - TiO_2) kell tekinteni. Mivel a TiO_2 mennyiségét a savazás nem befolyásolta, a fotokémiai aktivitásban tapasztalt változás a kaolinithez és a vas-szennyezőhöz köthető.



34. ábra TEM felvételek és EDX mérések alapján a Fe és a Ti elemeloszlása a K (A), valamint a K-5-3 (B) minták esetében



34. ábra folytatása

TEM felvételek és EDX mérések alapján a Fe és a Ti elemeloszlása K-8-3-W (C), valamint a K-11-6 (D) minták esetében

6.3.3. Porozitás és fajlagos felület változása a savazás hatására

A savazás hatására nem történt jelentős változás a porozításban, illetve a fajlagos felületben. A **16. táblázat** alapján a fajlagos felület még kis mértékben csökkent is a kezelés során (**K**: 16,9 m²/g; **K-11-6**: 14,1 m²/g). A mezo- és makropórusok térfogata szinte változatlan maradt, egyedül az átlagos pórusátmérő növekedett kis mértékben. Referenciaként a Degussa P25 TiO₂ katalizátor adatait is feltüntettem: fajlagos felülete, mezo- és makropórus térfogata is jelentősen nagyobb, mint a kaolin mintáké (**16. táblázat, TiO₂** minta). Az adatok alapján a fotokémiai aktivitás változását – a halloysithoz hasonlóan – nem a fajlagos felület változása okozza.

16. táblázat Porozítási adatok változása a savazás hatására

Minta	F _{BET} (m ² /g)	F _{BJH} (m ² /g)	F _{mikro} (m ² /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	V _{mezo+makro} (cm ³ /g)	D _{átlag} (nm)
K	16,9	15,5	2,1	0,0009	0,0556	11,6
K-5-1	16,0	15,0	3,0	0,0013	0,0553	14,9
K-5-3	17,3	15,7	3,1	0,0013	0,0586	14,9
K-5-6	14,1	15,3	0,8	0,0002	0,0567	14,9
K-5-1-W	15,5	13,9	2,1	0,0009	0,0548	15,8
K-5-3-W	14,7	13,0	2,7	0,0012	0,0530	16,3
K-5-6-W	14,0	14,0	1,8	0,0007	0,0532	15,7
K-8-3-W	15,3	14,0	2,1	0,0010	0,0550	15,7
K-11-1	14,4	14,0	1,7	0,0007	0,0556	15,8
K-11-3	14,3	14,0	1,5	0,0006	0,0555	15,8
K-11-6	14,1	14,4	1,2	0,0004	0,0504	14,0
TiO₂	45,0	48,0	2,0	0,0005	0,1779	14,8

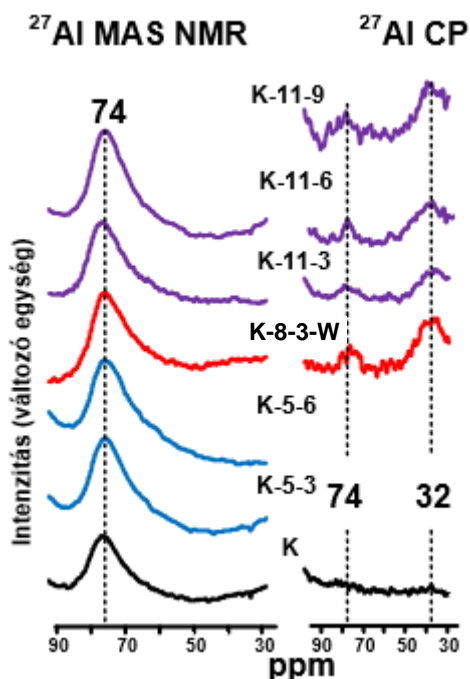
6.3.4. Savazás hatása az Al-koordinációs szám változására: ^{27}Al MAS NMR vizsgálat

Irodalmi adatok alapján a különböző koordinációjú Al centrumok az alábbi kémiai eltolódás értékeknél jelennek meg:

- $^{\text{IV}}\text{Al}$: 50-90 ppm
- $^{\text{V}}\text{Al}$: 20-35 ppm
- $^{\text{VI}}\text{Al}$: 4-7 ppm [21,147,207–209]

A hibahelymentes szerkezetre az $^{\text{VI}}\text{Al}$ koordináció jellemző, mely a **35. ábrán** annak jelentős intenzitása miatt nem került bemutatásra. A 74 ppm maximumnál megjelenő aszimmetrikus görbe a $^{\text{IV}}\text{Al}$ környezet jelenlétére utal. Az aszimmetria a kémiai környezet változatosságára utal. Ennek intenzitását és a sáv alakját sem a savazás koncentrációja, sem annak ideje nem befolyásolta. Az eredmény nem meglepő, mivel a kezeletlen mintában is jelen van az $^{\text{IV}}\text{Al}$ koordináció (**35. ábra, K** minta) és az eddigi eredmények alapján, a savazás nem okoz szerkezeti változást, bár felületi változást igen.

A felületi Al-hibahelyek kialakulását ^{27}Al CP MAS NMR spektroszkópiával követtük nyomon (**35. ábra**). Savazás hatására megjelent az $^{\text{IV}}\text{Al}$, valamint a $^{\text{V}}\text{Al}$ koordináció, mely igazolja a savas kezelés hibahely-kialakító (szerkezet-módosító) hatását. Intenzitásuk a koncentráció és a kezelési idő növekedésével párhuzamosan növekedett. Kivételt jelent ez alól a **K-8-3** minta (**35. ábra**), ebben az esetben a mért intenzitások jelentősebbek voltak. A felületen inkább $^{\text{V}}\text{Al}$ koordinációk jellemzőek. Mivel a felületen az elérhető Al mennyisége korlátozott, ezért a kialakított hibahelyek mennyisége is ezzel korrelál. A jelenség érthető, mivel az Al-koordináció további csökkenése töredezéshez és/vagy mullitosodáshoz vezetne. A ^{27}Al MAS NMR spektrumban tapasztalt kismértékű változások összhangban vannak az irodalmi adatokkal: a sósavazással szemben a szilikát váz inert marad. [208,210]



355. ábra Al-koordináció változása a savazás hatására

6.3.5. Hibahelyek sav/bázis karakterének vizsgálata

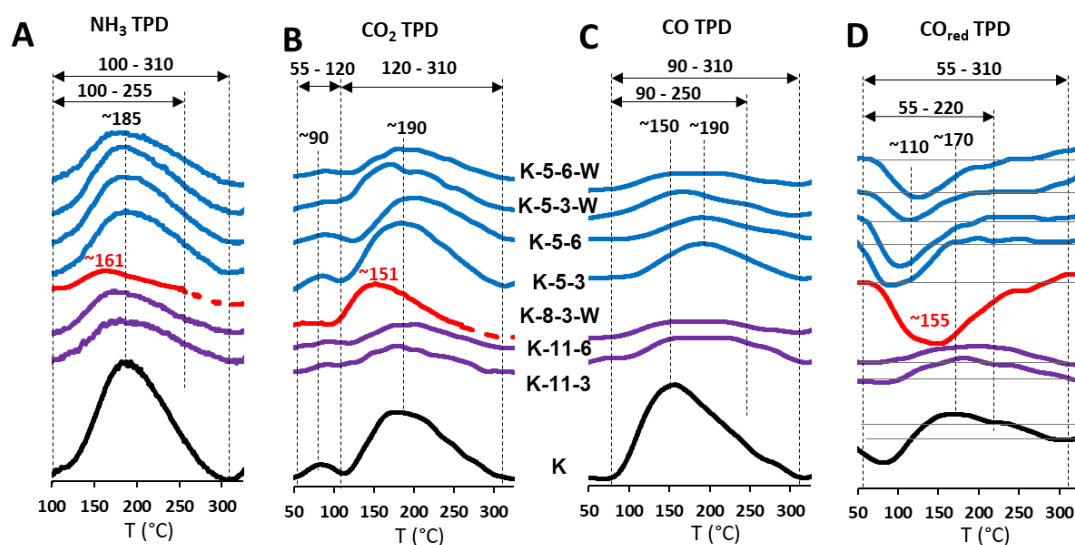
A felület sav/bázis karakterét TPD módszerrel jellemeztük. Az előkezelési hőmérséklet meghatározása hasonló módon történt, mint a halloysit minták esetében és ugyanazokkal a mérés technikai problémákkal szembesültünk az Eigen (H_3O^+) és/vagy Zundel (H_5O_2^+) víz jelenléte és a dehidroxiláció miatt (lásd **6.1.7. fejezet**). Ezért az előkezelési hőmérséklet megválasztása ez esetben is TG mérések alapján történt, 350 °C volt a megfelelő érték.

A kezeletlen kaolin TPD görbéje ebben az esetben sem összehasonlítható a savazott mintákéval a magas felületi OH-koncentráció miatt (**36. ábra, K**). A savazott minták esetében az ammónia deszorpcióját tekintve egy maximum jelenik meg ~185 °C környékén. A CO és a CO₂ deszorpciós görbék (**36. B és C ábrák**) értelmezése rendkívül nehéz az alacsony intenzitás és a nehezen meghatározható inflexiós pontok jelenléte miatt. Mind a bázikus, mind az amfoter kötőhelyek mennyisége azonos (~10 μmol/g) (**17. táblázat**, CO és CO₂ oszlopok), míg a savas kötőhelyekre ~20 μmol/g értéket mértünk (**36. A ábra**).

A CO TPD méréseket előzetesen H₂ áramban kezelt minták esetében is elvégeztük (**36. ábra D ábra**). A kezelés oka, hogy a H₂ a felületen lévő Fe³⁺/Fe²⁺ ionokat Fe⁰-vá redukálja, mely növeli a felülethez kötődő CO mennyiségét. A H₂ áramban kezelt minták CO TPD görbéi esetében

negatív csúcsokat regisztráltunk, mely H_2 fejlődésre utal.⁵ Az eredmény rendkívül meglepő, de Lónyi és munkatársai Pt-tartalmú zeolit rendszerek vizsgálata során kimutatta, hogy erősen savas felületi OH csoportok jelenléte H_2 fejlődés közben redukálni képes még a Pt-vegyületeket is. [211] Az eredmény igazolja az erősen savas kötőhelyek jelenlétét a felületen.

Kiemelendő a **K-8-3-W** minta eredménye, a többi savazott mintához képest alacsonyabb deszorpciós maximum volt mérhető, mely az alacsonyabb kötési energia jelenlétére utal. Szintén érdekes, hogy a savas és bázikus kötőhelyek mennyisége megegyező (**36. A ábra, K-8-3-W** görbe, **17. táblázat**).



36. ábra A kezeletlen (K) és a savazott minták TPD görbéi (előkezelési hőmérséklet: 350 °C)

⁵ A He vezetőképessége $0,151 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, a H_2 vezetőképessége $0,181 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Ez a különbség elegendő ahhoz, hogy a TPD mérések során alkalmazott TCD detektor egysúlya megváltozzon és H_2 keletkezés esetén negatív csúcsot mérjünk. Ezen felül a finom eloszlású fém vas vízgőzzel reagálva hidrogént és magnetitet képez.

17. táblázat K és a savazott minták TPD adatai

	T _{max} , (°C)	ΣNH ₃ (mmol/g)	T _{max} , (°C)	ΣCO (mmol/g)	T _{max} , (°C)	CO ₂ (mmol/g)	ΣCO ₂ (mmol/g)
K	185	0,026	159	0,026	86 és 181	0,001 és 0,009	0,010
K-5-3	187	0,015	191	0,009	88 és 183	0,001 és 0,009	0,010
K-5-6	184	0,016	197	0,006	87 és 200	<0,00 és 0,006	0,006
K-5-3-W	184	0,017	167	0,008	93 és 190	<0,00 és 0,004	0,004
K-5-6-W	181	0,014	187	0,004	88 és 172	<0,00 és 0,006	0,006
K-8-3-W	161	0,006	-	-	151	0,006	0,006
K-11-3	180	0,011	187	0,008	87 és 180	0,001 és 0,003	0,004
K-11-6	173	0,010	185	0,005	90 és 201	<0,00 és 0,003	0,003

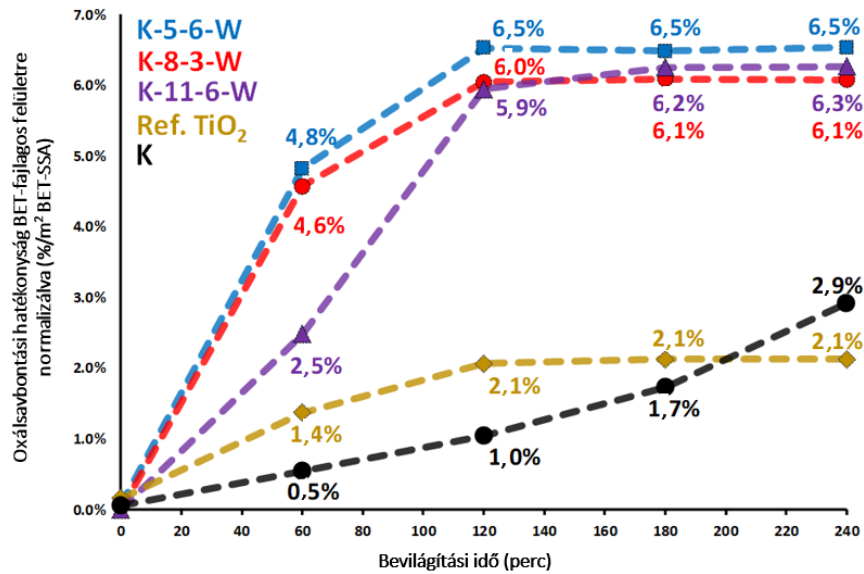
6.3.6. Fotokémiai aktivitás vizsgálata savazott minták esetén

A fotokémiai aktivitás tesztelése oxálsav bonthatóságának vizsgálatán keresztül történt, az **5.2.1. fejezetben** leírtak szerint. Mindegyik minta esetében legalább 3 párhuzamos mérés készült. Az eredményeket a **18. táblázat** foglalja össze. Látható, hogy bár mindegyik minta fotokémiai aktivitása javult a **K** mintához képest, a párhuzamos eredmények rendkívül nagy szórást mutatnak. Egyetlen kivétel ez alól a **K-8-3-W** minta, mely esetében 7 darab párhuzamos készült, az eredmény szórása pedig 2%-on belüli (**18. táblázat, K-8-3-W minta**).

18. táblázat Oxálsav bontási hatékonyság

Minta	η% (COOH) ₂	Átlag (%)	Szórás (%)
K	10-25	23	8
K-5-3	29-42	35	6
K-5-6	65-92	83	16
K-5-3-W	25-91	56	25
K-5-6-W	42-88	69	20
K-8-3-W	94-96	95	1
K-11-3	29-95	47	31
K-11-6	30-65	48	18

A fotokémia aktivitás kinetikáját (37. ábra) érdemes a fajlagos felület függvényében vizsgálni (16. táblázat). Látható, hogy mindhárom vizsgált minta (37. ábra, K-5-6-W, K-8-3-W, K-11-6-W) jobban teljesített, mint a kezeletlen minta (37. ábra, K). Meglepő, hogy a fajlagos felületet alapul véve már az első órában is jelentősen jobb fotokatalitikus aktivitást mutatnak a savazott minták, mint a Degussa P25 TiO₂ fotokatalizátor. Bár a legjobban teljesítő minta a K-5-6-W volt, az ismételhetőséget is figyelembe véve a K-8-3-W minta a legjobban teljesítő fotokatalizátor.



37. ábra Fajlagos felületre normalizált bontási hatékonyság a kezeletlen, a referenciaként alkalmazott Degussa P25 TiO₂ katalizátor, valamint a kiválasztott savazott minták esetében. Az analízis hibája $\pm 0,2\%$.

6.3.7. K-8-3-W minta fotokémiai aktivitásának növelése hőkezeléssel

Figyelembe véve a minta kiváló fotokémiai aktivitását és a fotodegradáció kis szórású ismételhetőségét, további vizsgálatokat végeztünk a mintával. ICP analízissel vizsgáltuk a savazás során kioldódó Fe- és Al-atomok mennyiségét (**19. táblázat**). A hét párhuzamos mintában a savazást követően a felületi Fe mennyisége 0,9-2,2 m/m% közötti volt. 20%-os H₂SO₄ savas kezelést követően az oldott vas mennyisége 2-3 m/m% körüli, míg az Al mennyisége ~0,1 m/m% körüli értéket vett fel. Az alacsony Al-koncentráció oka feltehetően az oktaéderes rétegben történő vashelyettesítés. [212]

19. táblázat Felületi és kioldott Fe-, valamint kioldott Al-atomok mennyisége ICP mérés alapján; valamint az oxálsav bontási hatékonyság

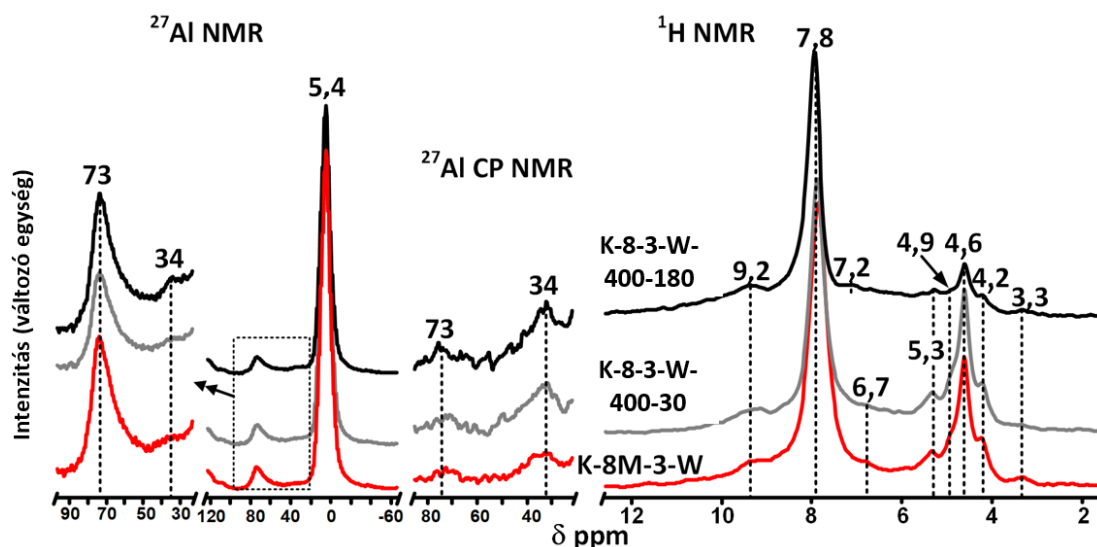
Mérés sorszáma	Kioldott Fe % (m/m)	Felületi Fe%, (m/m)		Kioldott Al, % (m/m)	η% (COOH) ₂
		Fe formában	Fe ₂ O ₃ formában		
1	3,49	0,97	4,99	0,105	93
2	2,80	1,66	4,00	0,103	93
3	2,29	2,17	3,28	0,108	95
4	2,68	1,78	3,83	0,099	96
5	2,97	1,50	4,24	0,103	94
6	2,50	1,96	3,57	0,100	96
7	2,90	1,56	4,14	0,101	96
átlag	2,80	1,66	4,01	0,103	95
σ	0,38	0,38	0,55	0,003	1

A fotokémiai aktivitás növekedésének két oka lehet. Egyrészt a csökkent koordinációjú Al-hibahelyek kialakulása, másrészt a vas-oxid/vas-oxihidroxid optimális mennyisége/morfológiája.

A **6.1. fejezet**ben már bemutattam, hogy a hőkezelés egy nagyon egyszerű módszer hibahelyek kialakítására. Ezért a **K-8-3-W** mintát 400 °C 30 perc, valamint 400 °C 180 perc hőkezelésnek tettem ki.

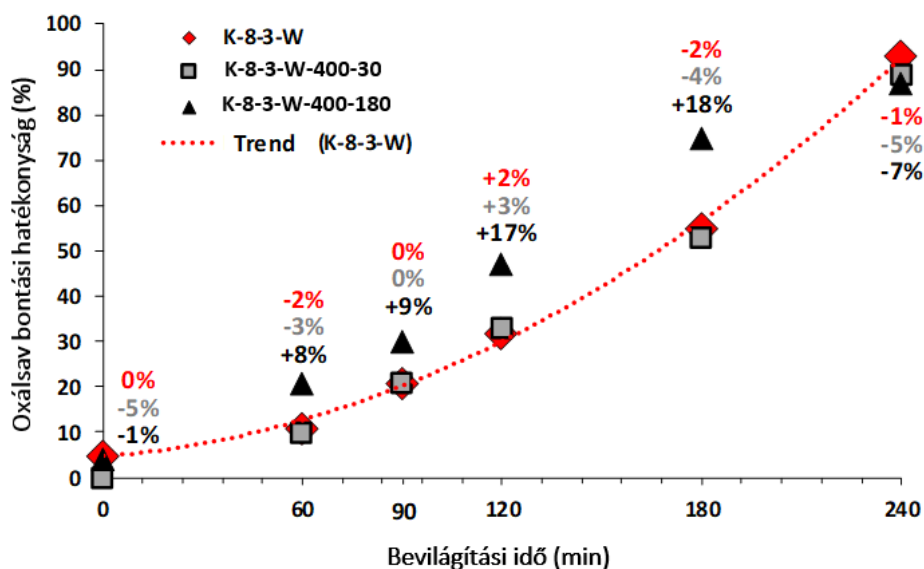
Az Al-koordinációs számban történő változások nyomon követése érdekében ²⁷Al MAS NMR, a felületi változások azonosítása érdekében ²⁷Al CP MAS NMR vizsgálatot végeztünk. (**38. ábra**)

A ^{IV}Al koordináció mellett a ^{V}Al koordináció is megjelenik, intenzitásuk a hőkezelés hatására csak kis mértékben növekszik. A felületen nagyobb mennyiségben van jelen az ^{V}Al -koordináció, amelynek mennyisége a hőkezelés után kismértékben növekszik. (38. ábra, ^{27}Al CP MAS NMR adatok) A 1H MAS NMR spektrumok erősen savas, valamint a savas kötőhelyek jelenlétét igazolják (38. ábra). A hőkezelés hatására egyedül a 400 °C-on 180 percig kezelt minta esetében történt változás, a 4,9 ppm, 4,6 ppm, 4,2 ppm kémiai eltolódások intenzitása lecsökkent (38. ábra, K-8-3-W-400-180 minta).



38. ábra Hőkezelés hatásának vizsgálata ^{27}Al MAS NMR, ^{27}Al CP MAS NMR, valamint 1H MAS NMR spektroszkópiával

A hőkezeléssel módosított minták fotokémiai aktivitását a K-8-3-W mintáéval hasonlítottam össze. A 400 °C-on 30 percig hőkezelt minta oxálsav bontási hatásfoka megegyezett a kiindulási, K-8-3-W mintáéval (39. ábra, K-8-3-W-400-30). Jelentős aktivitás-növekedést a 180 percen keresztül hőkezelt minta mutatott (39. ábra, K-8-3-W-400-180). Az eredmény meggyőzően bizonyítja a hibahelyek jelenlétének aktivitás-növelő szerepét.



39. ábra Oxálsav-bontási kinetika a K-8-3-W, valamint a hőkezelt változatainak esetén. Az analízis hibája $\pm 0,2\%$.

6.3.8. Ásványos és szerkezeti vastartalommal rendelkező kaolinit minta savazással történő felületmódosításából levonható következtetések

A magas ásványos és szerkezeti vastartalommal rendelkező kaolinit felületét savazással módosítottam a vastartalom mennyiségének optimalizálása, valamint a csökkent koordinációjú Al-hibahelyek kialakítása érdekében. Az XRD és a porozitási adatok alapján a sósavas kezelés szerkezeti változást nem okozott, de az Al-koordináció változtatása révén hibahelyeket alakított ki mind a minta belsejében, mind a felületen. Alapvetően az oxálsav bontási hatékonyságában erős szórást tapasztaltam a kezeletlen mintához képest és a hatásfok reprodukálhatósága csak egy vizsgálati mintára valósult meg.

A legjobban teljesítő minta a **K-8-3-W** volt, amely 4 órás bevilágítást követően, megbízható ismételtelhetőséggel 94-96% közötti degradációs hatékonyságot mutatott. A fotokémiai aktivitás további növelése érdekében a halloysit mintával kapcsolatos eredményeket (6.1. fejezet) használtuk fel. Hőkezeléssel változtatható az Al-koordináció, amely hibahelyek kialakulásához vezet. Ezt az ^{27}Al MAS NMR és ^{27}Al CP MAS NMR vizsgálatok alá is támasztották, az $^{\text{IV}}\text{Al}$ és $^{\text{V}}\text{Al}$ -koordinációk mennyisége 400 °C-os 180 perces hőkezelés hatására növekedett. A hibahelyek erősen savas karaktert mutatnak a ^1H MAS NMR adatok alapján. A hőkezelt minta fotokémiai aktivitása összességében javult a kiindulási mintához képest.

6.4. A TPD vizsgálatok hibái, magas vastartalommal rendelkező kaolinit példáján; a mintaelőkészítés hőmérsékletének megválasztása termikus analízis segítségével (TG/DTG, CRTA)

A savazással módosított, vastartalommal rendelkező kaolinit minták termikus viselkedésének azonosítása több szempontból is fontos. Egyrészt a belső felületi, valamint a külső OH-csoportok protonálódhatnak és kötési erősségük megváltozhat a savazással kialakított hibahelyek környezetében. A koordinált víz a felület módosítása nélkül is jelen lehet, elsősorban a töretfelületeken. [58] Másrészt az 1:1 típusú agyagásványokat gyakran alkalmazzák hibridek, kompozitok előállítására; akár reaktív vegyületek (pl. félvezető fém-oxidok hordozójaként), akár ko-katalizátorként. A hibridek, vagy kompozitok kialakítása során fontos ismerni az egyes hőmérséklet-tartományokban végbemenő termikus folyamatokat. A kompozit kialakításának hőmérsékletén ugyanis hibahelyek, esetleg más szerkezetváltozások is kialakulnak, javítva vagy rontva a katalitikus hatásfokot.

A TG/DTG, valamint CTRA analízist a kezeletlen (**K**), valamint a **K-5-6** és a **K-11-6** mintákra végeztem el. A **40. ábrán** látható, hogy mindegyik minta esetében három fő tartomány különíthető el:

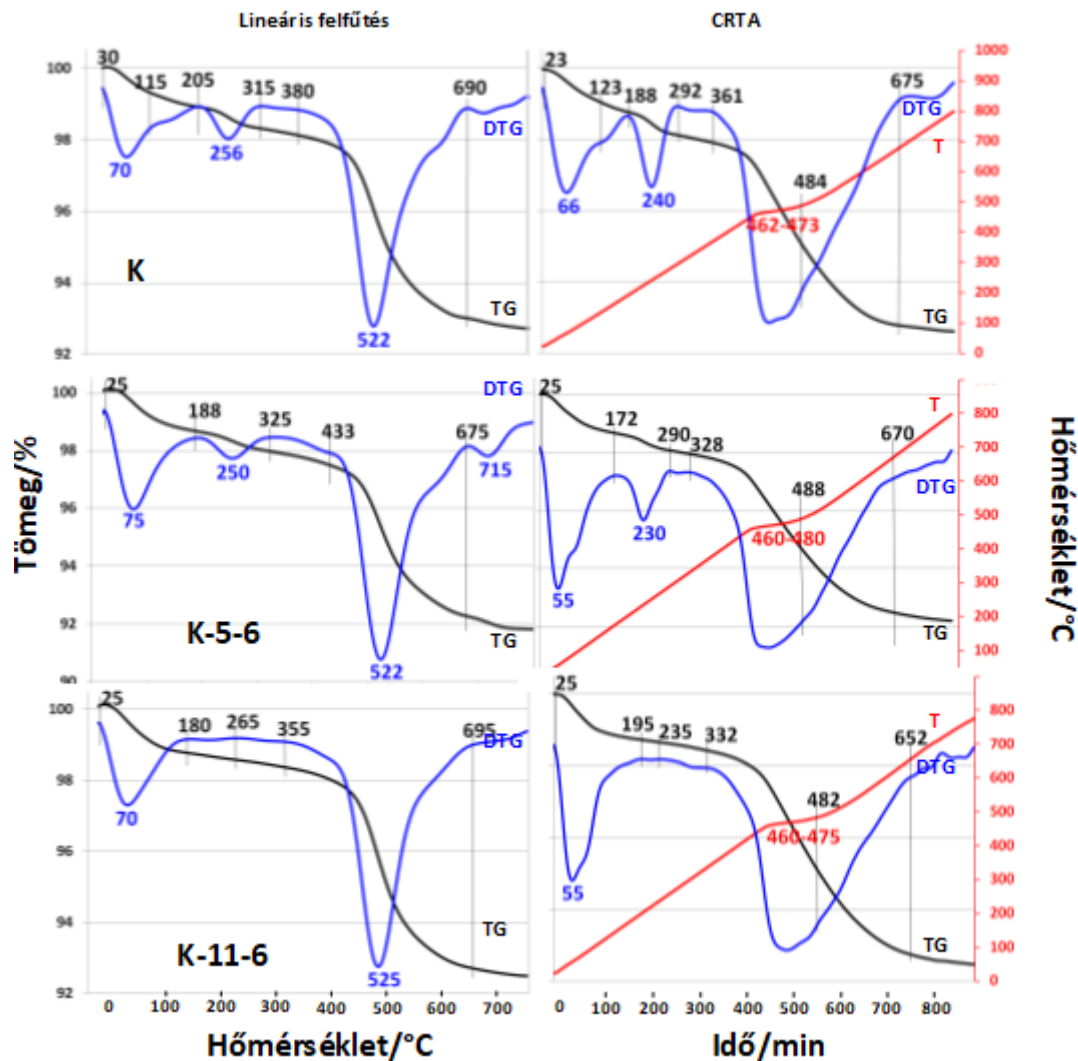
- 200 °C-ig az adszorbeált víz távozása,
- 200 – 350 °C között goethit dehidroxilációja, valamint a koordinált víz (-OH_2^+) felszabadulása,
- 350 – 600 °C között az erősen koordinált víz távozásával párhuzamosan végbemegy a kaolinit dehidroxilációja.

Az egyes hőmérsékleti tartományokhoz tartozó tömegveszteségeket a melléklet tartalmazza (**Melléklet, 10.4. fejezet, 25. táblázat**).

Az adszorbeált víz távozása két erősen átfedő folyamatban megy végbe. Ennek oka részben a diffúziós gátlás, valamint a kémiai környezet által meghatározott adszorpciós energia eloszlása.

A 200 – 350 °C közötti tartomány esetében csak a **K** és a **K-5-6** mintáknál jelent meg nagyobb bomlási lépcső, a **K-11-6** minta esetében a savazás már eltávolította a felületen lévő goethitet (lásd. **33. B ábra**).

Az erősen koordinált víz, valamint a kezdődő dehidroxiláció erősen átfed a ~ 350 – 450 °C tartományban, elsősorban a vizsgált két savazott minta esetében. A CRTA görbéken látható, hogy a dehidroxiláció két, szintén átlapoló lépésben megy végbe. Ennek oka a belső felületi és a külső OH-csoportok eltérő kötési energiája lehet az Al³⁺-központú oktaéderek, valamint a Fe³⁺ központú oktaéderek közelében.



40. ábra K és a savazott minták TG/DTG és CRTA görbéi

Korábbi tapasztalataink szerint a Zundel (H₃O₂⁺), valamint az Eigen (H₃O⁺) víz távozása erősen átfed a koordinált víz távozásával. [185,186] A dehidroxiláció pedig már 350 °C körül elindul. Ezért a 300 – 400 °C közötti tartomány rendkívül fontos a TPD mérések szempontjából, de látható, hogy a 350 °C előkezelési hőmérséklet választása (a halloysit-hoz hasonlóan) ebben az esetben is célravezető volt.

A kompozitok/hibridek előállítása általában a 250-400 °C tartományban történik. [213,214] Ez a dehidroxilációs tartomány kezdete, tehát az előállítás során szerkezeti hibahelyek is kialakulnak. Egyes fém-oxidok (pl. ZnO) beégetése során az eljárás magasabb hőmérsékletet igényel. [215] 500-700 °C tartomány esetén már szinte a teljes dehidroxiláció végbemegy, amely a szerkezet teljes átalakulását okozhatja. A **20. táblázatban** összefoglaltam a dehidroxilációs folyamatban távozó OH/víz mennyiségét. Az egyes tartományokat a **40. ábra** alapján jelöltem ki. Az egyes minták között jelentős különbség nem tapasztalható, a savazás nem befolyásolta az egyes folyamatok hőmérséklet tartományát.

20. táblázat Tömegvesztés (H₂O, mmol/100g minta) és a leszakadó OH-csoportok mennyisége (OH, mmol/100g minta)

	Linearis felfűtés			CRTA felfűtés		
	$\Delta T/^\circ\text{C}$	H ₂ O	OH	$\Delta T/^\circ\text{C}$	H ₂ O	OH
		(mmol)	(mmol) [%]		(mmol)	(mmol) [%]
K	Σ/mmol	0,317	0,633	Σ/mmol	0,306	0,611
	315-380	0,011	[3,5]	292-361	0,011	[3,6]
	380-690	0,289	[91,3]	361-484	0,150	[49,1]
	690-760	0,016	[5,2]	484-675	0,133	[43,7]
	-	-	-	675-800	0,011	[3,6]
K-5-6	Σ/mmol	0,333	0,666	Σ/mmol	0,321	0,643
	325-433	0,022	[6,6]	290-328	0,005	[1,7]
	433-675	0,289	[86,8]	328-488	0,177	[55,3]
	675-800	0,022	[6,6]	488-670	0,122	[37,9]
	-	-	-	670-795	0,016	[5,1]
K-11-6	Σ/mmol	0,328	0,655	Σ/mmol	0,356	0,712
	355-695	0,316	[96,6]	332-482	0,183	[51,5]
	695-800	0,011	[3,4]	482-652	0,133	[37,5]
	-	-	-	652-770	0,039	[11,0]

A termoanalitikai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a vastartalommal rendelkező minta rendkívül összetett. A goethit dehidroxilációja, a koordinált víz (-OH₂⁺) távozása, valamint a kaolinit dehidroxilációja erősen átfedő folyamatok összessége. Elkülönítésük még CRTA vizsgálatokkal is rendkívül nehéz (**40. ábra, K, K-6-5** minták).

6.5. Kísérlet környezetvédelmi szempontból figyelemre méltó tesztvegyületek bontására, felületmódosított TO típusú agyagásványokon: toluol, metilnarancs és 4-nitrofenol bontása

A módosított felületű agyagásványok fotokémiai tesztelését oxálsavra végeztem el és alapvető elvárásom a határfok növelését/ismételhetőségét befolyásoló paraméterek feltárása volt.

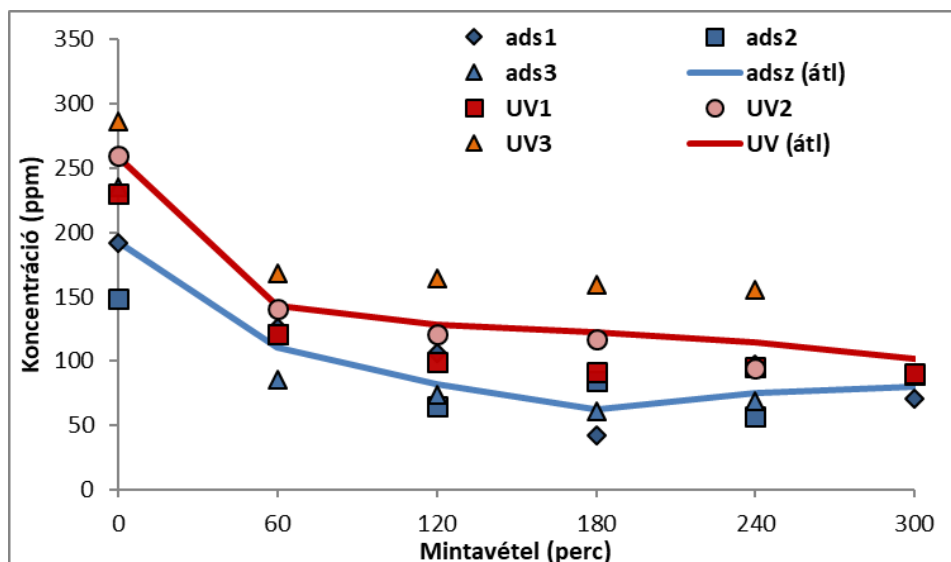
Mivel az oxálsav fotokémiai bontása rendkívül egyszerű, szükséges a nehezen demineralizálható, környezeti szempontból modellként értelmezhető tesztvegyületekkel is bonthatósági vizsgálatokat végezni. A **6.1.9. fejezetben** bemutattam, hogy az agyagásványok fotokémiai aktivitása nem valószínű, hogy az e^-/h^+ pár keletkezésén alapuló folyamatban megy végbe. Feltehetően az oxálsav komplexképző tulajdonsága játszik szerepet a fotodegradáció során. Ezért alapvető kérdés, hogy más vegyület-típusok vajon képesek-e felületi komplexképzésre.

A vizsgálatokat a savazott vastartalmú kaolinnal és a HNT2-ZnO kompozitokkal végeztem el. Ez utóbbi kompozit előállítását az **5.1.4. fejezetben** írtam le.

6.5.1. Toluol bonthatóságának vizsgálata

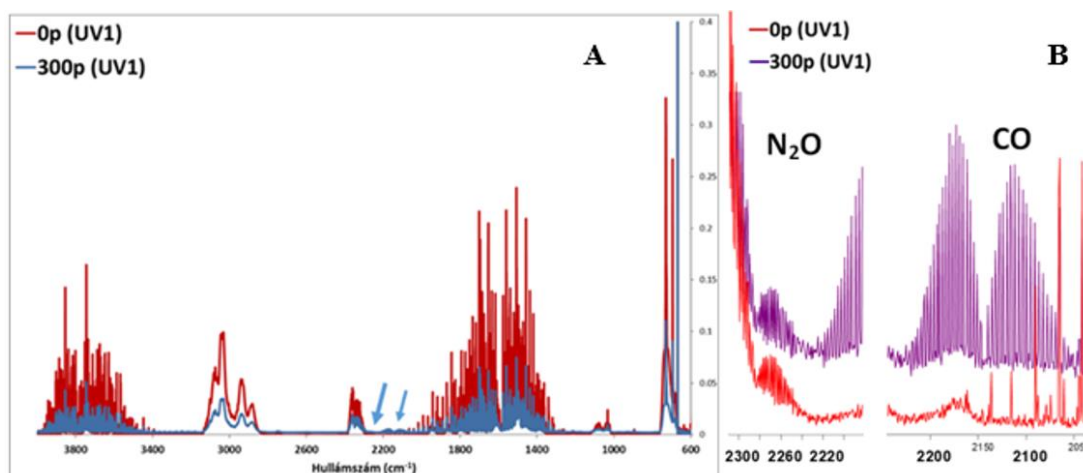
A toluol fotodegradációja több lépéses, komplex folyamat, mely a páratartalomtól függően $\bullet\text{OH}$ -gyök és/vagy $\bullet\text{O}_2^-$ -gyök jelenlétében zajlik. A köztitermékek között megjelenik a benzaldehid, a benzilalkohol, a benzoésav, az acetone, a butadién és az ecetsav; végül a toluol szén-dioxidra és vízre bomlik. [216–218]

A **K-11-3** minta vas-oxid – kaolinit kompozitként tekinthető, a szerkezeti vas és a felületen nyomokban jelenlévő vas-oxidok miatt. A **K-11-3** mintán végzett toluol bontást a **41. ábrán** mutatom be. Az adszorpció és a bevilágítás (bontási folyamat) is 3 párhuzamos mérés átlagolásával történt. Bár a felületi adszorpció számottevő, az UV-fény jelenlétében történő koncentráció-csökkenés mindhárom párhuzamos esetben kimutatható.



41. ábra Toluol adszorpciója, illetve fotodegradációja K-11-3 minta jelenlétében

A 0. perc és a 300. perc bevilágítás után mért gáz fázisú FT IR-spektrumok összehasonlításából látszik, hogy alapvetően csak koncentráció-változás történt, spektrális változás nem jellemző (42. ábra, A). Mindössze a 2230-2030 cm^{-1} tartományban jelenik meg a bevilágítás után a levegő N_2 tartalmából származó N_2O , valamint a CO keletkezésére utaló spektrum (42. ábra B, 0. perc: piros spektrum, 300. perc lila spektrum). Teljes degradáció esetén az aromás gyűrűre jellemző 1100-900 cm^{-1} tartományban jelentkező spektrumváltozást kellett volna tapasztalnunk. [219]



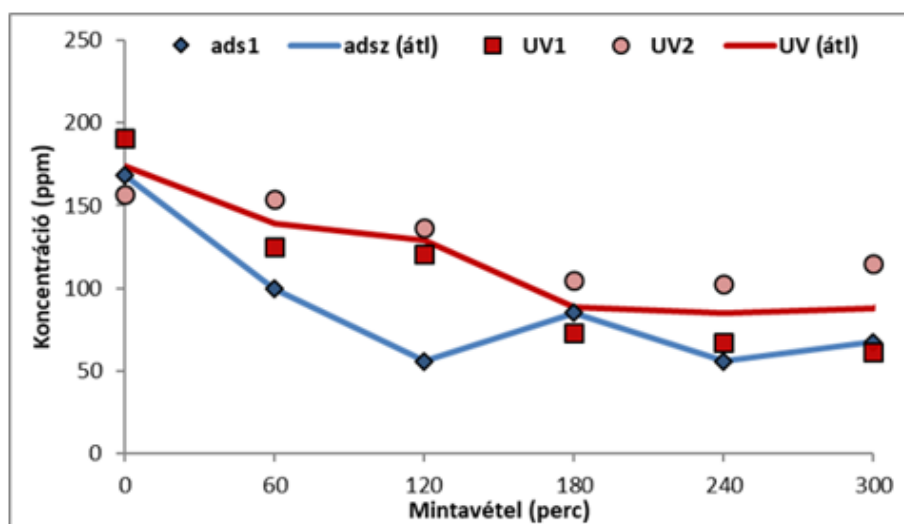
42. ábra Toluol-bontás K-11-3 katalizátoron

A HNT2-ZnO kompozitot a 21. táblázatban összefoglalt felületi koncentrációkkal alakítottam ki. A táblázat a N₂ adszorpciós vizsgálatok eredményeit is tartalmazza.

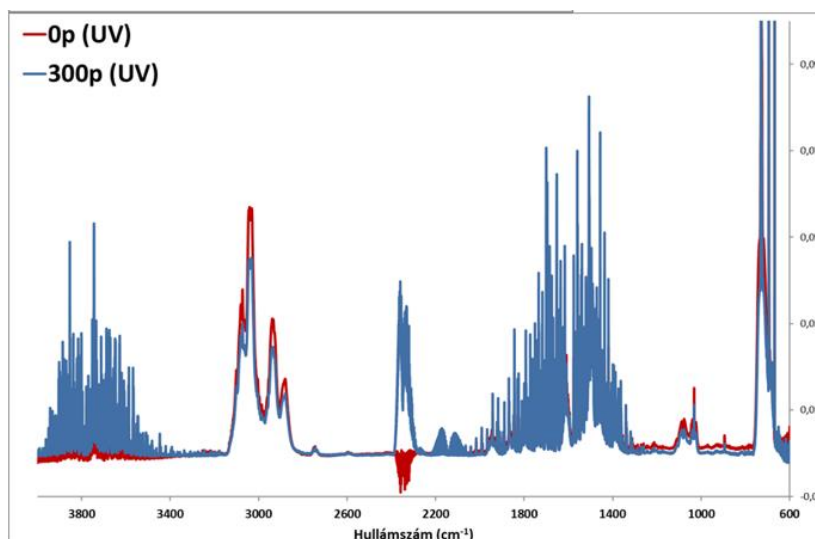
21. táblázat HNT2 - ZnO kompozitok porozitási adatai

Minta jele (350 °C 2h)	F _{BET} ,	F _{BJH} ,	F _{mikro}	V _{mikro} ,	V _{1,7-300}	D _{atl} /BJH
	m ² /g			cm ³ /g		nm
HNT2	94	94	14	0,0059	0,2203	9,4
ZnO (100%)	12,7	12,9	2,0	0,0009	0,0562	17,4
HNT2-ZnO 2,3%	47,2	58,6	5,7	0,0023	0,1969	13,4
HNT2-ZnO 4,6%	44,4	53,0	4,7	0,00185	0,1811	13,7
HNT2-ZnO 8,7%	41,4	48,3	4,4	0,0017	0,1550	12,8
HNT2-ZnO 15,8%	34,5	38,3	4,4	0,0018	0,1344	14,0
HNT2-ZnO 27,7%	26,8	29,9	3,4	0,0014	0,0932	12,5

Összehasonlításként a szintetikus ZnO használatával végzett toluol bontás konverziós görbéjét és az IR-gázspektrumot a 43. és 44. ábrán adom meg. A 43. ábra adszorpciós görbe-menetéből ítélve jelentős a reaktorfalán és a katalizátor felületén történő adszorpció. A fotokémiai reakcióra a koncentráció csökkenéséből nem, csak a CO-képződésből következtethetünk. A 1100-900 cm⁻¹ tartományban a toluolra jellemző gyűrű deformációs sávok csak kis mértékben változnak, gyűrűfelnyílásra utaló spektrális változás nem detektálható. A minta fajlagos felülete rendkívül kicsi, porozitása katalitikus szempontból kedvezőtlen (21. táblázat, ZnO 100%).

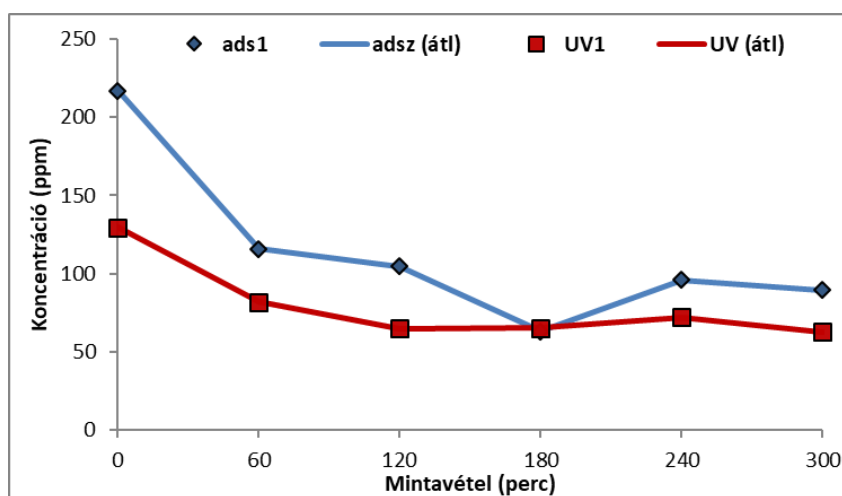


43. ábra Toluol-bontás kinetikája ZnO minta esetében

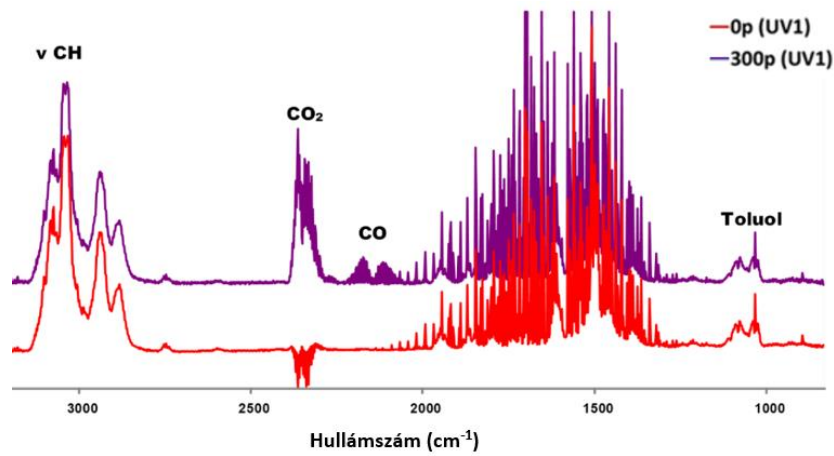


44. ábra Szintetikus ZnO katalizátor toluol-bontási hatékonysága

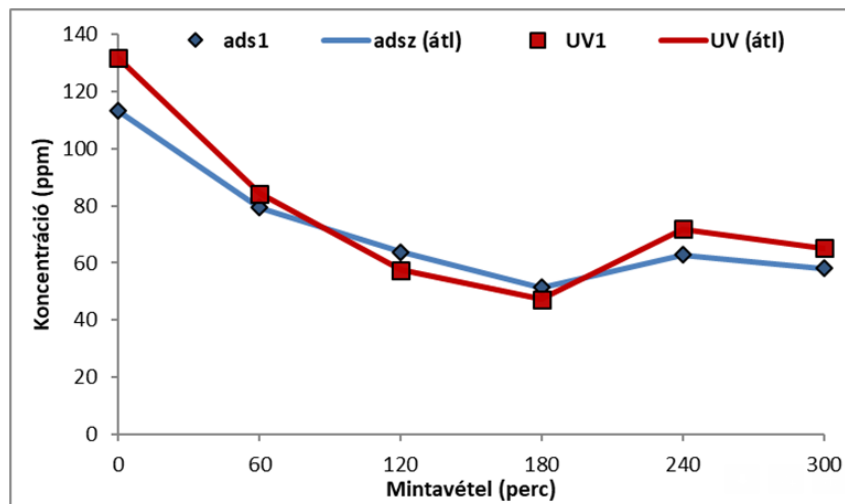
A **HNT2-ZnO-27,7%**, **HNT2-ZnO-15,8%** és **HNT2-ZnO-8,7%** minták (45-50. ábra) esetében is csak CO képződés detektálható. A **HNT2-ZnO-15,8%** minta esetében a 1100-900 cm^{-1} tartományban csak kismértékű sávtorzulás tapasztalható.



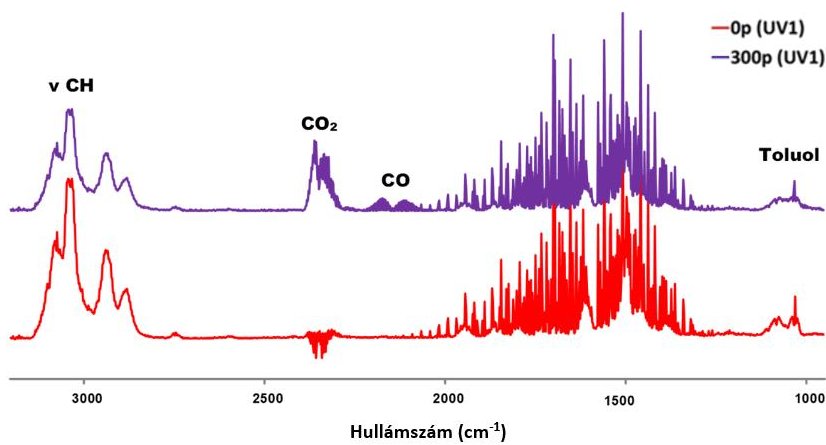
45. ábra Toluol-bontás kinetikája HNT2-ZnO-27,7% minta esetében



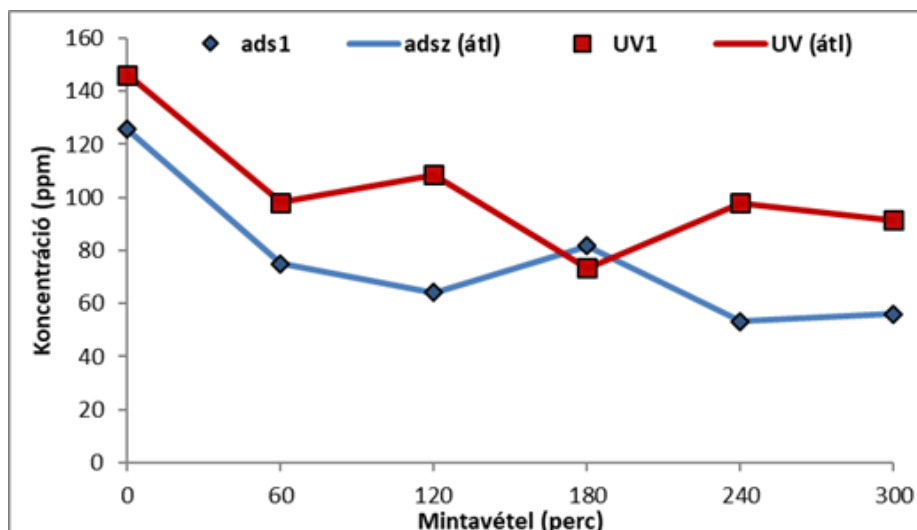
46. ábra HNT2-ZnO-27,7% minta esetében mért toluol-bontás IR-spektruma



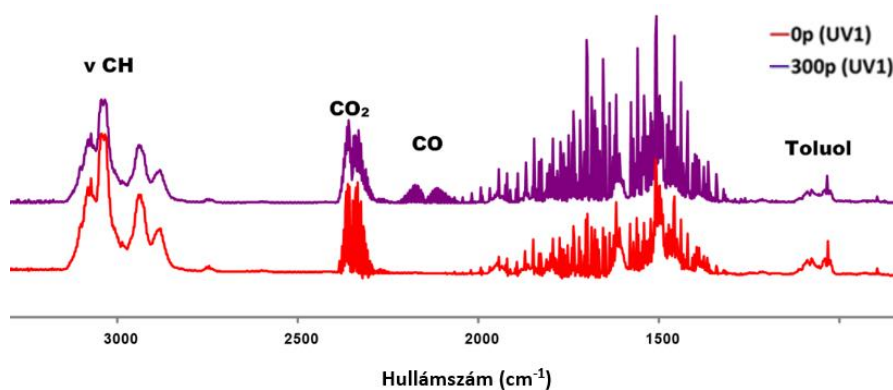
47. ábra Toluol-bontás kinetikája HNT2-ZnO-15,8% minta esetében



48. ábra HNT2-ZnO-15,8% minta esetében mért toluol-bontás IR-spektruma

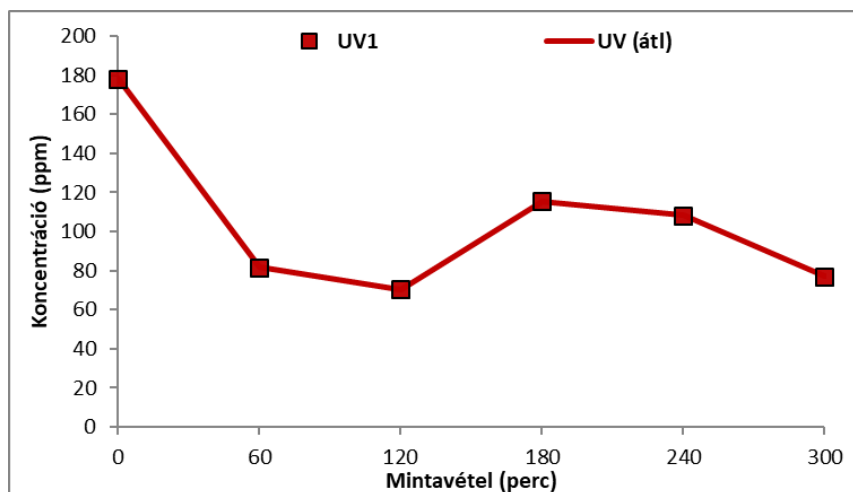


49. ábra Toluol-bontás kinetikája HNT2-ZnO-8,7% minta esetében

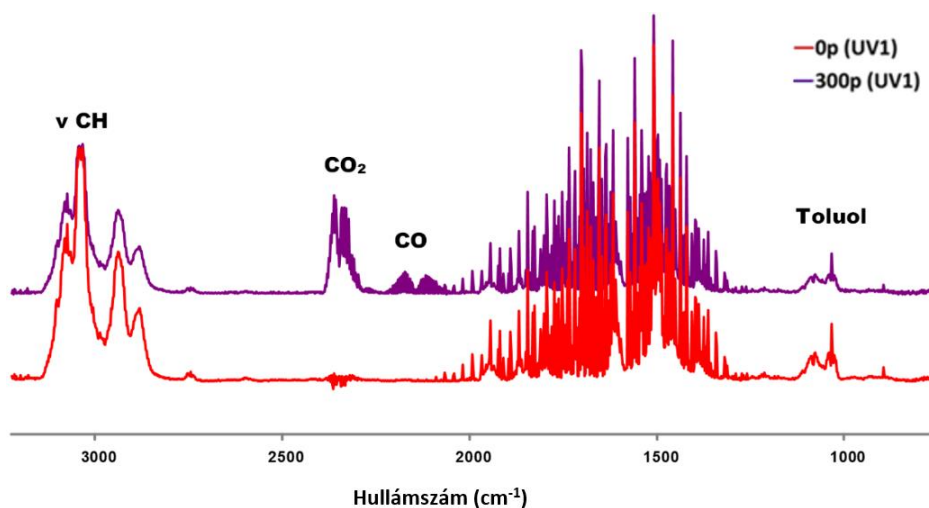


50. ábra HNT2-ZnO-8,7% minta esetében mért toluol-bontás IR-spektruma

A legjobb eredményt a **HNT2-ZnO-4,6%** minta mutatja. A konverziós görbén a folyamatos csökkentést követő koncentrációnövekedés a reaktorfalról történő deszorpció magyarázza (**51. ábra, 120 min**). A CO₂ és CO sávok intenzitás-növekedése a CH₃ szubsztituens mineralizációját indikálja, de gyűrű felnyílást nem lehet detektálni.



51. ábra Toluol-bontás kinetikája HNT2-ZnO-4,6% minta esetében



52. ábra HNT2-ZnO-4,6% minta esetében mért toluol-bontás IR-spektruma

Összefoglalva a toluol-bontás eredményeit; látható, hogy a túl magas ZnO-koncentráció csökkenti a reakciófelületet. Katalitikus szempontból fontos a mezopórusos jelleg, mely ~16%-os ZnO-tartalom felett megszűnik.

A gyűrű felnyitásához szükséges energiát se a kaolinit-, se a halloysit- alapú kompozit nem tudta biztosítani.

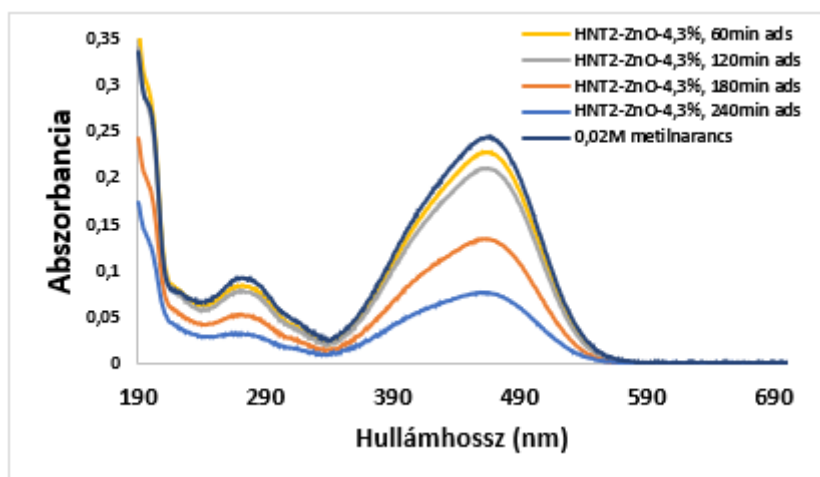
Itt jegyzem meg, hogy az aromás gyűrű felnyitásához szükséges energiát valamilyen oxidálószerrel (pl. ózon, hidrogén-peroxid) lenne célszerű biztosítani. [220–222] A CH₃ szubsztituens mineralizációja alapján a felnyitott gyűrű tovább-oxidációja és/vagy teljes mineralizációja további vizsgálatokat igényel, szakirodalmi adatok figyelembevételével. [222]

6.5.2. Metilnarancs bonthatóságának vizsgálata

A festékanyagok fotodegradációja széles körben vizsgált terület, az egyik gyakran alkalmazott tesztvegyület a metilnarancs. Fotodegradációja rendkívül komplex folyamat, mely demetileződés, metileződés, hidroxileződés útján, különböző köztitermékek keletkezése közben bomlik. [223–225] A fotokémiai folyamat előrehaladtát az oldat elszíntelenedése jelzi, amely UV-Vis spektrofotométerrel jól nyomon követhető. A ~450 nm környékén megjelenő sáv intenzitáscsökkenésével párhuzamosan a 250 nm-nél jelentkező sáv intenzitásnövekedését kell tapasztalni. Míg az előbbi az azo-vegyület felbomlására (-N=N- kötés felszakadás), utóbbi a szulfanilsav keletkezésére utal. [226,227] Meg kell jegyezni, hogy a metilnarancs elszíntelenedését pH változás is okozhatja, a narancssárga szín halványulását a pH növekedése is kiválthatja. [228,229]

A vizsgálatokat a HNT2 – ZnO katalizátorokkal végeztük el. Vizsgáltuk a pH változását, a kiindulási metilnarancs oldat pH-ja ~4,5 körüli értéket vett fel, mely 18 órás adszorpciót követően ~6,5 körüli értékre változott. Mivel a metilnarancs színváltozása pH 3,0 – pH 4,1 között megy végbe, így a pH-változás miatt színváltozással nem kell számolnunk. [230]

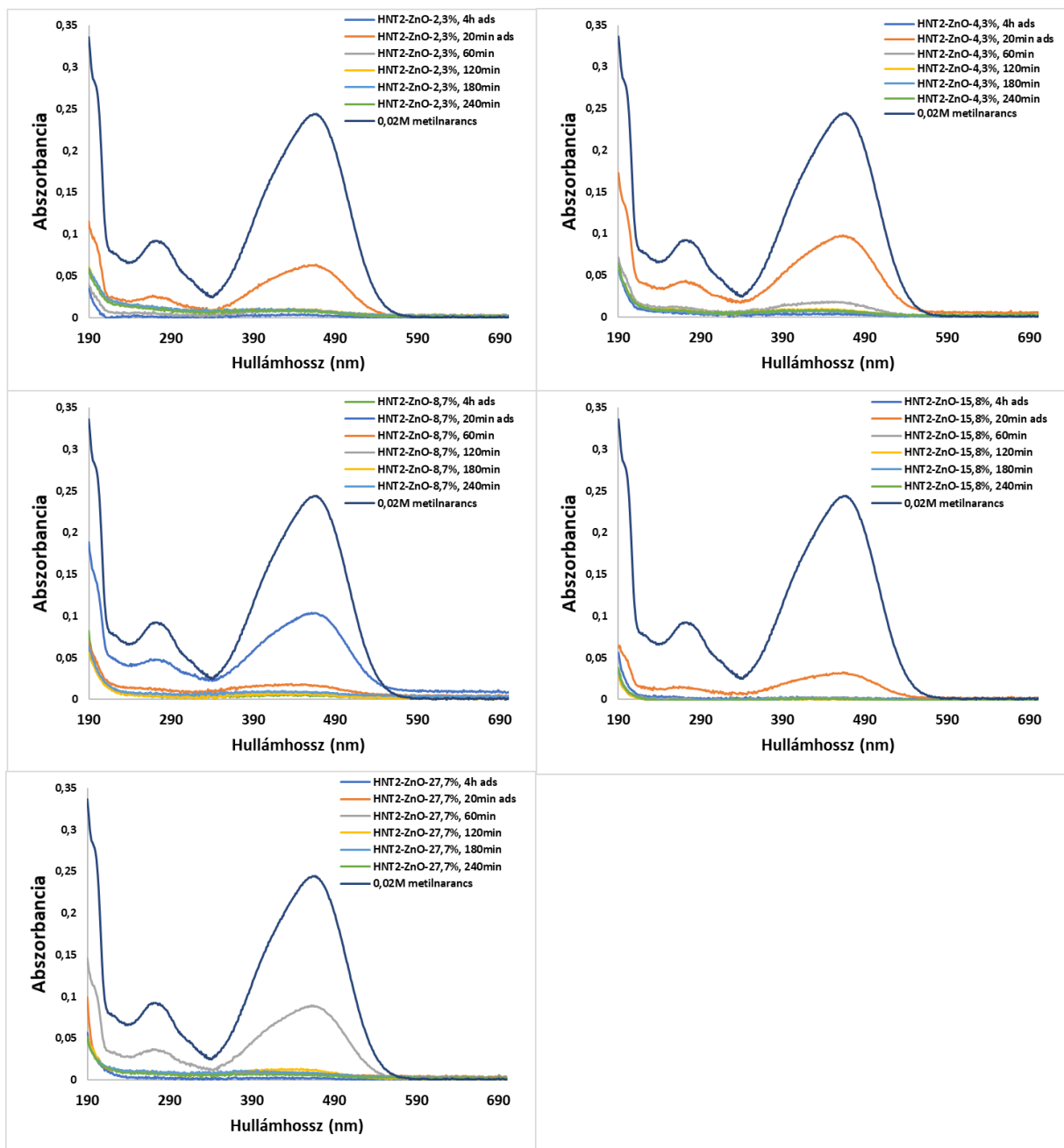
Először vizsgáltuk a kompozitok adszorpciós hatékonyságát. A mérést a **HNT2-ZnO-4,3%** katalizátorra végeztük el. Látható, hogy 240 perc elteltével igen jelentős az adszorpció (**53. ábra**), ezért a fotodegradációs mérésekkel együtt a 240 perces adszorpciós vizsgálati eredményeket is feltüntettük (**54. ábra**).



53. ábra Metilnarancs adszorpciója a HNT2-ZnO-4,3% katalizátor felületén

A **54. ábrán** látható, hogy a HNT2 felületén lévő alacsony ZnO-koncentráció esetén is jelentős az intenzitás-csökkenés a 20 perces adszorpciót követően is. Már rövid idejű bevilágítás esetén

az intenzitás közel nullára csökken (**54. ábra, HNT2-ZnO-15,8%**). Megjegyzendő azonban, hogy a 240 percen keresztül vizsgált adszorpció a bevilágítás esetén mért koncentráció-csökkenést megközelíti. Az eredmények alapján a metilnarancs fotodegradációja nem bizonyítható, 274 nm-en mért sávmaximum intenzitása nem növekedett, inkább a 464 nm és 470 nm csúcsmaximumokkal párhuzamosan csökkent. Ez sokkal inkább a ZnO magas adszorpciós kapacitására enged következtetni. A jövőbeni kísérletek szempontjából a metilnarancs, mint tesztvegyület alkalmazása megkérdőjelezhető.

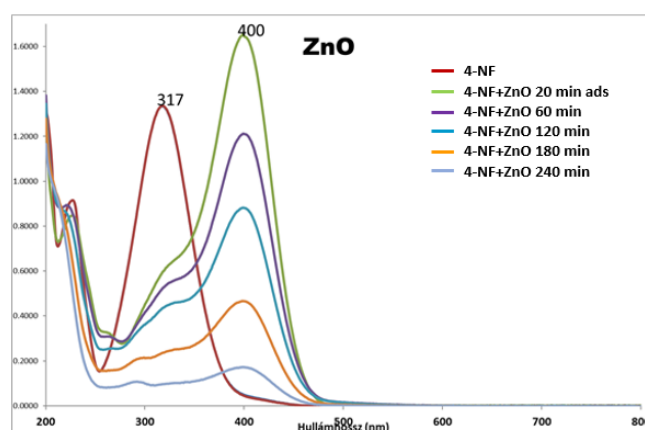


54. ábra HNT2-ZnO kompozitok metilnarancs bontási hatékonysága

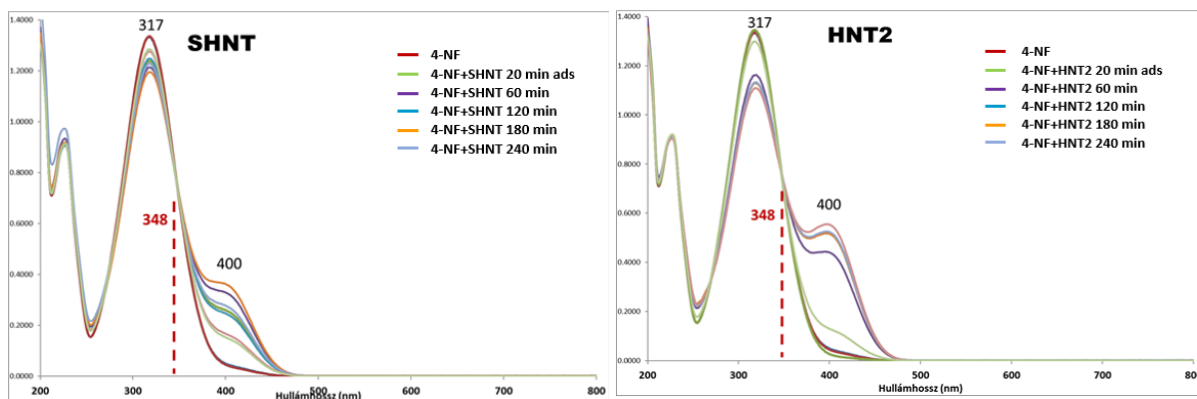
6.5.3. 4-nitrofenol bonthatóságának vizsgálata

Vizsgáltuk a fotoredukció lehetőségét, 4-nitrofenol bonthatóságán keresztül. A 4-nitrofenol erős abszorpciós maximummal rendelkezik 400 nm környékén, amelyet az oldat sárga színe is jelez. Bomlása során aminofenollá alakul, 315 nm környékén kialakuló abszorpciós maximummal. A folyamat UV-Vis spektroszkópiával jól nyomon követhető. [231,232] Azonban a 4-nitrofenol a pH függvényében protonált/deprotonált formává (nitrofenolát) alakulhat át. pH 4 környékén ~317 nm-nél, míg pH 11 környékén ~ 400 nm körüli értéknél található a maximális sávintenzitás. Látható, hogy a redukció és a protonált/deprotonált forma abszorpciós maximumai átfednek, a folyamatok nyomon követése ezen keresztül nem lehetséges. Ezért a pH-tól független izobesztikus pont intenzitás-változásából lehet nyomon követni a fotodegradációt. Ennek értéke ~347 nm-nél jelentkezik. [233]

Először a **ZnO** (55. ábra), illetve a kiindulási **SHNT** (56. ábra), és a **HNT2** (57. ábra) agyagásványok bontási hatékonyságát vizsgáltuk. A ZnO katalizátor önmagában rendkívül hatékonynak mondható; a 315 nm, illetve 400 nm hullámhosszoknál lévő sávok együttes intenzitáscsökkenése, illetve az izobesztikus pont intenzitáscsökkenése (348 nm) a vegyület bontására utal. A két agyagásvány-katalizátor (56. ábra SHNT és 57. ábra HNT2) esetében kis mértékű spektrális változás látható, a **HNT2** minta esetében tapasztalt nagyobb reakciósebesség a nagyobb fajlagos felületnek köszönhető (lásd 6.1.5 fejezet, 10. táblázat). Meg kell jegyezni, hogy a két halloysit minta esetében a 315 nm és 400 nm környékén lévő sávok intenzitása a bevilágítás során oszcillál, mely a nitrofenol – nitrofenolát reverzibilis átalakulására utal.



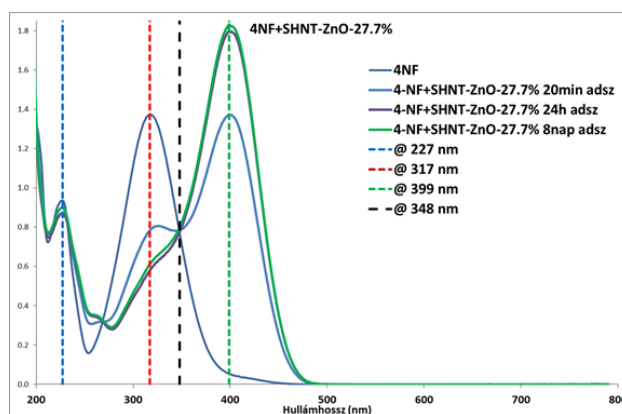
55. ábra 4-nitrofenol bonthatóságának vizsgálata ZnO katalizátor jelenlétében



56. ábra 4-nitrofenol bonthatóságának vizsgálata SHNT katalizátor jelenlétében

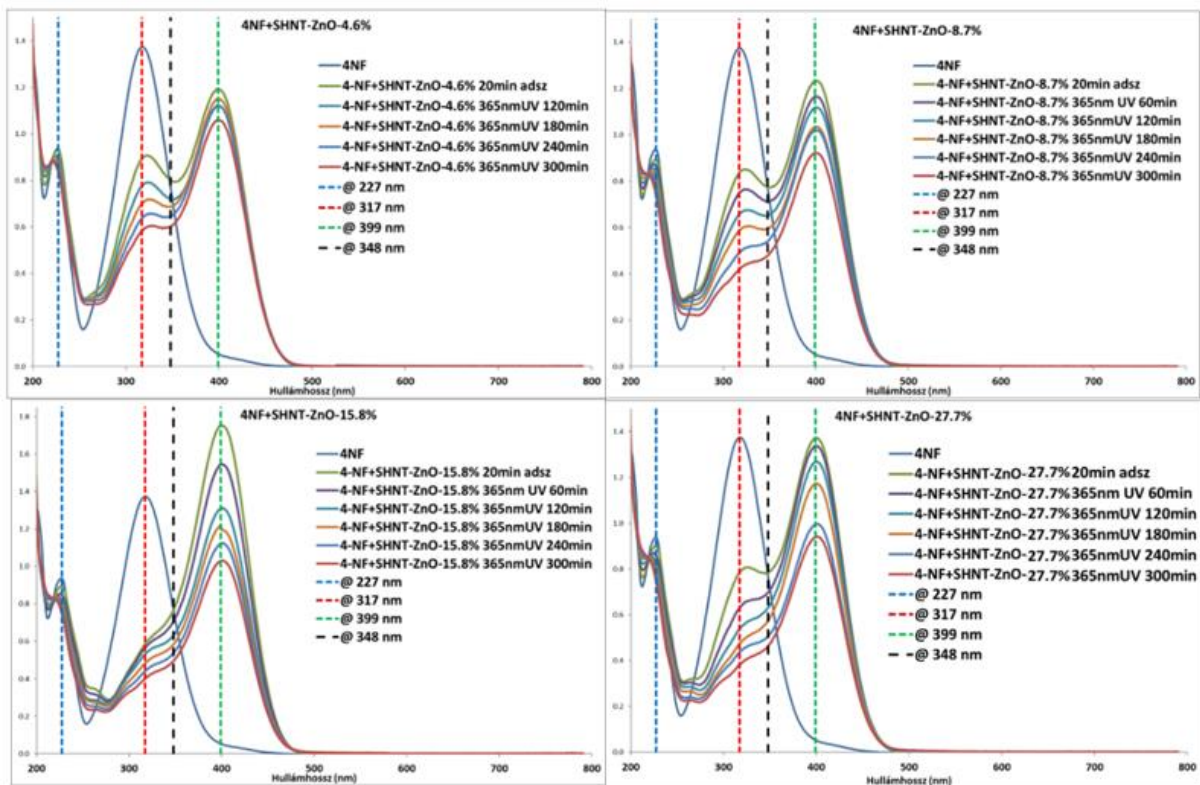
57. ábra 4-nitrofenol bonthatóságának vizsgálata HNT2 katalizátor jelenlétében

A kialakított kompozitok esetében először azok adszorpciós kapacitását vizsgáltuk. A mérést az **SHNT-ZnO-27,7%** katalizátor jelenlétében végeztük el, mivel ez a minta tartalmazta legnagyobb arányban a cink-oxidot. A különböző idejű adszorpciós vizsgálat alapján (**58. ábra**) elmondható, hogy 20 perc elteltével már megjelenik a deprotonált fenolátra jellemző forma (**58. ábra**, 317 nm hullámhossz), 24 órát követően beáll az egyensúlyi állapot, mely 8 napot követően sem változik. Az izobesztikus pont intenzitása végig állandó maradt.

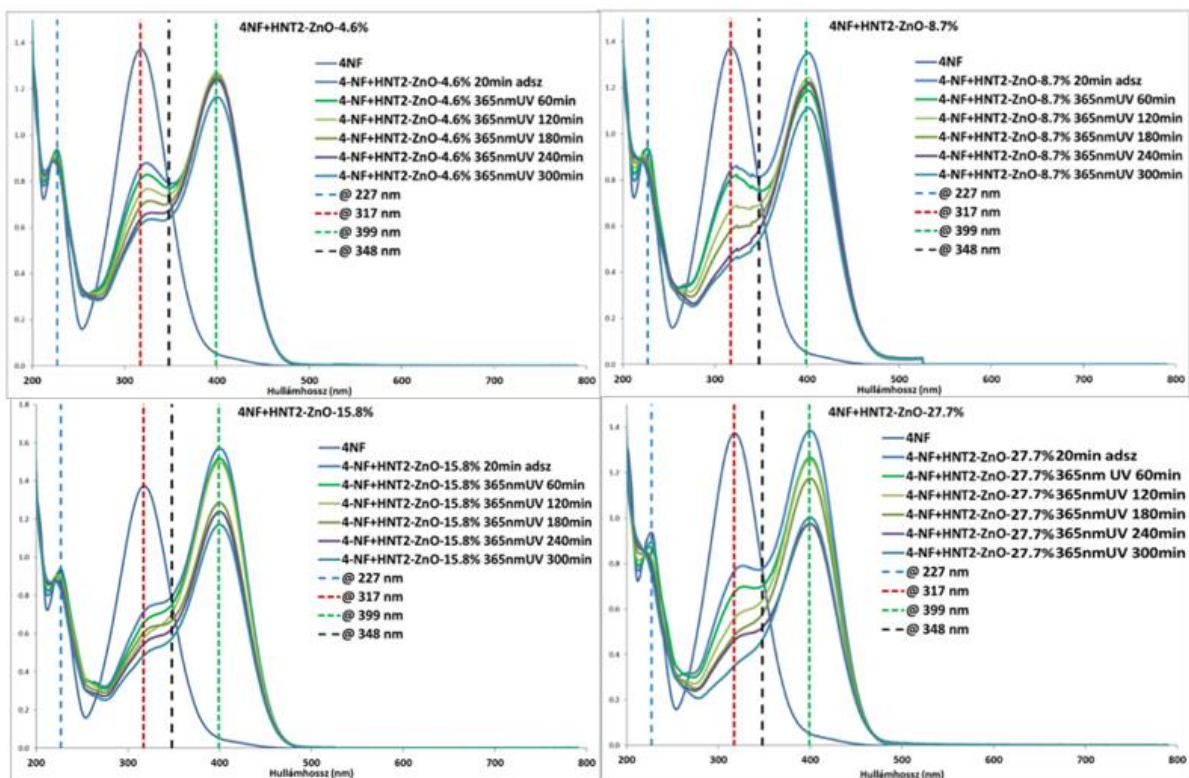


58. ábra 4-nitrofenol SHNT-ZnO-27,7% katalizátor felületére történő adszorpciója 20 perc, 24 óra, 8 nap elteltével

Az **SHNT**, illetve a **HNT2** felületére preparált, különböző koncentrációjú ZnO katalizátorok esetében látható, hogy a ZnO koncentrációjának növelése csökkenti mind a 315 nm, mind a 399 nm hullámhossznál megjelenő sávok intenzitását (**59. ábra SHNT-katalizátorok**, **60. ábra HNT2-katalizátorok**). Az izobesztikus pont intenzitáscsökkenése, illetve a 315 nm és 399 nm hullámhosszoknál jelentkező sávok arányváltozása együttesen jelzi, hogy nem adszorpció, hanem bontás történik. A teljes degradáció nem megy végbe, részleges bontás érhető el mindkét kompozittal. Figyelemre méltó a **HNT2-ZnO-8,7%** és az **SHNT-ZnO-8,7%** katalizátorok megnövekedett bontási hatékonysága, okainak felderítése további kutatást igényel.



59. ábra SHNT-ZnO katalizátorok 4-nitrofenol bontási kinetikája



60. ábra HNT2-ZnO katalizátorok 4-nitrofenol bontási kinetikája

6.5.4. A különböző tesztanyagok bontási hatékonyságából levonható következtetések

A fejezetben feltüntetett vizsgálatok a jövőbeni kutatási irány kijelölésének érdekében készültek.

Alapvetően fontos a katalizátor felületének energetikai és/vagy sav-bázis szempontú optimalizálása egy-egy vegyületcsoport bonthatósága érdekében.

Az aromások fotokémiai bonthatóságának érdekében szükséges kémiai úton biztosítani a gyűrű felnyitásához szükséges energiát. [220–222]

A színezék típusú szennyezők bontására a metil-narancs, mint tesztvegyület akkor alkalmas, ha a bontási hatékonyságot nem az elszíneződés, hanem a mineralizáció előrehaladtával korreláltatjuk.

A 4-nitrofenol redukciója végbemegy, de tekintettel arra, hogy a morfológia erősen befolyásolja a redukció hatékonyságát (a rúd szerű morfológia előnyösebb), a kompozit preparálásának módját is ki kell dolgozni.

6.6. Kísérlet a felület sav/bázis tulajdonságainak jellemzésére, inverz gázkromatográfiás (IGC) módszerrel

A 6.1.7., illetve a 6.3.5. fejezetekben felhívtam a figyelmet a felület jellemzésére ajánlott vizsgálati módszerek lehetőségeire és korlátjaira, különös tekintettel a magas felületi OH koncentrációt tartalmazó anyagok vizsgálata esetén. Az inverz gázkromatográfia (IGC) elve a hagyományos kromatográfiás állófázisok tesztegyekkel való vizsgálatán alapul. Ha a tesztegyet úgy választjuk meg, hogy az jellemezze a különböző típusú kölcsönhatásokat a tesztanyag és az állófázis között, akkor a retenciós adatokból lényegesen árnyaltabb képet kaphatunk a felület energiájára, illetve sav/bázis kötőhelyeire vonatkozóan. Ellentétben a nitrogén adszorpciós módszerrel; valós képet kaphatunk a nagyobb méretű molekulák felülethez való hozzáférhetőségéről is. További előny, hogy egy megfelelően kialakított gázkromatográf olcsóbb és egyszerűbb berendezés, mint a nagyvákuumban adszorbeáltatott gázok mennyiségi meghatározásához alkalmas gáz-titrátorok.

A mérések során a vizsgálati anyag, mint kromatográfiás állófázis vivőgáz általi „kihordását” speciális kvarcfrittrel oldottuk meg.

A mérési körülmények (oszlopban lévő áramlási sebesség, oszloptér hőmérséklete) és a kromatogramból nyerhető adatok (kromatográfiás csúcs magassága és területe) ismeretében meghatározható a BET fajlagos felület. [175]

A felületi energia a Fowkes modell alapján két komponensre bontható, egy diszperziós és egy specifikus komponensre. A diszperziós komponens a London-féle, apoláris kölcsönhatásokat, míg a specifikus a poláris kölcsönhatásokat jellemzi. [178,234]

A diszperziós komponens meghatározását a Dorris-Gray módszerrel végeztük el, amely az n-alkánokra meghatározott szabadentalpia-változásokból, valamint a Fowkes modell alapján meghatározott adhéziós munkából származtatja a diszperziós komponenset. [178,235]

A specifikus komponens Van Oss, Chaudhury és Good munkája alapján két, nem additív paraméterre bontható. Az egyik paraméter az elektron akceptor, a másik a donor tulajdonságot fejezi ki. [236] A felületen kialakuló specifikus kölcsönhatások jellemzéséhez a specifikus adszorpciós szabadentalpia-változásokat kell meghatározni poláris tesztanyagok felhasználásával. A felületi energia specifikus komponensét Della Volpe módszerrel becsültük

a kloroform-toluol tesztanyag-pár felületi feszültségének és sav-bázis tulajdonságainak ismeretében. [237]

Az agyagásványok felületének IGC módszerrel történő jellemzése viszonylag új megközelítés, csak kevés irodalmi adat áll rendelkezésre. [180,238–240] Alapvetően arra voltam kíváncsi, hogy vajon van-e szoros, számszerűsíthető korreláció a felületi tulajdonságok és a bontási hatékonyság között. Továbbá, a több cikluson keresztül használt katalizátorok felülete hogyan és milyen mértékben módosul.

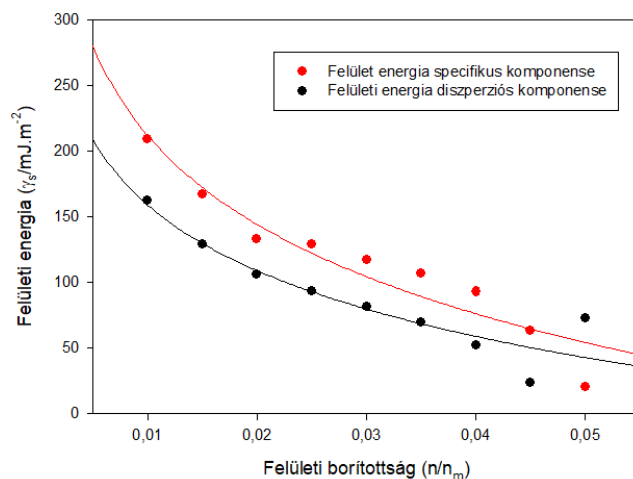
Ezért a vizsgálatokat csak a jól teljesítő mintákra végeztük el:

Kezeletlen kaolin, mint összehasonlító	K
Kaolin savazott származékai	K-11-3, K-8-3-W
Több ciklusban használt minták	K-11-3, K-8-3-W
Nagy fajlagos felületű halloysit több katalitikus ciklus után	HNT1
Egy jól teljesítő kompozit minta	SHNT-400-45-TiO₂.

6.6.1. Kezeletlen minta (K)

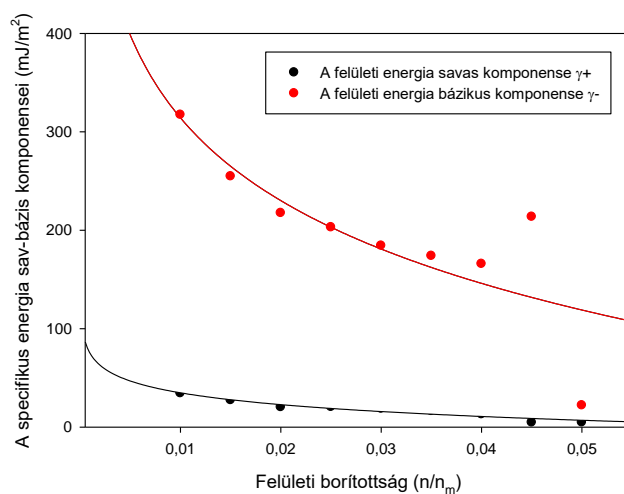
A **61. ábra** a 90 °C-ra felfűtött **K** felületi energiájának specifikus és diszperziós komponenseit ábrázolja a felületi borítottság függvényében. Mivel mindkét komponens értéke a felületi borítottságtól függően változik, a felület heterogénnek tekinthető.

A teljes felületi energia 44%-át teszi ki a diszperziós energia, maximális mért értéke 162 mJ/m² (**Melléklet, 1.5.1 fejezet, 26. táblázat**, 0,01 n/n_m felületi borítottság). 65%-a specifikus energia, 208,9 mJ/m² maximális mért értékkel (**Melléklet, 1.5.1 fejezet, 26. táblázat**, 0,01 n/n_m felületi borítottság). Ez arra utal, hogy a minta mind apoláris, mind poláris kölcsönhatások kialakítására képes. A specifikus energián belül a bázikus komponens dominál (**Melléklet, 1.5.1 fejezet, 27. táblázat**), így a kaolinit felülete bázikusnak tekinthető. Ez látszólag ellentmondásban van a korábbi proton NMR és TPD vizsgálatokkal (lásd **6.3.5 fejezet**), de szükséges kiemelni, hogy az IGC módszer lényegesen több paraméter alapján komplexebb képet ad a felületről, míg az NMR inkább a Broensted kötőhelyeket, a TPD pedig a tesztgázok által hozzáférhető kötőhelyeket jellemzi.



61. ábra K minta felületi energiájának specifikus és diszperziós komponensei, 90 °C-on, a felületi borítottság függvényében

A felületi borítottság változásával a specifikus felületi energia savas és bázikus komponenseinek értéke is változik, így a felület ebből a szempontból is inhomogénnek tekinthető. (62. ábra, Melléklet, 1.5.1 fejezet, 27 táblázat)

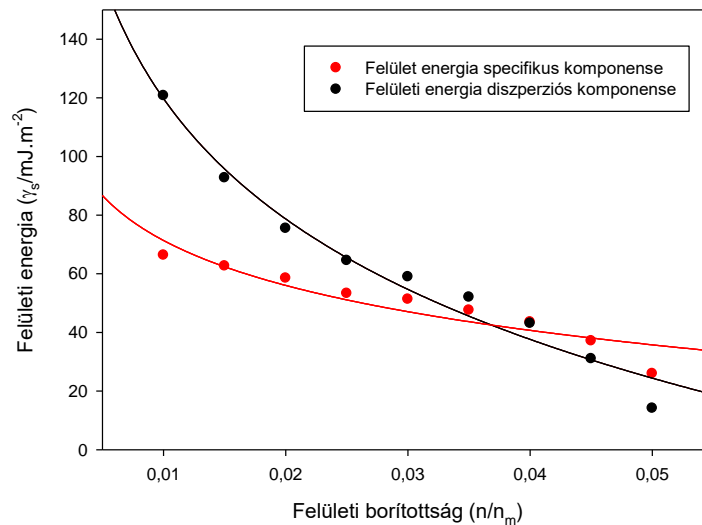


62. ábra K minta specifikus energiájának sav-bázis komponensei a felületi borítottság függvényében, 90 °C-on

6.6.2. Savazott kaolinit minta (K-11-3)

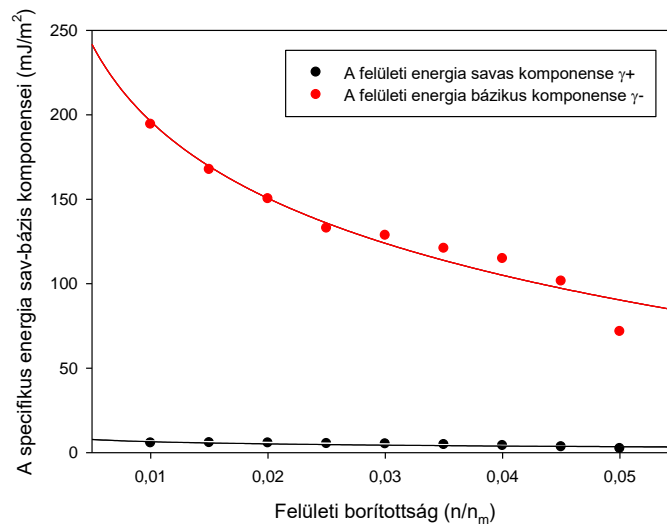
A 63. ábra a felületi energia specifikus és diszperziós komponenseit a felületi borítottság függvényében mutatja be, a K-11-3 mintára vonatkozóan. A savazás hatására a diszperziós komponens kisebb, a specifikus energia nagyobb mértékben csökken a kezeletlen mintához (K) képest. A felületi energia 65%-a diszperziós, maximális mért értéke 120,7 mJ/m² (Melléklet, 10.5.2. fejezet, 28. táblázat, 0,01 n/n_m felületi borítottság). A specifikus felületi energia a teljes

energia 35%-át teszi ki, maximális mért értéke 66 mJ/m^2 (Melléklet, 10.5.2. fejezet, 28. táblázat, $0,01 \text{ n/n}_m$ felületi borítottság). Tehát a savazás kedvez az apoláris (London, Debye, Keesom) kötések kialakulásának.



63. ábra K-11-3 minta felületi energiájának specifikus és diszperziós komponensei, $9 \text{ }^\circ\text{C}$ -on, a felületi borítottság függvényében

Bár a specifikus energia csökken, a bázikus komponens dominanciája megmarad. A felületi borítottsággal változik a savas és a bázikus komponensek értéke, amely a felület heterogenitására utal (64. ábra, Melléklet, 10.5.2. fejezet, 29. táblázat).

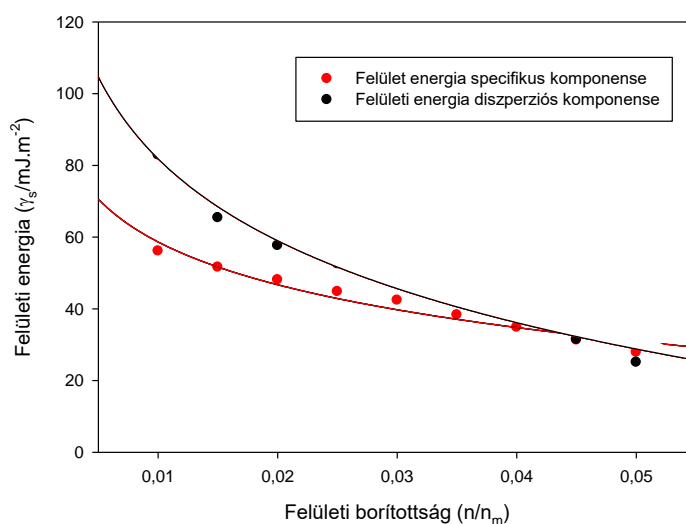


64. ábra K-11-3 minta specifikus energiájának sav-bázis komponensei a felületi borítottság függvényében, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ -on

6.6.3. Savazott kaolinit minta (K-8-3-W)

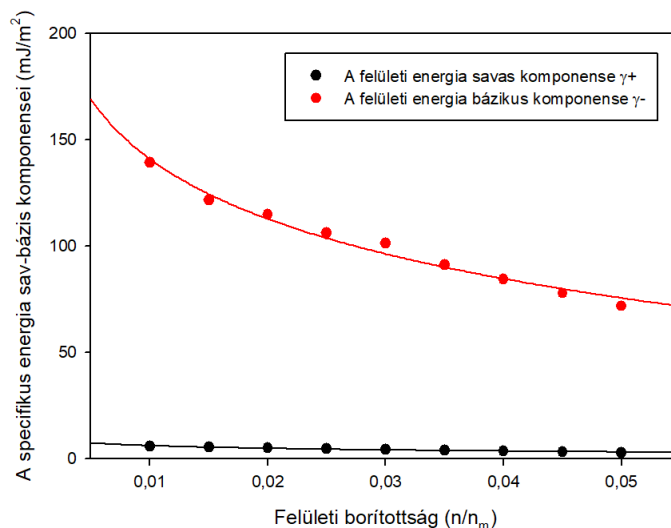
A fotokémiai aktivitás és a mérés ismételhetősége szempontjából legjobban teljesítő minta a specifikus és a diszperziós komponensei alapján, az előző vizsgált mintákhoz hasonlóan szintén heterogénnek mondható (65. ábra).

A savas kezelés hatására ez esetben is csökkent a specifikus és a diszperziós felületi energia is; a specifikus energia maximális mért értéke $56,182,9 \text{ mJ/m}^2$, míg a diszperziós energia maximális mért értéke $82,9 \text{ mJ/m}^2$ lett (Melléklet, 10.5.3. fejezet, 30. táblázat, $0,010 \text{ n/n}_m$ felületi borítottság). A teljes felületi energia 60%-a diszperziós, 40%-a specifikus, tehát ebben az esetben is az apoláris kötések kialakulásának kedvez a felület.



65. ábra K-8-3-W minta felületi energiájának specifikus és diszperziós komponensei, 90 °C-on, a felületi borítottság függvényében

A specifikus energián belül szintén a bázikus karakter dominál, mind az aktív, mind a kevésbé aktív centrumokban. A felületi borítottsággal változik mind a savas, mind a bázikus komponensek értéke, így a felület inhomogénnek tekinthető (66. ábra, Melléklet, 10.5.3. fejezet, 31. táblázat).



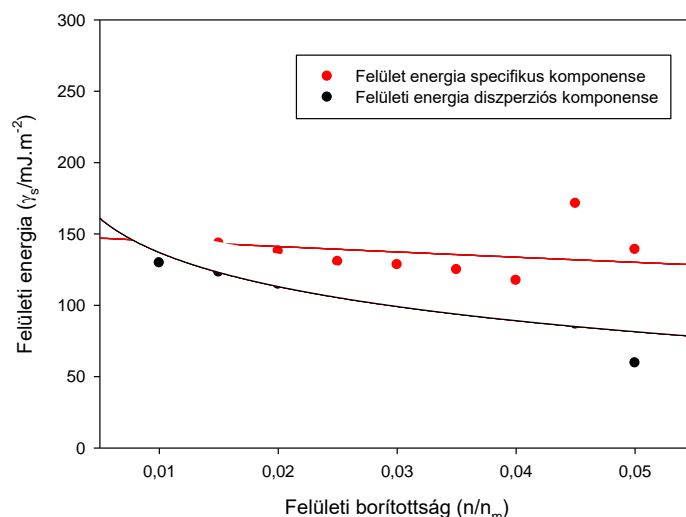
66. ábra K-8-3-W minta specifikus energiájának sav-bázis komponensei a felületi borítottság függvényében, 90 °C-on

Kiemelendő, hogy a **K-8-3-W** felületi tulajdonságai igen hasonlóak a **K-11-3** mintáéhoz, ezért a katalitikus hatások ismételtetésének okát mélyebben kell keresni.

6.6.4. Kezeletlen halloysit minta (HNT1)

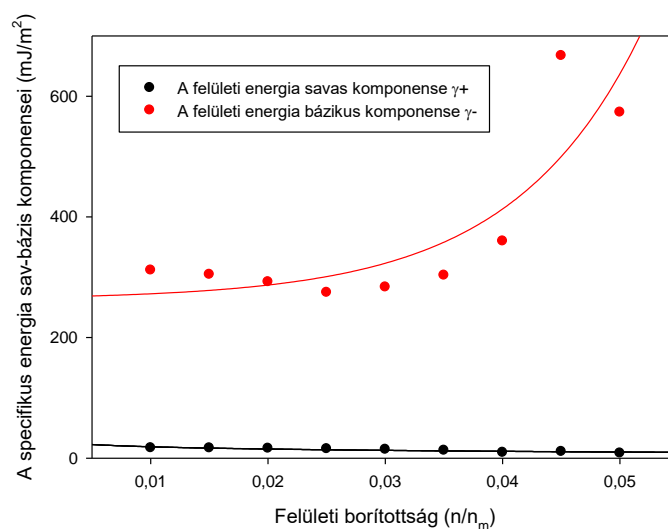
Az **67. ábrán** látható, hogy a felületi energia diszperziós és specifikus komponensei csak kismértékben változnak a felületi borítottság függvényében, vagyis a felület lényegesen homogénebb a vassal szennyezett mintákéhoz képest. A diszperziós és a specifikus energia is lényegesen kisebb, mint a kezeletlen kaolinit minta mért értékei, a specifikus energia csak fele a **K** mintához képest (**Melléklet, 10.5.4. fejezet, 26. táblázat, K:** 0,010 n/n_m borítottság esetén 208,9 kJ/m²; <-> **Melléklet, 10.5.4. fejezet, 32. táblázat HNT1:** 0,010 n/n_m borítottság esetén 125,6 kJ/m²).

A diszperziós és a specifikus energiák közel egyenlőek, a diszperziós energia 47%-a a teljes energiának, maximális értéke 129,6 mJ/m² (**Melléklet, 10.5.4. fejezet, 32. táblázat, 0,010 n/n_m borítottság esetén**). A specifikus energia 53%-a a teljes energiának, maximális értéke 145,6 mJ/m² (**Melléklet, 10.5.4. fejezet, 32. táblázat, 0,010 n/n_m borítottság esetén**). Ez arra utal, hogy a minta mind az apoláris, mind a poláris vegyületekkel közepesen erős kölcsönhatások kialakítására képes.



67. ábra HNT1 minta felületi energiájának specifikus és diszperziós komponensei, 90 °C-on, a felületi borítottság függvényében

A specifikus felületi energia savas és bázikus arányának változása a felületi borítottság függvényében az **68. ábrán** látható. A bázikus jelleg erősen dominál, amely korrelál a ¹H MAS NMR mérésekkel is (**6.1.7. fejezet, 24. ábra**, gyengén savas-bázikus kötőhelyek) A felületi borítottság növelésével erősen növekszik a bázikus komponens specifikus energiája is (**67. ábra, Melléklet, 10.5.4. fejezet, 33. táblázat**), amely a bázikus kötőhelyek nagy heterogenitására utal.

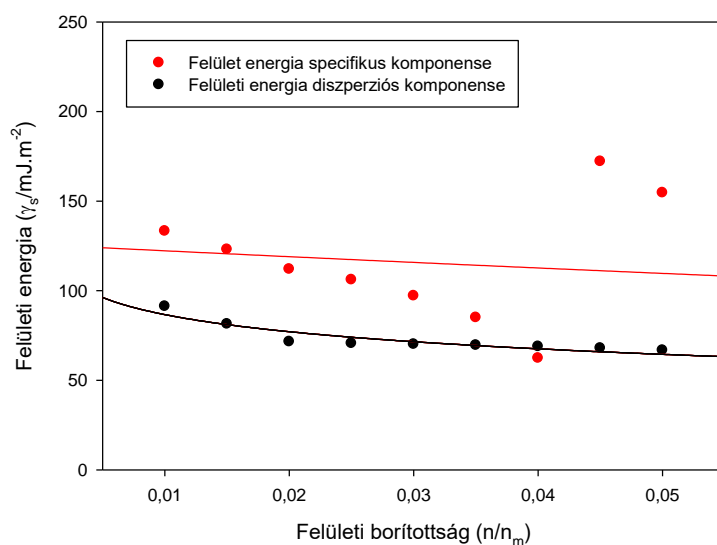


68. ábra HNT1 minta specifikus energiájának sav-bázis komponensei a felületi borítottság függvényében, 90 °C-on

6.6.5. SHNT – TiO₂ kompozit (SHNT-400-45-TiO₂)

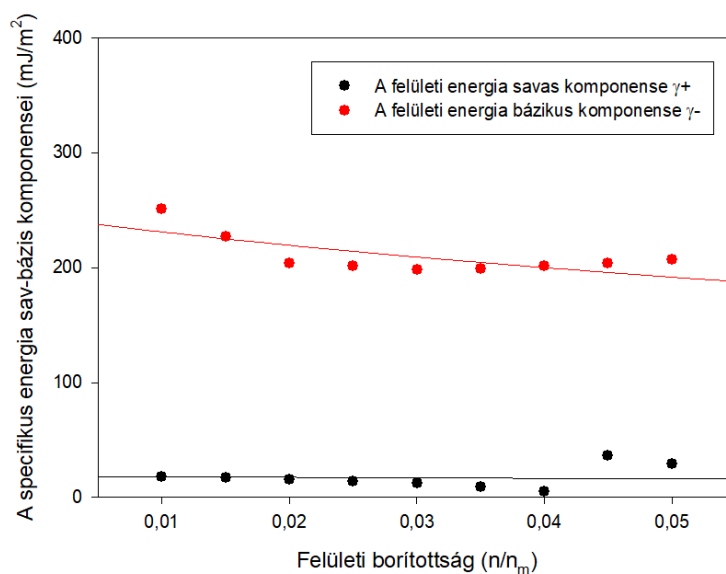
A 6.4. fejezetben már említésre került, hogy az agyagásványok termikus viselkedése lehetővé teszi a vendég-oxidok beégetésével a hibahelyek kialakulását is. Ezért vizsgáltuk a hőkezeléssel módosított halloysit – TiO₂ kompozit felületi tulajdonságait az SHNT-400-45-TiO₂ mintára. Az **69. ábrán** látható, hogy mind a diszperziós, mind a specifikus komponens a felületi borítottság függvényében változik, ami a felület inhomogenitását jelenti. A **HNT1** mintához képest mindkét komponens energiája kisebb.

A diszperziós energia a teljes energia 40%-át teszi ki, maximális mért értéke 91,2 mJ/m², tehát közepes készséget mutat arra, hogy apoláris kötéseket alakítson ki. (**Melléklet, 10.5.5 fejezet, 34. táblázat**, 0,010 n/n_m felületi borítottság) A teljes energia 60%-a specifikus energiának adódott, maximuma 0,01 n/nm borítottság esetén 133,2 mJ/m². (**Melléklet, 10.5.5 fejezet, 34. táblázat**)



69. ábra SHNT-400-45-TiO₂ minta felületi energiájának specifikus és diszperziós komponensei, 90 °C-on, a felületi borítottság függvényében

A specifikus energia alapján a felület bázikus (**70. ábra**). A felületi bázikusságának növekedéséhez a TiO₂ jelenléte is hozzájárulhat, mivel az O²⁻ ionok, mint lúgos centrumok kötődnek a Ti⁴⁺ centrumokhoz, Lewis sav-bázis párokat alkotva. [241] A felületi energia bázikus komponensének értéke változik a felületi borítottsággal, így a minta felülete bázikusság szempontjából heterogénnek mondható (**Melléklet, 10.5.5 fejezet, 35. táblázat**).

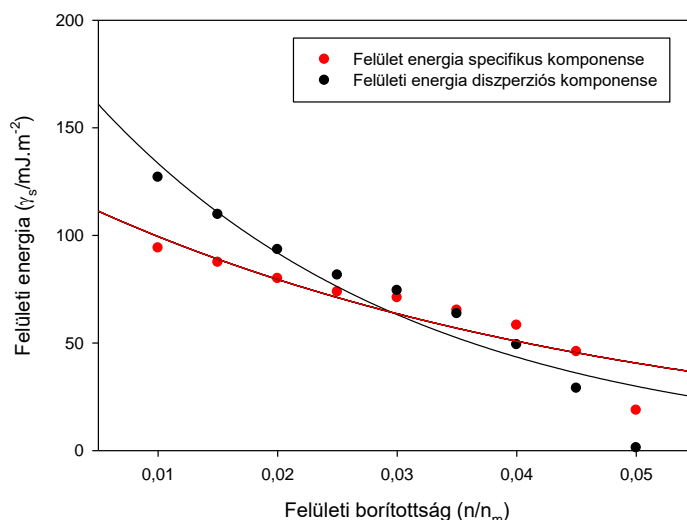


70. ábra SHNT-400-45-TiO₂ minta specifikus energiájának sav-bázis komponensei a felületi borítottság függvényében, 90 °C-on

6.6.6. Ciklikussági vizsgálatok (K-11-3-C)

Katalizátorfejlesztés szempontjából rendkívül fontos paraméter a katalizátor újrahasználhatósága. 5 cikluson keresztül vizsgáltuk a K-11-3, savazott kaolinit minta újrahasználhatóságát, az oxálsav bontási hatékonyság az utolsó ciklus végére is változatlan maradt (1. ciklus 90% - 38 mérési eredményből átlagolva, 5. ciklus 91% - 9 mérési eredményből átlagolva).

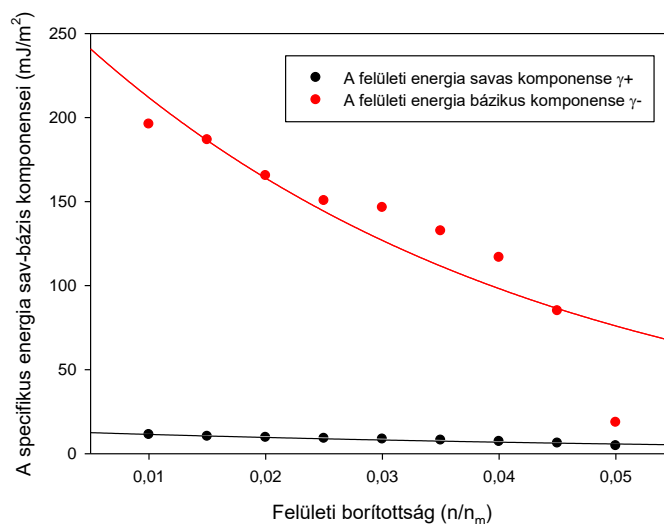
A felületi energia specifikus és diszperzív komponense erősen változik a felületi borítottsággal, amely a felület heterogenitására utal. (71. ábra) A teljes felületi energia 57%-a diszperziós energia, maximális mért értéke 127,0 mJ/m² (Melléklet, 10.5.6. fejezet, 36. táblázat, 0,01 n/n_m borítottság). Ez arra utal, hogy a bár a K-11-3 mintához képest a diszperzív energiája csökkent (Melléklet, 10.5.2. fejezet, 28. táblázat, K-11-3 diszperzív energia aránya 65%), de továbbra is alkalmas az apoláris kölcsönhatások kialakítására.



71. ábra K-11-3-C minta felületi energiájának specifikus és diszperziós komponensei, 90 °C-on, a felületi borítottság függvényében

A specifikus energia a teljes felületi energia 43%-a, a maximális mért értéke 94,1 mJ/m² (Melléklet, 10.5.6. fejezet 36. táblázat, 0,01 n/n_m borítottság).

A specifikus energia megoszlása ez esetben is bázikus jelleget mutat (72. ábra). Mivel a bázikus komponens értékei a felületi borítottsággal változnak, a felülete a specifikus felületi energia szempontjából inhomogénnek mondható (Melléklet, 10.5.6. fejezet 37. táblázat).



72. ábra K-11-3-C minta specifikus energiájának sav-bázis komponensei a felületi borítottság függvényében, 90 °C-on

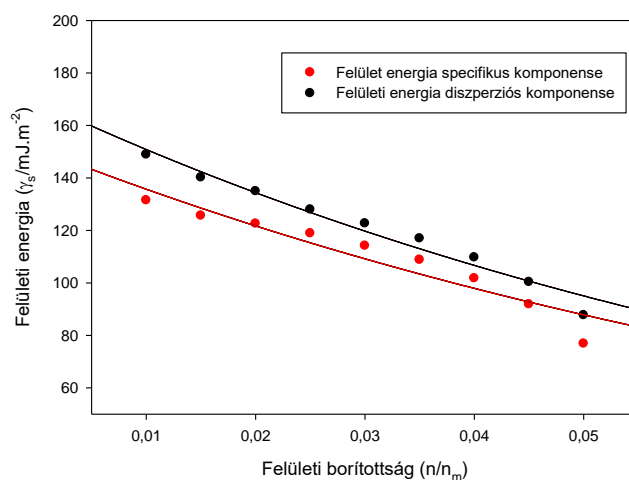
Összehasonlítva a K-11-3-C (Melléklet, 10.5.6. fejezet 37. táblázat) és a K-11-3 (Melléklet, 10.5.2. fejezet 29. táblázat) mintákat; látható, hogy a bázikus komponensek értékei gyakorlatilag nem változnak. A savas komponens értékei a duplájára növekedtek, de így sem

érik el a bázikus komponens értékeinek 10%-át, így a változás mértéke elhanyagolható. Ez a jelenség katalitikus szempontból pozitív, mivel a felület energetikai stabilitását jelenti.

6.6.7. Ciklikussági vizsgálat (HNT1-C)

Vizsgáltuk a nyers, nagy fajlagos felülettel rendelkező halloysit minta újrahasználhatóságát is. 5 cikluson keresztül vizsgáltuk az oxálsav-bontási hatékonyságot, mely az utolsó ciklus végére kis mértékben csökkent (1. ciklus, 42 mérés átlaga alapján 84%, 5. ciklus, 8 mérés átlaga alapján 78%).

A felületi energia diszperziós és specifikus komponense is erősen függ a felületi borítottságtól, így a felület heterogénnek tekinthető (73. ábra). A kiindulási mintával összehasonlítva (6.5.4. fejezet, HNT1 minta, 27. táblázat), mind a diszperziós, mind a specifikus energia kismértékben nőtt. A diszperziós komponens a teljes felületi energia 53%-át teszi ki, maximális mért értéke 148,9 mJ/m² (Melléklet, 10.5.7. fejezet, 38. táblázat, 0,010 n/n_m felületi borítottság). A specifikus komponens 47%, maximuma 131,5 mJ/m² (Melléklet, 10.5.7. fejezet, 38. táblázat, 0,010 n/n_m felületi borítottság).



73. ábra HNT1-C minta felületi energiájának specifikus és diszperziós komponensei, 130 °C-on, a felületi borítottság függvényében

A specifikus felületi energia bázikus komponense dominál (Melléklet, 10.5.7. fejezet, 39. táblázat).

Az eredményeket a kiindulási HNT1 mintával összehasonlítva (Melléklet, 10.5.4. fejezet 33. táblázat), megállapítható, hogy a savas komponens értékei gyakorlatilag nem változtak, a

bázikus komponens értéke viszont jelentősen lecsökkent (a felület savasodik), amely magyarázatot ad a bontási hatások csökkenésére.

6.6.8. A bontási hatások és a felületi/termodinamikai tulajdonságok közötti korreláció keresése

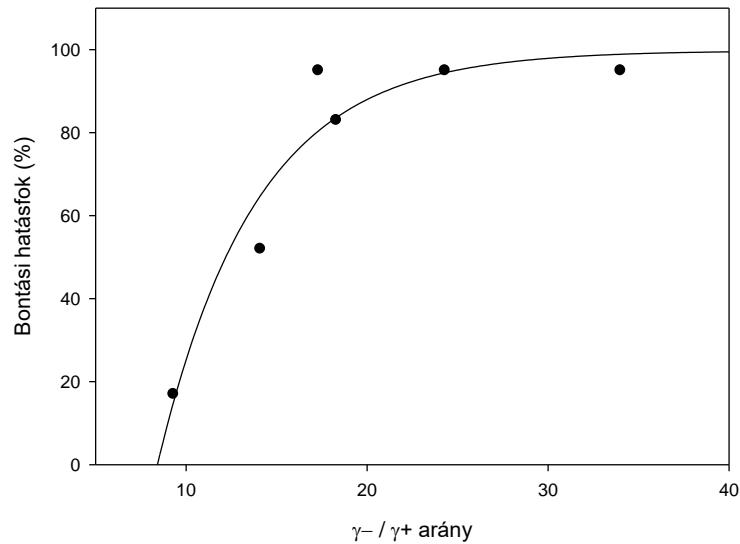
A nagyszámú felületmódosított minta, valamint a felületi energia diszperziós és specifikus, valamint a specifikus felületi energia savas és bázikus paramétereinek közötti korreláció keresés során azzal a feltételezéssel élünk, hogy

- 1) inkább a fotoérzékeny felületi komplexek létrejötte, mint a kristályszerkezet felelős a fotoaktivitásért,
- 2) A kötőhelyek és a potenciálisan kialakítható kötések igen változatosak lehetnek kötés-erősség és sav-bázis szempontból is,
- 3) Ezért elsősorban a diszperziós/specifikus komponensek, (γ^d / γ^{ab}) valamint a specifikus energia savas/bázikus (γ^- / γ^+) komponenseinek **aránya** és a bontási hatások között kerestünk összefüggést.

Az összehasonlítás eredményét a **22. táblázat** tartalmazza, a bontási hatások, valamint a sav-bázis komponensarány közötti szoros korrelációt a **74. ábra** mutatja.

22. táblázat A vizsgált minták bontási hatások, diszperzív/specifikus, valamint savas/bázikus komponenseinek aránya

Katalizátor minta	Bontási hatások átlag (%)	γ^- / γ^+	γ^d / γ^{ab}
K	17	9,3	0,7752
K-11-3	95	34,0	1,8182
K-8-3W	95	24,3	1,4706
K-11-3-C	95	17,3	1,3511
HNT1	83	18,3	0,8929
HNT1-C	72	16,5	1,1323
SHNT-400-45-TiO ₂	52	14,1	0,6849

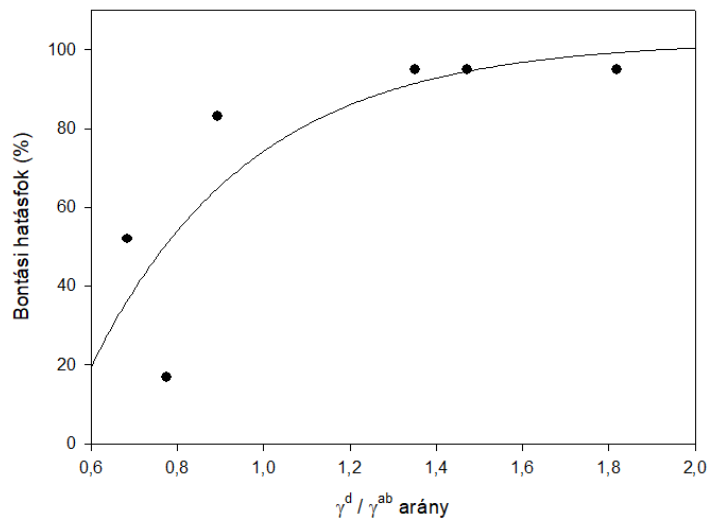


74. ábra Korreláció a vizsgált kaolinit és halloysit minták bontási hatásfoka, valamint sav/bázis komponens-aránya között

Az összefüggés a következő egyenlettel írható le, a korrelációs együttható (R) 0,9615 volt.

$$\eta(\%) = -371,038 + 470,807 \cdot \left(1 - \exp\left(-0,1843 \cdot \left(\frac{\gamma^-}{\gamma^+}\right)\right)\right)$$

A diszperziós/specifikus komponensek aránya és a bontási hatásfok közötti összefüggést a **75. ábra** mutatja.



75. ábra Korreláció a vizsgált kaolinit és halloysit minták bontási hatásfoka, valamint diszperziós/specifikus komponens-aránya között

Az összefüggés az alábbi egyenlettel írható le, a korrelációs együttható (R) 0,8127 volt.

$$\eta(\%) = -317,4 + 417,4 \cdot \left(1 - 0,0669 \left(\frac{\gamma^d}{\gamma^{ab}}\right)\right)$$

6.6.9. Az IGC módszerrel meghatározott sav/bázis tulajdonságokból levonható következtetések

Fontos kiemelni, hogy a TPD, ^1H MAS NMR vizsgálatok alapján az agyagásványok felületmódosítása hőkezeléssel, vagy savazással az Al-koordinációs szám változásán keresztül savas kötőhelyek kialakulását eredményezi, amely javítja a fotokémiai aktivitást.

Az IGC vizsgálatok alapján a felületi energia diszperziós és specifikus komponensének aránya, valamint a specifikus felületi energia savas és bázikus komponensének aránya szoros korrelációban van a bontási hatásokkal és egy gyök-típusú függvényt ír le. Ez tervezési szempontból azt jelenti, hogy a katalitikus hatások növelése, valamint a hatások ismételhetsége, stabilitása érdekében a specifikus és nem specifikus kötőhelyek **arányát** szükséges optimalizálni.

A felület jellemzésére alkalmazott módszerek (TPD, ^1H MAS NMR) segíthetik és kiegészíthetik az IGC módszert, de a tervezhetőség szempontjából nem helyettesíthetik azt.

7. Összefoglalás

Munkám alapvető célja a vizsgálati körbe bevont agyagásványok felületmódosítása, valamint a felületi tulajdonságok és a fotokémiai aktivitás közötti kapcsolat feltárása volt.

A fotokémiai aktivitás növeléséhez szükséges paraméterek meghatározásához egy szennyezőanyagoktól mentes, jól kristályosodott, kereskedelmi forgalomban kapható agyagásvány vizsgálatát végeztük el. A szerkezeti hibahelyek kialakítása hőkezeléssel történt. ²⁷Al MAS NMR spektroszkópiai vizsgálatok alapján a hibahelyek kialakításával párhuzamosan megjelentek a csökkent koordinációjú Al-hibahelyek. Igazoltam, hogy a hibahelyek növelik a felület savasságát és a fotokémiai aktivitást. A kialakult hibahelyek hozzáférhetőségét, valamint a felületi OH-csoportok közötti erős H-kötések kialakulásának valószínűségét a hőkezelés csökkenti (szérikus viszonyok kedvezőtlenebbek). Érdekesség, hogy a jelentős dehidroxilációt szenvedett minta is jelentős fotokémiai aktivitást mutatott.

A kereskedelmi forgalomban kapható halloysit tulajdonságait természetes lelőhelyről származó mintákkal hasonlítottam össze. Kimutattam, hogy a kezeletlen halloysit minták nagyobb fajlagos felülete (a reakciófelület növekedése miatt) jelentős mértékben növeli a fotokatalitikus hatásfokot.

A TO típusú agyagásványok fotokémiai viselkedésének okát tanulmányozva először azt feltételeztük, hogy a félvezetőkre jellemző e^-/h^+ pár keletkezési mechanizmus megy végbe a fotokémiai folyamat során. Azonban a kumarin-tesztek alapján nem találtam meggyőző korrelációt a keletkezett •OH-gyökök alacsony koncentrációja és a fotokémiai hatásfok között. Ezért joggal feltételezhető, hogy az oxálsav tesztvegyület felületi komplexképző tulajdonsága lehet a fotokémiai aktivitás fizikai-kémiai háttere.

A természetes lelőhelyről származó halloysit vizsgálata rámutatott a fajlagos felület jelentőségére. A magas ásványos és szerkezeti vastartalommal rendelkező kaolinit minta exfoliálhatóságán keresztül megállapítottam, hogy az ásványos szennyező jelenléte gátolja a megfelelő hatékonyságú exfoliációt, feltehetően az ásványos vas hexil-amin interkaláló szerrel alkotott vegyületei gátolják az exfoliációs folyamatot. A kialakított nanostruktúra fotokémiai aktivitása nem változik a kiindulási mintához képest, a fajlagos felület sem növelhető. Az ásványos vasszennyezők savazással való eltávolítása megakadályozta a vegyületképződést, azonban az exfoliáció hatékonysága ez esetben sem bizonyult megfelelőnek. Ennek oka a szerkezeti vas jelenléte. Az Al^{3+} -iont helyettesítő Fe^{3+} -ion méretbeli különbsége szerkezeti

változást okoz az oktaédes rétegben, az oktaédes és tetraédes réteg méretbeli különbségének csökkenése pedig megakadályozza a TO réteg feltekeredését, elősegítve a különálló TO rétegek visszarendeződését. A kialakított nanoanyag nem rendelkezett mérhető fotokémiai aktivitással és a fajlagos felület csökkent. Jelenleg nem áll rendelkezésre olyan gazdaságos módszer, amellyel a visszarendeződés megakadályozható lenne és a fotoaktivitás sem sérülne.

A fajlagos felület növelésének eredménytelensége után, a szennyezésektől mentes agyagásvány tapasztalatait felhasználva vizsgáltam a vassal szennyezett kaolinit minta fotokémiai aktivitását befolyásoló tényezőket. A hibahelyek kialakítására és a vastartalom mennyiségének optimalizálására savazást alkalmaztam. A sósavazás nem rontja az aluminoszilikát szerkezetet, de az oktaédes Al-koordináció penta- és tetraédes koordinációra csökkenhet, elsősorban a felületen/töretfelületen. A hibahelyek növelik a fotokémiai bontás hatásfokát, de a hatásfok reprodukálhatóságát csak hosszas preparációs munkával, tapasztalati úton sikerült biztosítani. A savazás mellett hőkezelést alkalmazva további hibahelyek vihetők a szerkezetbe.

Környezeti szempontból érdeklődésre számot tartó modell vegyületek bonthatóságának példáján rávilágítottam a felület tervezésének szükségességére, amit célszerűen vegyületcsoportonként szükséges megtenni. Az aromások fotokémiai bonthatóságához a gyűrű felnyílás energiáját fotonnal nem lehet biztosítani, az csak pl. kémiai úton biztosítható. A redukációs folyamatokhoz a vendég-oxid megfelelő morfológiájának biztosítása érdekében preparációs módszert szükséges kidolgozni.

Az IGC vizsgálatok megerősítik azt a feltételezést, amely szerint a fotoérzékeny felületi komplexek kialakulásának lehetősége biztosítja a fotoaktivitást. Ugyanakkor rámutattak arra is, hogy a felület inhomogenitása rendkívül sokféle formájú és kötési energia tekintetében is rendkívül diverz formákat alakíthat ki. Ezért a diszperziós és a specifikus kötési formáknak, valamint a sav-bázis kötési formáknak, továbbá ezek arányának meghatározó szerepük van a katalitikus hatásfok reprodukálhatóságára. Következésképpen a IGC módszer energetikai - és sav-bázis szempontból komplexebb képet ad egy heterogén felületről, mint a TPD vagy a ^1H NMR spektroszkópia, de a felület jellemzésében az IGC-nek nagyon jó kiegészítője lehet a TPD és a ^1H NMR módszer is. Megmutattam a TPD módszer lehetőségeit és korlátait is. Ugyanakkor az IGC egyelőre még nem helyettesítheti ezt.

8. Tézisek

1. Vizsgáltam a jól kristályosodott, szennyezőket nem tartalmazó agyagásvány fotokémiai aktivitását befolyásoló tényezőit. Tulajdonságait két kevés szennyezőanyagot tartalmazó, természetes lelőhelyről származó agyagásvánnyal hasonlítottam össze.
 - 1.1. A hőkezelés hatására OH-csoportok szakadnak le a felületről, amely csökkent Al-koordinációjú hibahelyeket képez. A hőmérséklet és a kezelési idő növelésével először az ^VAl , majd a $^{\text{IV}}\text{Al}$ koordináció jelenik meg egyre nagyobb mennyiségben, amely a felületi savas kötőhelyek mennyiségét növeli meg a TPD és a ^1H MAS NMR eredmények alapján.
 - 1.2. A fotokémiai aktivitás hőkezelés hatására növekszik. Érdekes, hogy jelentős mennyiségű (83%) OH-csoport veszteség és szerkezeti bomlás esetén is a kezeletlen halloysitnál nagyobb oxálsav-bontási hatékonysággal rendelkezik a minta.
 - 1.3. A fotodegradáció mechanizmusának vizsgálata során $\bullet\text{OH}$ -gyök keletkezést feltételeztünk, azonban az eredmények nem korrelálnak az oxálsav-bontási hatékonysággal. Így a klasszikus, félvezetőkre jellemző bontási mechanizmus ebben az esetben nem alkalmazható. Feltehetően az oxálsav komplexképző tulajdonsága is szerepet játszik a folyamat során.

Vonatkozó fejezet: 6.1. A hibahelyek hatása a fotokémiai aktivitásra: kereskedelmi (SHNT) és természetes halloysitok (HNT1, HNT2)

2. Ásványos és szerkezeti vasszennyezőt tartalmazó kaolinit fajlagos felületének növelése érdekében csereinterkalációs eljárással exfoliáltam a réteges szerkezetet.
 - 2.1. Az ásványos vastartalom jelenléte esetén a fajlagos felület nem növekedett, az exfoliáció csak alacsony hatásfokkal ($30\pm 5\%$) volt megvalósítható. Feltételezett oka az ásványos vas és a hexil-amin között kialakuló komplex rétegstabilizáló hatása.
 - 2.2. Az exfoliációs eljárást végrehajtottam az ásványos vastartalom savazással történő eltávolítása után is. Az exfoliáció hatékonysága ebben az esetben is alacsony volt, a fajlagos felület jelentősen lecsökkent. Ennek oka elsősorban a szerkezeti vas jelenlétéhez köthető. Az Al^{3+} iont helyettesítő Fe^{3+} ion a cellaparaméterek módosításával kimerevíti a szerkezetet, megakadályozza a TO-réteg feltekeredését, elősegítve a szerkezeti visszarendeződést.

Vonatkozó fejezet: 6.2. Magas ásványos és szerkezeti vastartalommal rendelkező kaolin exfoliálhatóságának vizsgálata

3. Vizsgáltam a magas vastartalommal rendelkező, természetes lelőhelyről származó kaolinit fotokémiai aktivitásának növelési lehetőségét.
 - 3.1. A savazás hibahelyeket alakított ki a felületen, a szerkezet viszont érintetlenül maradt. Az ásványos vastartalom mennyisége csökkent.
 - 3.2. Érdekeség, hogy az oxálsav bontási hatékonyság ugyan növekedett, de a reprodukálhatóság csak egy minta esetében valósult meg.
 - 3.3. A jól teljesítő mintát hőkezelésnek alávetve bizonyítható, hogy nem csak a vastartalom csökkenése, hanem az Al-koordinációs szám változása is fokozza a fotokémiai aktivitást.

Vonatkozó fejezet: 6.3. Az ásványos és a szerkezeti vas szerepének vizsgálata az agyagásványok fotokémiai aktivitásában

4. Előkísérleti jelleggel vizsgáltam, hogy a fotokémiai aktivitás komplexképzésen alapuló mechanizmusa alkalmazható-e más tesztvegyületekre is; illetve, hogy a katalizátor kialakításával kapcsolatos eddigi eredmények felhasználhatók-e más kompozit-rendszerekre is.
 - 4.1. A halloysit-ZnO katalizátor jelenlétében végzett metilnarancs fotodegradáció, mint tesztelési módszer megkérdőjelezhető, mivel a nagy adszorpciós kapacitás ellehetetlenítette a fotodegradáció és a felületi adszorpció elkülönítését.
 - 4.2. A 4-nitrofenol és a toluol bonthatóságának vizsgálata részleges eredményeket szolgáltatott, észlelhető a halloysit-ZnO kompozit fotokémiai aktivitása, azonban a rendszer energiája nem volt elegendő ahhoz, hogy a teljes mineralizáció végbemenjen.
 - 4.3. A jövőben célszerű lehet az agyagásvány katalizátorok tervezését molekulatípusonként elvégezni.

Vonatkozó fejezet: 6.5. Kísérlet környezetvédelmi szempontból figyelemre méltó tesztvegyületek bontására, felületmódosított TO típusú agyagásványokon: toluol, metilnarancs és 4-nitrofenol bontása

5. Vizsgáltam a kialakított katalizátorok felületi sav/bázis tulajdonságait IGC módszerrel.
 - 5.1. Az eredmények alapján a diszperziós komponens bázikus jellegének növekedése erős korrelációt mutat a minták fotokémiai aktivitásával. Az összefüggés meghatározása jelentősen megkönnyíti a katalizátorok adott tesztanyagra történő tervezhetőségét.
 - 5.2. Látszólag ellentmondó, hogy míg a ^1H MAS NMR vizsgálatok savas kötőhelyek kialakulását mutatták a felületkezelési eljárások hatására, addig az IGC módszer a

bázikus komponens-arány növekedésével hozta összefüggésbe a fotokémiai aktivitás növekedését.

- 5.3. Az eredmény csak látszólag ellentmondó, a módszerek eltérő eredménye azon alapszik, hogy a míg a ^1H MAS NMR módszer a teljes szerkezetről, addig az IGC a molekula számára hozzáférhető felületről szolgáltat információt. Ezen értelmezésben a két módszer információtartalma kiegészíti egymást.

Vonatkozó fejezet: 6.6. Kísérlet a felület sav/bázis tulajdonságainak jellemzésére, inverz gázkromatográfiás (IGC) módszerrel

9. Publikációk, előadások és poszterek jegyzéke

9.1. Dolgozat témájához kapcsolódó publikációk, előadások és poszterek jegyzéke

Publikációk

1. Veronika Vágvölgyi, **Katalin Győrfi**, Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, János Kristóf: *The role of thermal analysis in the development of high-iron-content kaolinite-based photocatalysts*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09350-2>
2. **Katalin Győrfi**, Veronika Vágvölgyi, Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Róbert K. Szilágyi, Kornélia Baán, Szabolcs Balogh, János Kristóf: *Kaolins of high iron-content as photocatalysts: Challenges of acidic surface modifications and mechanistic insights*, Applied Clay Science, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105722>
3. Balázs Zsirka, Veronika Vágvölgyi, **Katalin Győrfi**, Erzsébet Horváth, Róbert K. Szilágyi, Erzsébet Szabo-Bárdos, Szabolcs Balogh, János Kristóf: *Compositional, structural, and surface characterization of heat-treated halloysite samples: Influence of surface treatment on photochemical activity*, Applied Clay Science, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106222>

Előadások, poszterek

1. **Katalin Győrfi**, Balázs Zsirka, Veronika Vágvölgyi, Erzsébet Horváth, János Kristóf: *The exfoliation and the photochemical properties of a high iron content kaolinite*, XVI Hungarian – Italian Symposium on Spectrochemistry: Technological innovation for water science and sustainable aquatic biodiversity, 2018. október 3-6
2. **Győrfi Katalin**: *Vastartalmú kaolinit nanostruktúrák előállítása, szerkezeti és fotokémiai tulajdonságainak vizsgálata*, XXXIV. Országos tudományos diákköri konferencia, 2019. március 22.
3. Erzsébet Horváth, János Kristóf, Veronika Vágvölgyi, **Katalin Győrfi**, Balázs Zsirka: *The role of thermal analysis in the development of iron-containing nano-kaolinite photocatalysts*, 5th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry & 14th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis, 2019. augusztus 27-30.

4. **Katalin Győrfi**, Balázs Zsirka, Veronika Vágvölgyi, Erzsébet Horváth, János Kristóf: *Exfoliation, surface modification and photocatalytic application of an iron-rich kaolinite*, 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, 2019. június 21.
5. Veronika Vágvölgyi, **Katalin Győrfi**, Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, János Kristóf: *Influence of the modified iron content on the photocatalytic activity of kaolinite*, 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, 2019. június 21.
6. **Győrfi Katalin**, Zsirka Balázs, Vágvölgyi Veronika, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Savazással módosított magas vastartalmú kaolinit szerkezeti és felületi jellemzése, fotokémiai aktivitásának vizsgálata*, Pannon Tudományos Nap, 2019. október 16.
7. **Katalin Győrfi**: *Surface modification of iron rich kaolinite with acid treatment: characterisation of structure and surfaces*, Green Solutions 2019 Conference, 2019. december 11.

9.2. Dolgozat témájához nem közvetlenül kapcsolódó publikációk, előadások és poszterek jegyzéke

Előadások, poszterek

1. **Győrfi Katalin**, Zsirka Balázs, Vágvölgyi Veronika, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Vastartalmú kaolinit felületmódosítása és alkalmazhatósága modell vízszennyező eltávolításában*, XLI. Kémiai Előadói Napok, 2018. október 15-17.
2. **Győrfi Katalin**, Zsirka Balázs, Vágvölgyi Veronika, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Felületmódosított kaolinit környezetvédelmi alkalmazhatósága egy modell vízszennyező fotodegradációja tükrében*, PhD hallgatói Projekt Workshop, 2018. november 13.
3. **Győrfi Katalin**, Zsirka Balázs, Vágvölgyi Veronika, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Vassal szennyezett kaolinit felületmódosítása és környezetvédelmi alkalmazhatóságának vizsgálata egy modell vízszennyező fotodegradációjának függvényében*, PhD hallgatók anyagtudományi napja XVIII., 2018. november 26.
4. Zsirka Balázs, Horváth Erzsébet, **Győrfi Katalin**, Vágvölgyi Veronika, Kristóf János: *Agyagásvány – TiO₂ hibridek előállítása és katalitikus alkalmazása*, Fiatal Analitikusok XXVI. Előadóülése, 2018. november 12.
5. Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, Veronika Vágvölgyi, János Kristóf, **Katalin Győrfi**: *Synthesis, characterisation and application of clay-TiO₂ hibrides*, XVI Hungarian – Italian Symposium on Spectrochemistry: Technological innovation for water science and sustainable aquatic biodiversity, 2018. október 3-6.
6. Veronika Vágvölgyi, Erzsébet Horváth, Balázs Zsirka, János Kristóf, **Katalin Győrfi**: *Preparation and characterization of halloysite nanostructure with defected sites*, XVI Hungarian – Italian Symposium on Spectrochemistry: Technological innovation for water science and sustainable aquatic biodiversity, 2018. október 3-6.

7. Zsirka Balázs, Horváth Erzsébet, **Győrfi Katalin**, Vágvölgyi Veronika, Kristóf János: *Agyagásvány-TiO₂ hibridek előállítása és alkalmazása egy modell vízszennyező eltávolításában*, Az MTA Termoanalitikai Munkabizottság, valamint az MKE Termoanalitikai szakcsoportjának közös rendezvénye, 2018. november 26.
8. Balázs Zsirka, Erzsébet Horváth, **Katalin Győrfi**, Veronika Vágvölgyi, János Kristóf: *Synthesis, characterisation and photocatalytic application of halloysite-based nano-hybrids*, 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, 2019. június 21.
9. Zsirka Balázs, Vágvölgyi Veronika, **Győrfi Katalin**, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Termikus analízis alkalmazása az agyagásvány alapú fotokatalizátorok fejlesztésében*, MTA Termoanalitikai Munkabizottság, MKE Termoanalitikai Szakcsoport, 2019. december 10.
10. Zsirka Balázs, Vágvölgyi Veronika, **Győrfi Katalin**, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *A termikus analízis szerepe az agyagásvány alapú fotokatalizátorok fejlesztésében*, XIV. Környezetvédelmi Analitikai és Technológiai Konferencia & 62. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2019. november 11-13.
11. Zsirka Balázs, **Győrfi Katalin**, Vágvölgyi Veronika, Juzsakova Tatjana, Horváth Erzsébet, Kristóf János: *Nanohalloysit kompozit előállítása és alkalmazása modell vízszennyező eltávolításában*, Pannon Tudományos Nap, 2019. október 16.
12. Balázs, Zsirka; **Katalin, Győrfi**; Veronika, Vágvölgyi; Erzsébet, Horváth; János, Kristóf: *Photocatalytic activity of clays*, Central European Conference on Photochemistry (CECP2020), 2020. február. 9.-13
13. Balázs Zsirka, Zoltán Horváth, Veronika Vágvölgyi, **Katalin Győrfi**, Erzsébet Horváth, János Kristóf: *Preparation, structural and photocatalytic characterization of a synthetic kaolinite and its nanocomposites*, The 2nd International Electronic Conference on Mineral Science (IECMS 2021), 2021. március 1.-15.
14. Veronika Vágvölgyi, Balázs Zsirka, **Katalin Győrfi**, Erzsébet Horváth, János Kristóf: *Different methods for preparation of active sites in kaolinite surface and their usability in photocatalytic processes*, The 2nd International Electronic Conference on Mineral Science (IECMS 2021), 2021. március 1.-15.

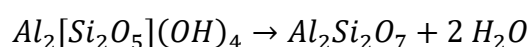
10. Melléklet

10.1. A halloysit mintából távozó OH-csoport mennyiségének számítási módja

A számítás a SHNT-400-180 jelű mintán keresztül kerül bemutatásra.

Kiindulási mintatömeg: 541,6 mg, mely 1,841 mM ($M_{\text{SHNT}} = 294,19 \text{ g/mol}$)

A vízveszteség az alábbi egyenlet szerint az OH-csoportok leszakadásából származik:



Mért tömegveszteség 350 °C felett: 1,8m/m% = 9,7 mg = 0,542 mM, mely 1,084 mM OH-csoportból szabadult fel.

Az 1,084 mM OH-csoport 1,841 mM halloysitből távozott. Ez azt jelenti, hogy 1mM halloysitből 0,584 mM OH-csoportnak kell felszabadulnia.

Mivel a hibahelymentes, telített minta esetén 1 mM halloysit 4 mM OH-csoportot tartalmaz, így a felszabadult 0,584 mM OH-csoport 14,6%, mely kerekítés után 15%.

23. Táblázat Hőkezelést követően a felületen maradó OH-csoport mennyisége TG/DTG adatokból számolva

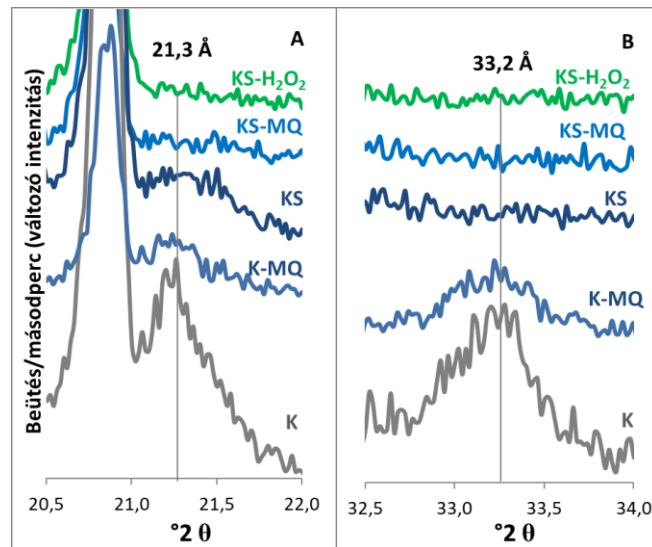
Minták	Kiindulási minta-mennyiség		Dehidroxilációs lépés			OH veszteség	OH veszteség mmol/1mmol -SHNT		Felületen maradó OH mmol/1mmol-SHNT	
	mg	mmol	%	mg	mmol	mmol	mmol	%	mmol	%
SHNT-400-30	581,7	1,977	0,6	3,7	0,206	0,411	0,208	5	3,792	95
SHNT-400-45	592,7	2,015	0,8	4,8	0,266	0,532	0,264	7	3,736	93
SHNT-400-60	583,5	1,983	0,9	5,4	0,300	0,600	0,303	8	3,697	92
SHNT-400-90	602,2	2,047	1,2	7,5	0,417	0,833	0,407	10	3,593	90
SHNT-400-180	541,6	1,841	1,8	9,7	0,542	1,083	0,588	15	3,412	85
SHNT-430-180	553,1	1,880	3,4	19,0	1,053	2,106	1,120	28	2,880	72
SHNT-460-60	562,3	1,911	6,9	38,5	2,140	4,280	2,240	56	1,760	44
SHNT-480-60	599,9	2,039	7,0	42,0	2,333	4,666	2,288	57	1,712	43
SHNT-480-90	610,0	2,073	9,4	57,3	3,186	6,372	3,073	77	0,927	23
SHNT-480-105	615,0	2,090	10,1	62,1	3,451	6,902	3,302	83	0,698	17

10.2. HNT1, HNT2, SHNT és a hőkezelt minták TPD adatai

24. Táblázat Halloysit minták TPD adatai

	T _{max} , (°C)	NH ₃ (mmol/g)	ΣNH ₃ (mmol/g)	T _{max} , (°C)	CO (mmol/g)	ΣCO (mmol/g)	T _{max} , (°C)	CO ₂ (mmol/g)	ΣCO ₂ (mmol/g)
SNHT	144	0,001	0,064	152	0,020	0,060	90	0,002	0,037
	260	0,063		266	0,040		16	0,003	
							262	0,034	
SNHT-200-300	155	0,002	0,005	156	0,003	0,005	90	<0,001	<0,001
	285	0,003		257	0,002		176		
SNHT-400-30	153	0,002	0,002	148	0,005	0,011	88	0,001	0,007
	189	<0,001		248	0,006		161	0,002	
	248	0,014					254	0,004	
SNHT-400-45	157	0,003	0,013	161	0,004	0,015	86	0,001	0,007
	199	<0,001		258	0,011		168	0,001	
	257	0,01					255	0,005	
SNHT-400-60	152	0,001	0,022	151	0,004	0,028	87	<0,001	0,001
	236	0,021		268	0,024		180	<0,001	
							273	0,001	
SNHT-400-90	232	0,023	0,023	163	0,003	0,007	89	<0,001	0,002
				257	0,004		173	0,001	
							259	0,001	
SNHT-400-105	154	<0,001	0,013	170	0,001	0,005	151	0,003	0,005
	262	0,013		254	0,004		251	0,002	
SNHT-400-180	154	0,003	0,007	155	0,005	0,009	86	<0,001	0,003
	207	0,003		254	0,004		166	0,002	
	284	0,001					257	0,001	
SNHT-480-60	158	0,004	0,071	155	0,001	0,021	89	0,001	0,027
	262	0,067		256	0,020		158	0,001	
							263	0,025	
SNHT-480-90	160	0,001	0,068	150	0,002	0,064	86	<0,001	0,051
	276	0,067		265	0,062		144	0,004	
							264	0,047	
SNHT-480-105	160	0,003	0,072	152	0,003	0,039	86	<0,001	0,033
	270	0,069		266	0,036		154	0,003	
							269	0,03	
HNT1	154	0,003	0,168	266	0,099	0,099	88	0,002	0,058
	254	0,168					178	0,001	
							259	0,058	
HNT2	155	0,006	0,096	263	0,058	0,058	85	0,001	0,021
	255	0,096					146	0,017	
							254	0,021	

10.3. Vastartalom mennyiségének változása a savazás és az exfoliáció hatására



76. ábra Ásványos vasszennyezés mennyiségének változása a savazás, az exfoliáció és felület tisztítás hatására (A: hematit, B: goethit)

10.4. Vastartalommal rendelkező kaolinit minta termikus analízise

25. táblázat Hőmérséklet-tartományok és a hozzá tartozó tömegveszteség

	ΔT	T_{\max}	Δm			ΔT	T_{\max}	Δm	
	(°C)	(°C)	(mg)	(%)		(°C)	(°C)	(mg)	(%)
K m= 116,2mg	30-115	70	0,8	0,7	CRTA m= 231,0mg	23-123	66	2,0	0,9
	115-205		0,5	0,4		123-188		0,8	0,3
	205-315	256	0,7	0,6		188-292	240	1,5	0,6
	315-380		0,2	0,2		292-361		0,5	0,2
	380-690	522	6,0	5,2		361-484	462-473	6,3	2,7
	690-760		0,3	0,3		484-675		5,6	2,4
						675-800		0,4	0,2
K-11-6 m= 120,3mg	25-180	70	1,7	1,4	CRTA m= 232,5mg	25-195	55	2,9	1,2
	180-265		0,2	0,2		195-235		0,2	0,1
	265-355		0,3	0,2		235-332		0,5	0,2
	355-695	525	6,8	5,7		332-482	460-475	7,6	3,3
	695-800		0,3	0,2		482-652		5,6	2,4
						652-770		0,7	0,7
K-5-6 m=111,3mg	25-188	75	1,6	1,4	CRTA m= 234,1mg	25-172	55	3,1	1,3
	188-325	250	0,8	0,7		172-290	230	1,4	0,6
	325-433		0,5	0,4		280-328		0,3	0,1
	433-675	522	5,8	5,2		328-488	460-480	7,6	3,2
	675-800	715	0,5	0,4		488-670		5,2	2,2
						670-795		0,7	0,3

10.5. IGC módszerrel meghatározott felületi tulajdonságok adatai

10.5.1. Kezeletlen minta (K)

26. táblázat K minta Dorris-Grey módszerrel meghatározott diszperziós és specifikus felületi energiája a borítottság függvényében, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	Diszperziós energia γ_s^d	Specifikus energia γ_s^{ab}
		(mJ/m ²)	
90	0,010	162,4	208,9
	0,015	128,9	166,9
	0,020	105,9	132,6
	0,025	93,4	129,1
	0,030	81,6	117,4
	0,035	69,5	106,6
	0,040	51,9	92,9
	0,045	23,5	62,9
	0,050	72,8	20,7

27. táblázat K minta Dell Volpe módszerrel meghatározott sav-bázis felületi energiája, különböző felületi borítottság mellett, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	A specifikus felületi energia savas komponense γ_s^+	A specifikus felületi energia bázikus komponense γ_s^-
		(mJ/m ²)	
90	0,010	34,4	317,3
	0,015	27,3	254,8
	0,020	20,2	217,5
	0,025	20,5	203,1
	0,030	18,7	184,3
	0,035	16,3	173,9
	0,040	13,0	165,8
	0,045	4,6	213,7
	0,050	4,9	22,1

10.5.2. Savazott kaolinit minta (K-11-3)

28. táblázat K-11-3 minta Dorris-Grey módszerrel meghatározott diszperziós és specifikus felületi energiája a borítottság függvényében, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	Diszperziós energia γ_s^d	Specifikus energia γ_s^{ab}
		(mJ/m ²)	
90	0,010	120,7	66,3
	0,015	92,7	62,6
	0,020	75,5	58,5
	0,025	64,5	53,3
	0,030	59,0	51,3
	0,035	52,0	47,6
	0,040	43,1	43,6
	0,045	31,0	37,1
	0,050	14,1	25,9

29. táblázat K-11-3 minta Dell Volpe módszerrel meghatározott sav-bázis felületi energiája, különböző felületi borítottság mellett, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	A specifikus felületi energia savas komponense γ_s^+	A specifikus felületi energia bázikus komponense γ_s^-
		(mJ/m ²)	
90	0,010	5,7	194,4
	0,015	5,9	167,6
	0,020	5,7	150,2
	0,025	5,3	132,8
	0,030	5,1	128,6
	0,035	4,7	120,9
	0,040	4,1	114,8
	0,045	3,4	101,5
	0,050	2,3	71,6

10.5.3. Savazott kaolinit minta (K-8-3-W)

30. táblázat K-8-3-W minta Dorris-Grey módszerrel meghatározott diszperziós és specifikus felületi energiája a borítottság függvényében, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	Diszperziós energia γ_s^d	Specifikus energia γ_s^{ab}
		(mJ/m ²)	
90	0,010	82,9	56,1
	0,015	65,4	51,6
	0,020	57,6	48,1
	0,025	52,6	44,8
	0,030	48,8	42,4
	0,035	43,3	38,3
	0,040	37,5	34,8
	0,045	31,4	31,3
	0,050	25,1	27,9

31. táblázat K-8-3-W minta Dell Volpe módszerrel meghatározott sav-bázis felületi energiája, különböző felületi borítottság mellett, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	A specifikus felületi energia savas komponense γ_s^+	A specifikus felületi energia bázikus komponense γ_s^-
		(mJ/m ²)	
90	0,010	5,7	139,2
	0,015	5,5	121,6
	0,020	5,0	115,0
	0,025	4,7	106,2
	0,030	4,4	101,2
	0,035	4,0	91,1
	0,040	3,6	84,4
	0,045	3,1	77,8
	0,050	2,7	71,8

10.5.4. Nyers halloysit minta (HNT1)

32. táblázat HNT1 minta Dorris-Grey módszerrel meghatározott diszperziós és specifikus felületi energiája a borítottság függvényében, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	Diszperziós energia γ_s^d	Specifikus energia γ_s^{ab}
		(mJ/m ²)	
90	0,010	129,6	145,6
	0,015	123,2	143,5
	0,020	114,7	138,0
	0,025	108,2	130,6
	0,030	105,9	128,4
	0,035	102,5	124,9
	0,040	97,1	117,4
	0,045	86,8	171,3
	0,050	59,6	139,0

33. táblázat HNT1 minta Dell Volpe módszerrel meghatározott sav-bázis felületi energiája, különböző felületi borítottság mellett, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	A specifikus felületi energia savas komponense γ_s^+	A specifikus felületi energia bázikus komponense γ_s^-
		(mJ/m ²)	
90	0,010	17,0	311,7
	0,015	16,9	304,6
	0,020	16,3	292,3
	0,025	15,5	274,7
	0,030	14,5	283,6
	0,035	12,9	303,1
	0,040	9,6	359,8
	0,045	11,0	667,3
	0,050	8,4	573,4

10.5.5. SHNT – TiO₂ kompozit (SHNT-400-45-TiO₂)

34. táblázat SHNT-400-45-TiO₂ minta Dorris-Grey módszerrel meghatározott diszperziós és specifikus felületi energiája a borítottság függvényében, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	Diszperziós energia γ_s^d	Specifikus energia γ_s^{ab}
		(mJ/m ²)	
90	0,010	91,2	133,2
	0,015	81,4	123,0
	0,020	71,5	112,0
	0,025	70,6	106,1
	0,030	70,1	97,1
	0,035	69,5	85,0
	0,040	68,8	62,4
	0,045	67,9	172,1
	0,050	66,7	154,6

35. táblázat SHNT-400-45-TiO₂ minta Dell Volpe módszerrel meghatározott sav-bázis felületi energiája, különböző felületi borítottság mellett, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	A specifikus felületi energia savas komponense γ_s^+	A specifikus felületi energia bázikus komponense γ_s^-
		(mJ/m ²)	
90	0,010	17,7	250,6
	0,015	16,7	226,5
	0,020	15,4	203,8
	0,025	14,0	201,1
	0,030	11,9	197,9
	0,035	9,1	199,0
	0,040	4,8	201,3
	0,045	36,3	204,0
	0,050	28,8	207,2

10.5.6. Ciklikussági vizsgálatok (K-11-3-C)

36. táblázat K-11-3-C minta Dorris-Grey módszerrel meghatározott diszperziós és specifikus felületi energiája a borítottság függvényében, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	Diszperziós energia	Specifikus energia
		γ_s^d	γ_s^{ab}
		(mJ/m ²)	
90	0,010	127,0	94,1
	0,015	109,7	87,5
	0,020	93,4	79,9
	0,025	81,6	73,8
	0,030	74,4	71,1
	0,035	63,6	65,2
	0,040	49,2	58,2
	0,045	28,9	46,0
	0,050	1,3	18,7

37. táblázat K-11-3-C minta Dell Volpe módszerrel meghatározott sav-bázis felületi energiája, különböző felületi borítottság mellett, 90 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	A specifikus felületi energia savas komponense	A specifikus felületi energia bázikus komponense
		γ_s^+	γ_s^-
		(mJ/m ²)	
90	0,010	11,3	196,0
	0,015	10,2	186,7
	0,020	9,7	165,4
	0,025	9,0	150,6
	0,030	8,6	146,5
	0,035	8,0	132,5
	0,040	7,3	116,7
	0,045	6,2	85,0
	0,050	4,7	18,6

10.5.7. Ciklikussági vizsgálat (HNT1-C)

38. táblázat HNT1-C minta Dorris-Grey módszerrel meghatározott diszperziós és specifikus felületi energiája a borítottság függvényében, 130 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	Diszperziós energia	Specifikus energia
		γ_s^d	γ_s^{ab}
(mJ/m ²)			
130	0,010	148,9	131,5
	0,015	140,2	125,7
	0,020	134,9	122,6
	0,025	128,0	118,9
	0,030	122,7	114,2
	0,035	116,9	108,8
	0,040	109,7	101,8
	0,045	100,4	91,9
	0,050	87,7	76,9

39. táblázat HNT1-C minta Dell Volpe módszerrel meghatározott sav-bázis felületi energiája, különböző felületi borítottság mellett, 130 °C-on

Hőmérséklet [°C]	Felületi borítottság (n/n _m)	A specifikus felületi energia savas komponense	A specifikus felületi energia bázikus komponense
		γ_s^+	γ_s^-
(mJ/m ²)			
130	0,010	16,2	266,8
	0,015	15,4	257,0
	0,020	14,9	251,5
	0,025	14,4	244,8
	0,030	13,7	237,1
	0,035	12,8	231,3
	0,040	11,6	223,5
	0,045	9,9	212,5
	0,050	7,5	195,9

11. Irodalomjegyzék

1. Velde B. *Introduction to clay minerals — Chemistry, origins, uses and environmental significance*, **1992**; 205; doi:10.1016/0169-1317(93)90027-X.
2. Bergaya F, Lagaly G. *Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science*. *Dev Clay Sci*, **2006**;1:1–18; doi:10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
3. Guggenheim S, Adams JM, Bain DC, Bergaya F, Brigatti MF, Drits VA, Formoso M.M.L, Galán E, Kogure T, Stanjek H. *Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy: report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006*. *Clay Miner*, **2006**;41:863–77; doi:10.1180/0009855064140225.
4. Szakáll S. *Ásványrendszertan*. Miskolci Egyetemi Kiadó, **2007**;204–6, 222, 229, 238, 259–62, 264, 273, 276–7.
5. Brigatti M.F., Galan E, Theng B.K.G. *Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals*. *Dev Clay Sci*, **2006**; 1:19–86; doi:10.1016/S1572-4352(05)01002-0.
6. Szakáll S. *Ásvány - és kőzettan alapjai (31 kötet)*. Digitális Egyetem, 2011; 26.
7. Cheng H, Zhou Y, Liu Q. *Kaolinite nanomaterials: Preparation, properties and functional applications*. *Nanomater from clay miner A new approach to green funct mater*, **2019**;285–334; doi:10.1016/B978-0-12-814533-3.00006-5.
8. Hováth E. *Réteges szerkezetű anyagok és vegyesoxid bevonatok vizsgálata rezgési spektroszkópiai módszerekkel*. MTA doktori értekezés Pannon Egy Veszprém, **2010**;118.
9. A Duarte H, P. M, Heine T, Guimares L. *Clay Mineral Nanotubes: Stability, Structure and Properties*. *Stoichiom Mater Sci - When Numbers Matter*, **2012**; doi:10.5772/34459.
10. Lipsicas M, Straley C, Costanzo P.M, Giese R.F. *Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites II The dynamic structure*. *J Colloid Interface Sci*, **1985**; 107:221–30; doi:10.1016/0021-9797(85)90165-1.
11. Costanzo P.M, Giese R.F. *Dehydration of synthetic hydrated kaolinites: a model for the hydration of halloysite (10 A)*. *Clays Clay Miner*, **1985**; 33:415–23; doi:10.1346/ccmn.1985.0330507.
12. Glotov A, Stavitskaya A, Novikov A, Semenov A, Ivanov E, Gushchin P, Darrat Y, Vinokurov V, Lvov Y.. *Halloysite based core-shell nanosystems: Synthesis and application*. *Nanomater from clay miner A new approach to green funct mater*, **2019**; 203–56; doi:10.1016/B978-0-12-814533-3.00004-1.
13. Peng Y. *Nanosized tubular clay minerals Halloysite and imogolite*. Elsevier, 2016.
14. Li X, Liu Q, Cheng H, Zhang S, Frost RL. *Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process*. *J Colloid Interface Sci*, **2015**; doi:10.1016/j.jcis.2014.12.039.
15. Singh B. *Why does halloysite roll? - A new model*. *Clays Clay Miner*, **1996**; 44:191–6; doi:10.1346/CCMN.1996.0440204.
16. Abdullayev E, Joshi A, Wei W, Zhao Y, Lvov Y. *Enlargement of halloysite clay nanotube lumen by selective etching of aluminum oxide*. *ACS Nano*, **2012**; 6:7216–26; doi:10.1021/nn302328x.
17. Pushpaetha P, Rugmini S, Lalithambika M. *Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalysts*. *Appl Clay Sci*, **2005**; 30:141–53; doi:10.1016/j.clay.2005.03.011.
18. Zhou Z, Gunter WD. *The nature of the surface charge of kaolinite*. *Clays Clay Miner*, **1992**; 40:365–8; doi:10.1346/CCMN.1992.0400320.
19. Huertas FJ, Chou L, Wollast R. *Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part I Surface speciation*. *Geochim Cosmochim Acta*, **1998**; 62:417–31; doi:https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00366-9.

20. Bergaya F, Lagaly G, Vayer M. *Chapter 12.10 Cation and Anion Exchange*. Dev Clay Sci, **2006**; 1:979–1001; doi:10.1016/S1572-4352(05)01036-6.
21. Barrow NS, Scullard A, Collis N. *Surface Selective ¹H and ²⁷Al MAS NMR Observations of strontium oxide doped γ -alumina surface binding sites of strontium oxide on γ -alumina identified for the first time*. Johnson Matthey Technol Rev, **2016**; 60:90–7; doi:10.1595/205651316X690943.
22. DeCanio EC, Edwards JC, Bruno JW. *Solid-State ¹H MAS NMR Characterization of γ -Alumina and Modified γ -Aluminas*. J Catal, **1994**;148:76–83; doi:10.1006/JCAT.1994.1187.
23. Gleizes AN, Samélor D, Vahlas C, Sarou-Kanian V, Florian P, Massiot D. *Temperature dependent 4-, 5- and 6-fold coordination of aluminum in MOCVD-grown amorphous alumina films: from local coordination to material properties*. Adv Sci Technol, **2014**;91:123–33; doi:10.4028/www.scientific.net/AST.91.123.
24. Doubi HG, Montouillout V, Lecomte Nana GL, Nait Ali B, Konan LK, Smith A. *²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Characterization of the structural evolution of a lateritic clay under acidic and alkaline treatments*. J Mater Sci Eng, **2018**;07:1–7; doi:10.4172/2169-0022.1000409.
25. Samain L, Jaworski A, Edén M, Ladd DM, Seo DK, Javier Garcia-Garcia F, Haussermann U. *Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃*. J Solid State Chem, **2014**; 217:1–8; doi:10.1016/j.jssc.2014.05.004.
26. Wang Z, Jiang Y, Yi X, Zhou C, Rawal A, Hook J, Liu Z, Deng F, Zheng A, Baiker A, Huang J. *Discovery of homogeneously dispersed pentacoordinated Al(V) species on the surface of amorphous silica-alumina*, **2016**, doi:-
27. Newman RH, Childs CW, Churchman GJ. *Aluminium coordination and structural disorder in halloysite and kaolinite by ²⁷Al NMR spectroscopy*. Clay Miner, **1994**; 29:305–12; doi:10.1180/claymin.1994.029.3.01.
28. G. W. Brindley. *Aspects of ordered-disordered in clay minerals - A review*. J Chem Inf Model, **1977**; 53:1003–111; doi:-
29. Stucki J.W. *Chapter 8 Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals*, **2006**; 423–75; doi:10.1016/S1572-4352(05)01013-5.
30. Macht F, Eusterhues K, Pronk G.J., Totsche K.U. *Specific surface area of clay minerals: Comparison between atomic force microscopy measurements and bulk-gas (N₂) and -liquid (EGME) adsorption methods*. Appl Clay Sci, **2011**; 53:20–6; doi:10.1016/j.clay.2011.04.006.
31. Bickmore B.R., Nagy K.L., Sandlin P.E., Crater T.S. *Quantifying surface areas of clays by atomic force microscopy*. Am Mineral, **2002**; 87:780–3; doi:10.2138/am-2002-5-622.
32. Vollet D.R., Macedo J.D., Mascarenhas Y.P. *Pore structure characterization of kaolin, metakaolin, and their acid-treated products using small-angle X-ray scattering*. Appl Clay Sci, **1994**; 8:397–404; doi:10.1016/0169-1317(94)90035-3.
33. Peng Y., Daoyong T., Annabi-Bergaya F, Wenchang Y., Fan M, Dong L, Hongping He. *Changes in structure, morphology, porosity and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating*. Respir Care, **2013**; 58:561–73; doi:10.1346/CCMN.2012.0600602.
34. Kwon S, Hwang H, Lee Y. *Effect of pressure treatment on the specific surface area in kaolin group minerals*. Crystals, **2019**; 9:1–8; doi:10.3390/cryst9100528.
35. Kuila U, Prasad M. *Specific surface area and pore-size distribution in clays and shales*. Geophys Prospect, **2013**; 61:341–62; doi:10.1111/1365-2478.12028.
36. Luo Z. *A practical guide to transmission electron microscopy, Volume I: Fundamentals.*, **2016**; Momentum Press Engineering, ISBN: 9781606507032
37. Pasbakhsh P, Churchman GJ, Keeling JL. *Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers*. Appl Clay Sci, **2013**; 74:47–57; doi:10.1016/j.clay.2012.06.014.

38. Yonghoo J., Jae Hyun S., Yangjun J., Sang Uck L., Sohn D. *Opening and blocking the inner-pores of halloysite*. Chem Commun, **2013**; 49:4519–21; doi:10.1039/c3cc40465j.
39. Lagaly G, Ogawa M, Dékány I. *Chapter 73 Clay Mineral Organic Interactions*. Dev Clay Sci, **2006**; 1:309–77; doi:10.1016/S1572-4352(05)01010-X.
40. Mahdavi F, Abdul R, Khanif Y. *Intercalation of urea into kaolinite for preparation of controlled release fertilizer*. Chem Ind Chem Eng Q, **2014**; 20:207–13; doi:10.2298/CICEQ121004001M.
41. Frost R.L, Kristof J, Horvath E, Klopogge J.T. *Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite*. Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc, **2000**; 56:1711–29; doi:10.1016/S1386-1425(00)00224-9.
42. Frost R.L, Kristof J, Horvath E, Martens W.N, Klopogge J.T. *Complexity of intercalation of hydrazine into kaolinite - A controlled rate thermal analysis and DRIFT spectroscopic study*. J Colloid Interface Sci, **2002**; 251:350–9; doi:10.1006/jcis.2002.8384.
43. Shuai Z., Qinfu L., Hongfei C., Feng G., Cun L., Teppen BJ. *Mechanism responsible for intercalation of dimethyl sulfoxide in kaolinite: Molecular dynamics simulations*. Appl Clay Sci, **2018**; 151:46–53; doi:10.1016/j.clay.2017.10.022.
44. Ható Z, Makó É, Kristóf T. *Water-mediated potassium acetate intercalation in kaolinite as revealed by molecular simulation*. J Mol Model, **2014**; 20; doi:10.1007/s00894-014-2140-9.
45. Hongfei C., Shuai Z., Qinfu L., Xiaoguang L., Frost R.L. *The molecular structure of kaolinite-potassium acetate intercalation complexes: A combined experimental and molecular dynamic simulation study*. Appl Clay Sci, **2015**; 116–117:273–80; doi:10.1016/j.clay.2015.04.008.
46. Frost R.L, Kristof J, Horvath E, Klopogge J.T. *Modification of kaolinite surfaces through intercalation with potassium acetate, II*. J Colloid Interface Sci, **1999**; 214:109–17; doi:10.1006/jcis.1999.6177.
47. Olejnik S, Posner AM, Quirk JP. *The intercalation of polar organic compounds into kaolinite*. Clay Miner, **1970**;8:421–34; doi:10.1180/claymin.1970.008.4.05.
48. Frost R.L, Kristof J, Klopogge J.T, Horvath E. *Deintercalation of hydrazine-intercalated kaolinite in dry and moist air*. J Colloid Interface Sci, **2002**; 246:164–74; doi:10.1006/jcis.2001.8011.
49. Elbokl T.A, Detellier C. *Intercalation of cyclic imides in kaolinite*. J Colloid Interface Sci, **2008**; 323:338–48; doi:10.1016/j.jcis.2008.04.003.
50. Zongrog W., Wan Z., Zhenqian Z., Likun C., Zongfei Z., Yong L. Ma N., Piyi D. *Formation of a kaolinite-serine intercalation compound via exchange of the pre-intercalated transition molecules in kaolinite with serine*. Appl Clay Sci, **2017**; 135:378–85; doi:10.1016/j.clay.2016.10.020.
51. Horváth E, Kristóf J, Frost R.L, Rédey Á, Vágvölgyi V, Cseh T. *Hydrazine-hydrate intercalated halloysite under controlled-rate thermal analysis conditions*. J Therm Anal Calorim, **2003**; 71:707–14; doi:10.1023/A:1023301504396.
52. Mellouk S, Cherifi S, Sassi M, Marouf-Khelifa K, Bengueddach A, Schott J, Khelifa A. *Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions*. Appl Clay Sci, **2009**; 44:230–6; doi:10.1016/j.clay.2009.02.008.
53. Mahrez N, Bendenia S, Marouf-Khelifa K, Batonneau-Gener I, Khelifa A. *Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide*. Compos Interfaces, **2015**; 22:403–17; doi:10.1080/09276440.2015.1036581.
54. Zsirka B, Horváth E, Szabó P, Juzsakova T, Szilágyi RK, Fertig D, Makó É, Varga T, Kónya Z, Kukovecz Á, Kristóf J. *Thin-walled nanoscrolls by multi-step intercalation from tubular halloysite-10 Å and its rearrangement upon peroxide treatment*. Appl Surf Sci, **2017**; 399:245–54; doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.053.

55. Xiaoguang L., Qinfu L., Hongfei C., Shuai Z., Frost R.L. *Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process*. J Colloid Interface Sci, 2015;444:74–80; doi:10.1016/j.jcis.2014.12.039.
56. Gardolinski J.E.F.C., Lagaly G. *Grafted organic derivatives of kaolinite: II Intercalation of primary n-alkylamines and delamination*. Clay Miner, **2005**; 40:547–56; doi:10.1180/0009855054040191.
57. Peng Y., Daoyong T., Annabi-Bergaya F, Wenchang Y., Dong L., Zongwen L. *From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: Effect of the temperature of intercalation*. Appl Clay Sci, **2013**; 83–84:68–76; doi:10.1016/j.clay.2013.08.027.
58. Zsirka B, Horváth E, Makó É, Kurdi R, Kristóf J. *Preparation and characterization of kaolinite nanostructures: reaction pathways, morphology and structural order*. Clay Miner, **2015**; doi:10.1180/claymin.2015.050.3.06.
59. Xiaoguang L., Qinfu L., Hongfei C., Komarneni S. *High-yield production of mesoporous nanoscrolls from kaolinite by ultrasonic assisted exfoliation*. Microporous Mesoporous Mater, **2017**; 241:66–71; doi:10.1016/j.micromeso.2016.12.006.
60. Hongfei C., Qinfu L., Jinshan Z., Jing Y., Frost R.L. *Delamination of kaolinite-potassium acetate intercalates by ball-milling*. J Colloid Interface Sci, **2010**; 348:355–9; doi:10.1016/j.jcis.2010.05.006.
61. Jikan S.S., Badarulzaman N.A., Yahaya S, Adamu A.D. *Delamination of kaolinite by intercalation of urea using milling*. Mater Sci Forum, **2017**; 888 MSF:136–40; doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.888.136.
62. Yan L, Zhang C, Xu Z. *Highly effective delamination of kaolinite and emergence of a novel nanoclub-like crystal*. J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed, **2008**; 23:566–70; doi:10.1007/s11595-007-4566-8.
63. Tironi A, Trezza MA, Irassar EF, Scian AN. *Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolan Activity*. Procedia Mater Sci, **2012**; 1 :343–50; doi:10.1016/j.mspro.2012.06.046.
64. Heller-Kallai L. *Chapter 72 Thermally Modified Clay Minerals*. Dev Clay Sci, 2006; 1:289–308; doi:10.1016/S1572-4352(05)01009-3.
65. Yuan P. *Thermal-Treatment-Induced Deformations and Modifications of Halloysite*. Dev Clay Sci, **2016**; 7:137–66; doi:10.1016/B978-0-08-100293-3.00007-8.
66. Sperinck S, Raiteri P, Marks N, Wright K. *Dehydroxylation of kaolinite to metakaolin - A molecular dynamics study*. J Mater Chem, **2011**; 21:2118–25; doi:10.1039/c0jm01748e.
67. Varga G. *The structure of kaolinite and metakaolinite*. Epa - J Silic Based Compos Mater, **2007**; 5 9:6–9; doi:10.14382/epitoanyag-jsbcm.2007.2.
68. Chen C.Y, Lan G.S, Tuan W.H. *Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts*. Ceram Int, **2000**; 26:715–20; doi:10.1016/S0272-8842(00)00009-2.
69. Zhang A, Zhang Y, Zhu Z. *Thermal properties of Halloysite nanotubes (HNTs) intercalation complexes-A review*. E3S Web Conf, **2019**; 131: doi:10.1051/e3sconf/201913101055.
70. Tole I, Habermehl-Cwirzen K, Cwirzen A. *Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review*. Mineral Petrol, **2019**; 113:449–62; doi:10.1007/s00710-019-00666-y.
71. Komadel P, Madejová J. *Chapter 71 Acid Activation of Clay Minerals*. Dev Clay Sci, 2006;1:263–87; doi:10.1016/S1572-4352(05)01008-1.
72. Huertas FJ, Chou L, Wollast R. *Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II: Kinetic study*. Geochim Cosmochim Acta, **1999**;63:3261–75; doi:10.1016/S0016-7037(99)00249-5.
73. Wieland E, Stumm W. *Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solutions at 25°C*. Geochim Cosmochim Acta, **1992**; 56:3339–55; doi:10.1016/0016-7037(92)90382-S.

74. Sutherland SH, Maurice PA, Zhou Q. *Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics*. *Am Mineral*, **1999**; 84:620–8; doi:10.2138/am-1999-0415.
75. Gao W, Zhao S, Wu H, Deligeer W, Asuha S. *Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue*. *Appl Clay Sci*, **2016**;1 26:98–106; doi:10.1016/j.clay.2016.03.006.
76. Johansson U. *Adsorption of Silane Coupling Agents onto Kaolinite Surfaces*. *Clay Miner*, **1999**; 34:239–46; doi:10.1180/claymin.1999.034.2.04.
77. Fatimah I. *Preparation, characterization and physicochemical study of 3-amino propyl trimethoxy silane-modified kaolinite for Pb(II) adsorption*. *J King Saud Univ - Sci*, **2018**; 30:250–7; doi:10.1016/j.jksus.2017.04.006.
78. Meroufel B, Zenasni MA. *Preparation, characterization, and heavy metal ion adsorption property of APTES-modified kaolin: Comparative study with original clay*. *Handb Environ Mater Manag*, **2019**; 1167–90; doi:10.1007/978-3-319-73645-7_132.
79. Tan D, Yuan P, Annabi-Bergaya F, Liu D, Wang L, Liu H, He H. *Loading and in vitro release of ibuprofen in tubular halloysite*. *Appl Clay Sci*, **2014**; 96:50–5; doi:10.1016/j.clay.2014.01.018.
80. Lun H, Ouyang J, Yang H. *Natural halloysite nanotubes modified as an aspirin carrier*. *RSC Adv*, **2014**; 4:44197–202; doi:10.1039/c4ra09006c.
81. *KAOLIN MARKET - GROWTH, TRENDS, COVID-19 IMPACT, AND FORECASTS (2021 - 2026)* b.d. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/kaolin-market>. Accessed b.d.
82. Prasad M.S, Reid K.J, Murray H.H. *Kaolin: processing, properties and applications*. *Appl Clay Sci*, **1991**;6:87–119; doi:10.1016/0169-1317(91)90001-P.
83. Shahzamani M, Rezaeian I, Loghmani MS, Zahedi P, Rezaeian A. *Effects of BaSO₄, CaCO₃, kaolin and quartz fillers on mechanical, chemical and morphological properties of cast polyurethane*. *Plast Rubber Compos*, **2012**; 41:263–9; doi:10.1179/1743289811Y.0000000035.
84. *Making an impact on the rubber and plastics industries* b.d.<https://kaolin.basf.com/applications/market/selected/plasticsandrubber>. Accessed b.d.
85. Haddar A. El, Gharibi E, Azdimousa A, Fagel N, Amrani El Hassani I-E El, Ouahabi M El. *Characterization of halloysite (North East Rif, Morocco): evaluation of its suitability for the ceramics industry*. *Clay Miner*, **2018**; 53:65–78; doi:10.1180/clm.2018.5.
86. Jia Y.X., Sun L.J., Chen X.G., An M., Sang X.M. *A review on polymer/kaolinite nanocomposites*. *Adv Mater Res*, **2013**;750–752:213–6; doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.213.
87. Kausar A. *Review on polymer/halloysite nanotube nanocomposite*. *Polym - Plast Technol Eng*, **2018**; 57:548–64; doi:10.1080/03602559.2017.1329436.
88. Macêdo Neto JC de, Botan R, Lona L.M.F., Neto J.E., Pippo W.A. *Polystyrene/kaolinite nanocomposite synthesis and characterization via in situ emulsion polymerization*. *Polym Bull*, **2015**; 72:387–404; doi:10.1007/s00289-014-1282-3.
89. Wang Y.L., Lee B.S., Chang K.C., Chiu H.C., Lin F.H., Lin C.P. *Characterization, fluoride release and recharge properties of polymer-kaolinite nanocomposite resins*. *Compos Sci Technol*, **2007**; 67:3409–16; doi:10.1016/j.compscitech.2007.03.018.
90. Tas C.E., Hendessi S., Baysal M., Unal S., Cebeci F.C., Menciloglu Y.Z, Unal H. *Halloysite nanotubes/polyethylene nanocomposites for active food packaging materials with ethylene scavenging and gas barrier properties*. *Food Bioprocess Technol*, **2017**;10:789–98; doi:10.1007/s11947-017-1860-0.
91. Neji A.B., Jridi M, kchaou H, Nasri M, Dhoubi Sahnoun R. *Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-kaolinite nanocomposite*. *Polym Test*, **2020**; 84:106380; doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106380.

92. Mousa M, Evans N.D, Oreffo R.O.C, Dawson J.I. *Clay nanoparticles for regenerative medicine and biomaterial design: A review of clay bioactivity*. *Biomaterials*, **2018**; 159:204–14; doi:10.1016/j.biomaterials.2017.12.024.
93. Pierchala M.K, Makaremi M, Tan H.L, Pushpamalar J, Muniyandy S, Solouk A, Lee S.M., Pasbakhsh P. *Nanotubes in nanofibers: Antibacterial multilayered polylactic acid/halloysite/gentamicin membranes for bone regeneration application*. *Appl Clay Sci*, **2018**;160:95–105; doi:10.1016/j.clay.2017.12.016.
94. Dai X, Guo Q, Zhao Y, Zhang P, Zhang T, Zhang X, Li C. *Functional silver nanoparticle as a benign antimicrobial agent that eradicates antibiotic-resistant bacteria and promotes wound healing*. *ACS Appl Mater Interfaces*, **2016**; 8:25798–807; doi:10.1021/acsami.6b09267.
95. Guo F, Aryana S, Han Y, Jiao Y. *A review of the synthesis and applications of polymer-nanoclay composites*. *Appl Sci*, **2018**; 8:1–29; doi:10.3390/app8091696.
96. Keskin B, Ağtaş M, Ormancı-Acar T, Türken T, İmer D.Y, Ünal S, Menciloglu Y.Z, Ucar-Demir T, Koyuncu I. *Halloysite nanotube blended nanocomposite ultrafiltration membranes for reactive dye removal*. *Water Sci Technol*, **2021**; 83:271–83; doi: 10.2166/wst.2020.573.
97. Abukhadra M.R, AlHammadi A, El-Sherbeeney A.M, Salam M.A, El-Meligy M.A, Awwad E.M, Luqman M. *Enhancing the removal of organic and inorganic selenium ions using an exfoliated kaolinite/cellulose fibres nanocomposite*. *Carbohydr Polym*, **2021**; 252:117163; doi:10.1016/j.carbpol.2020.117163.
98. Abukhadra M.R, Bakry B.M, Adlii A, Yakout SM, El-Zaidy M.A. *Facile conversion of kaolinite into clay nanotubes (KNTs) of enhanced adsorption properties for toxic heavy metals (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Cr^{6+}) from water*. *J Hazard Mater*, **2019**; 374:296–308; doi:10.1016/j.jhazmat.2019.04.047.
99. Dim P.E, Mustapha L.S, Termtanun M, Okafor J.O. *Adsorption of chromium(VI) and iron(III) ions onto acid-modified kaolinite: Isotherm, kinetics and thermodynamics studies*. *Arab J Chem*, **2021**; 14:103064; doi:10.1016/j.arabjc.2021.103064.
100. Deng L, Yuan P, Liu D, Du P, Zhou J, Wei Y, Song Y., Liu Y. *Effects of calcination and acid treatment on improving benzene adsorption performance of halloysite*. *Appl Clay Sci*, **2019**; 181:105240; doi:10.1016/j.clay.2019.105240.
101. Krasilin AA, Danilovich DP, Yudina EB, Bruyere S, Ghanbaja J, Ivanov VK. *Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls*. *Appl Clay Sci*, **2019**; 173:1–11; doi:10.1016/j.clay.2019.03.007.
102. Cai X, Li C, Tang Q, Zhen B, Xie X, Zhu W, Zhuo C., Whang L. *Assembling kaolinite nanotube at water/oil interface for enhancing Pickering emulsion stability*. *Appl Clay Sci*, **2019**; 172:115–22; doi:10.1016/j.clay.2019.02.021.
103. Kpogbemabou D, Lecomte-Nana G, Aimable A, Bienia M, Niknam V, Carrion C. *Oil-in-water pickering emulsions stabilized by phyllosilicates at high solid content*. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*, **2014**; 463:85–92; doi:10.1016/j.colsurfa.2014.09.037.
104. Araújo FR, Baptista JG, Marçal L, Ciuffi KJ, Nassar EJ, Calefi P.S., Vicente M.A., Trujillano R., Rives V., Gil A., Korili S., de Faria E.. *Versatile heterogeneous dipicolinate complexes grafted into kaolinite: Catalytic oxidation of hydrocarbons and degradation of dyes*. *Catal Today*, **2014**; 227:105–15; doi:10.1016/j.cattod.2013.09.031.
105. Dong X, Sun Z, Zhang X, Li C, Zheng S. *Construction of BiOCl/g-C₃N₄/kaolinite composite and its enhanced photocatalysis performance under visible-light irradiation*. *J Taiwan Inst Chem Eng*, **2018**; 84:203–11; doi:10.1016/j.jtice.2018.01.017.
106. Mishra A, Mehta A, Basu S. *Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review*. *J Environ Chem Eng*, **2018**; 6:6088–107; doi:10.1016/j.jece.2018.09.029.
107. Szczepanik B. *Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review*. *Appl Clay Sci*, **2017**; 141:227–39; doi:10.1016/j.clay.2017.02.029.

108. Vimonses V, Chong M.N, Jin B. *Evaluation of the physical properties and photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin*. Microporous Mesoporous Mater, **2010**; 132:201–9; doi:10.1016/j.micromeso.2010.02.021.
109. Chong M.N, Vimonses V, Lei S, Jin B, Chow C, Saint C. *Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst*. Microporous Mesoporous Mater, **2009**; 117:233–42; doi:10.1016/j.micromeso.2008.06.039.
110. Papoulis D, Komarneni S, Panagiotaras D, Stathatos E, Toli D, Christoforidis K.C, Fernández García M., Li H., Yin S., Sato T., Katsuki H. *Halloysite–TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and photocatalytic activity*. Appl Catal B Environ, **2013**;132–133:416–22; doi:10.1016/j.apcatb.2012.12.012.
111. Mamulová Kutláková K, Tokarský J, Peikertová P. *Functional and eco-friendly nanocomposite kaolinite/ZnO with high photocatalytic activity*. Appl Catal B Environ, **2015**;162:392–400; doi:10.1016/j.apcatb.2014.07.018.
112. Yan Z, Yang H, Ouyang J, Tang A. *In situ loading of highly-dispersed CuO nanoparticles on hydroxyl-group-rich SiO₂-AlOOH composite nanosheets for CO catalytic oxidation.*, **2017**; doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.043>
113. Cheng ZL, Sun W. *Preparation of nano-CuO-loaded halloysite nanotubes with high catalytic activity for selective oxidation of cyclohexene*. Chinese Chem Lett, **2016**; 27:81–4; doi:10.1016/j.ccllet.2015.08.002.
114. Ma W, Hu J, Yoza B.A, Wang Q, Zhang X, Li Q.X, Gou S., Chen C. *Kaolinite based catalysts for efficient ozonation of recalcitrant organic chemicals in water*. Appl Clay Sci, **2019**; 175:159–68; doi:10.1016/j.clay.2019.04.011.
115. Yang H, Tong D, Dong Y, Ren L, Fang K, Zhou C., Yu W. *Kaolinite: A natural and stable catalyst for depolymerization of cellulose to reducing sugars in water*. Appl Clay Sci, **2020**; 188:105512; doi:10.1016/j.clay.2020.105512.
116. Mathew R, Khan S.U. *Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents*. J Agric Food Chem, **1996**; 44:3996–4000; doi:10.1021/jf960123w.
117. Xia K, Jeong C.Y. *Photodegradation of the endocrine-disrupting chemical 4-nonylphenol in biosolids applied to soil*. Journal of environmental quality, **2004**; 1574:1568–74; 10.1016/j.jphotochem.2012.10.009
118. Kibanova D, Trejo M, Destailats H, Cervini-Silva J. *Photocatalytic activity of kaolinite*. Catal Commun, **2011**;12:698–702; doi:10.1016/j.catcom.2010.10.029.
119. Shawky A, El-Sheikh S.M, Rashed M.N, Abdo S.M, El-Dosoqy T.I. *Exfoliated kaolinite nanolayers as an alternative photocatalyst with superb activity*. J Environ Chem Eng, **2019**; 7:103174; doi:10.1016/j.jece.2019.103174.
120. Szabó P, Zsirka B, Fertig D, Horváth E, Csizmadia T, Kristóf J. *Delaminated kaolinites as potential photocatalysts: Tracking degradation of Na-benzenesulfonate test compound adsorbed on the dry surface of kaolinite nanostructures*. Catal Today, **2017**; 287:37–44; doi:10.1016/j.cattod.2017.01.051.
121. Wang J.Q, Huang Y.X, Pan Y, Mi J.X. *Hydrothermal synthesis of high purity zeolite A from natural kaolin without calcination*. Microporous Mesoporous Mater, **2014**; 199:50–6; doi:10.1016/j.micromeso.2014.08.002.
122. Zunino F, Scrivener K. *Increasing the kaolinite content of raw clays using particle classification techniques for use as supplementary cementitious materials*. Constr Build Mater, **2020**;244:118335; doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.118335.
123. Du C, Yang H. *Investigation of the physicochemical aspects from natural kaolin to Al-MCM-41 mesoporous materials*. J Colloid Interface Sci, **2012**; 369:216–22; doi:10.1016/j.jcis.2011.12.041.
124. Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D, Delvaux B. *Halloysite clay minerals — a review*. Clay Miner, **2005**; 40:383–426; doi:10.1180/0009855054040180.

125. Flores Segura J.C, Reyes Cruz V.E, Legorreta García F, Hernández Cruz L.E, Veloz Rodríguez M.A. *Purification of kaolin clays by means of electrochemical techniques (Chapter 14)*. Recent Dev Metall Mater Environ MI Pech-Canul, al, Ed, **2012**;145–154;.
126. Gougazeh M. *Removal of iron and titanium contaminants from Jordanian Kaolins by using chemical leaching*. J Taibah Univ Sci, **2018**;12:247–54; doi:10.1080/16583655.2018.1465714.
127. Tuncuk A, Ciftlik S, Akcil A. *Factorial experiments for iron removal from kaolin by using single and two-step leaching with sulfuric acid*. Hydrometallurgy, **2013**; 134–135:80–6; doi:10.1016/j.hydromet.2013.02.006.
128. Li F.B, Chen J.J, Liu C.S, Dong J, Liu T.X. *Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol A*. Biol Fertil Soils, **2006**; 42:409–17; doi:10.1007/s00374-006-0084-7.
129. Faust B.C, Hoffmann M.R, Bahnemann D.W. *Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of α -Fe₂O₃*. J Phys Chem, **1989**; 93:6371–81; doi:10.1021/j100354a021.
130. Kormann C, Bahnemann D.W, Hoffmann M.R. *Environmental photochemistry: Is iron oxide (hematite) an active photocatalyst? A comparative study: α -Fe₂O₃, ZnO, TiO₂*. J Photochem Photobiol A Chem, **1989**; 48:161–9; doi:10.1016/1010-6030(89)87099-6.
131. Muraro P.C.L, Mortari S.R, Vizzotto B.S, Chuy G, Santos C dos, Brum L.F.W., da Silva W.L. *Iron oxide nanocatalyst with titanium and silver nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity on the degradation of Rhodamine B dye*. Sci Rep, **2020**; 10:1–9; doi:10.1038/s41598-020-59987-0.
132. Jang JS, Yoon KY, Xiao Y, Fan FRF, Bard AJ. *Development of a potential Fe₂O₃-based photocatalyst thin film for water oxidation by scanning electrochemical microscopy: Effects of Ag-Fe₂O₃ nanocomposite and Sn doping*. Chem Mater, **2009**;21:4803–10; doi:10.1021/cm901056c.
133. Watanabe A, Kozuka H. *Photoanodic properties of sol-gel-derived Fe₂O₃ thin films containing dispersed gold and silver particles*. J Phys Chem B, **2003**; 107:12713–20; doi:10.1021/jp0303568.
134. Zhang H, Ming H, Lian S, Huang H, Li H, Zhang L, Liu Y., Kang Z., Lee S. *Fe₂O₃/carbon quantum dots complex photocatalysts and their enhanced photocatalytic activity under visible light*. Dalt Trans, **2011**; 40:10822–5; doi:10.1039/c1dt11147g.
135. Yu B.Y, Kwak S.Y. *Carbon quantum dots embedded with mesoporous hematite nanospheres as efficient visible light-active photocatalysts*. J Mater Chem, **2012**; 22:8345–53; doi:10.1039/c2jm16931b.
136. Li F.B, Li X.Z, Liu C.S, Liu T.X. *Effect of alumina on photocatalytic activity of iron oxides for bisphenol A degradation*. J Hazard Mater, **2007**; 149:199–207; doi:10.1016/j.jhazmat.2007.03.069.
137. Wang J, Chen Y, Liu G, Cao Y. *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of inexpensive and non-toxic Fe₂O₃-Fe₃O₄ nano-composites supported by montmorillonite and modified by graphene*. Compos Part B Eng, **2017**;114:211–22; doi:10.1016/j.compositesb.2017.01.055.
138. Hou K, Wang G, Zhu Y, Ezzatahmadi N, Fu L, Tang A, Yang H, Xi Y. *Sepiolite/Fe₃O₄ composite for effective degradation of diuron*. Appl Clay Sci, **2019**;181: doi:10.1016/j.clay.2019.105243.
139. Szczepanik B, Rogala P, Słomkiewicz P.M, Banaś D, Kubala-Kukuś A, Stabrawa I. *Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂-halloysite and Fe₂O₃-halloysite nanocomposites for photodegradation of chloroanilines in water*. Appl Clay Sci, **2017**;149:118–26; doi:10.1016/j.clay.2017.08.016.
140. Santos L.R dos, Mascarenhas A.J.S, Silva L.A. *Preparation and evaluation of composite with a natural red clay and TiO₂ for dye discoloration assisted by visible light*. Appl Clay Sci, **2017**;135:603–10; doi:10.1016/j.clay.2016.11.002.

141. Shannon R.D. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallogr Sect A, **1976**; 32:751–67; doi:10.1107/S0567739476001551.
142. Ruby C, Refait P, Génin J-MR, Delineau T, Yvon J. *Evidence of structural Fe(II) ions in Font-Bouillant kaolinites: a Mössbauer study*. Clay Miner, **1999**; 34:515–8; doi:10.1180/000985599546307.
143. Stucki J.W. *Chapter 8 Properties and Behaviour of Iron in Clay Minerals*. Dev Clay Sci, **2006**; 1:423–75; doi:10.1016/S1572-4352(05)01013-5.
144. Petit S, Decarreau A. *Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinites*. Clay Miner, **1990**; 25:181–96; doi:10.1180/claymin.1990.025.2.04.
145. Iriarte I, Petit S, Huertas FJ, Fiore S, Grauby O, Decarreau A, Linares J. *Synthesis of kaolinite with a high level of Fe³⁺ for Al substitution*. Clays Clay Miner, **2005**; 53:1–10; doi:10.1346/CCMN.2005.0530101.
146. Mestdagh M.M, Vielvoye L, Herbillon A.J. *Iron in kaolinite: II The relationship between kaolinite crystallinity and iron content*. Clay Miner, **1980**; 15:1–13; doi:10.1180/claymin.1980.015.1.01.
147. Schroeder P.A, Pruett R.J. *Fe ordering in kaolinite; insights from ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy*. Am Mineral, **1996**; 81:26–38; doi:10.2138/am-1996-1-204.
148. Jepson WB, Rowse JB. *The composition of kaolinite: An electron microscope microprobe study*. Clays Clay Miner, **1975**; 23:310–7; <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230407>.
149. Wada S-I. *Iron-Rich Halloysite(10Å) with Crumpled Lamellar Morphology from Hokkaido, Japan*. Clays Clay Miner, **1982**; 30:315–7; doi:10.1346/CCMN.1982.0300411.
150. Noro H. *Hexagonal platy halloysite in an altered tuff bed, Komaki City, Aichi Prefecture, Central Japan*. Clay Miner, 1986;21:401–15; doi:10.1180/claymin.1986.021.3.11.
151. Kaliva M, Vamvakaki M. *Chapter 17 - Nanomaterials characterization*. Elsevier Inc., **2020**;
152. Plancon A, Giese RF, Synder R. *The Hinckley Index for Kaolinites*. Clay Miner, **1988**; 12; doi:10.1180/claymin.1988.023.3.02.
153. Hinckley D.N. *Variability an „crystallinity” values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina*. Clay Clay Miner, **1962**; 11:229–35; doi:10.1346/CCMN.1962.0110122.
154. Mako É, Kovács A, Horváth E, Kristóf J. *Kaolinite-potassium acetate and halloysite-potassium acetate complexes prepared by mechanochemical, solution and homogenization techniques: a comparative study*. Clay Miner, **2014**; 49:457–71; doi:10.1180/claymin.2014.049.3.08.
155. Du X, Liu Q, Cheng H. *Preparation and analysis of kaolinite intercalated by potassium acetate*. Adv Mater Res, **2011**; 150–151:1220–4; doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.150-151.1220.
156. Frost R.L, Kristof J, Horvath E, Klopogge JT. *Rehydration and phase changes of potassium acetate-intercalated halloysite at 298 K*. J Colloid Interface Sci, **2000**; 226:318–27; doi:10.1006/jcis.2000.6807.
157. Frost R.L, Kristof J, Klopogge JT, Horvath E. *Rehydration of Potassium Acetate-Intercalated Kaolinite at 298 K*. Langmuir, **2000**; 16:5402–8; doi:10.1021/la9915522.
158. Kristóf J, Tóth M, Gábor M, Szabó P, Frost R.L. *Study of the structure and thermal behaviour of intercalated kaolinites*. J Therm Anal, **1997**; 49:1441–8; doi:10.1007/BF01983703.
159. Tunney J.J, Detellier C. *Preparation and characterization of two distinct ethylene glycol derivatives of kaolinite*. Clays Clay Miner, **1994**; 42:552–60; doi:10.1346/CCMN.1994.0420506.
160. Hou X.J, Li H, Li S, He P. *Theoretical Study of the Intercalation Behavior of Ethylene Glycol on Kaolinite*. J Phys Chem C, **2014**; 118:26017–26; doi:10.1021/jp506628n.
161. Matusik J, Gaweł A, Bielańska E, Osuch W, Bahranowski K. *The effect of structural order on nanotubes derived from Kaolin-group minerals*. Clays Clay Miner, **2009**; 57:452–64; doi:10.1346/CCMN.2009.0570406.

162. Matusik J, Wisła-Walsh E, Gawel A, Bielańska E, Bahranowski K. *Surface area and porosity of nanotubes obtained from kaolin minerals of different structural order*. *Clays Clay Miner*, **2011**; 59:116–35; doi:10.1346/CCMN.2011.0590202.
163. Petit S. *Chapter 12.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. *Dev Clay Sci*, **2006**; 1:909–18; doi:10.1016/S1572-4352(05)01032-9.
164. Diko M. *Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analyses of kaolinitic clays from South Africa and Cameroon*. *Acta Geodyn Geomater*, **2015**; 149–58; doi:10.13168/AGG.2015.0052.
165. Cheng H, Yang J, Liu Q, Zhang J, Frost R.L. *A spectroscopic comparison of selected Chinese kaolinite, coal bearing kaolinite and halloysite - A mid-infrared and near-infrared study*. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*, **2010**; 77:856–61; doi:10.1016/j.saa.2010.08.018.
166. Bordepong S, Bhongsuwan D, Pungrassami T, Bhongsuwan T. *Characterization of halloysite from thung yai district, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand*. *Songklanakarin J Sci Technol*, **2011**; 33:599–607.
167. Cheng Z-L, Sun W. *Preparation and solar light photocatalytic activity of N-doped TiO₂-loaded halloysite nanotubes nanocomposites*. *J Mater Eng Perform*, **2015**; 24:4090–5; doi:10.1007/s11665-015-1699-3.
168. Feist M. *Thermal analysis: basics, applications, and benefit*. *ChemTexts*, **2015**; 1:1–12; doi:10.1007/s40828-015-0008-y.
169. Arii T, Terayama K, Fujii N. *Controlled-rate thermal analysis: Study of the process of super hard material debinding*. *J Therm Anal*, **1996**; 47:1649–61; doi:10.1007/BF01980911.
170. Sreeja V, Smitha T.S, Nand D, Ajithkumar T.G, Joy P.A. *Size dependent coordination behavior and cation distribution in MgAl₂O₄ nanoparticles from ²⁷Al solid state NMR studies*. *J Phys Chem C*, **2008**; 112:14737–44; doi:10.1021/jp800412k.
171. Schroeder PA, Pruett RJ. *Fe ordering in kaolinite; insights from ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy*. *Am Mineral*, **1996**; 81:26–38; doi:10.2138/am-1996-1-204.
172. Taoufik M, Szeto K.C, Merle N, Rosal I.D, Maron L, Trébosc J, Tricot G, Gauvin R.M, Delevoye L. *Heteronuclear NMR spectroscopy as surface-selective technique: A unique look at the hydroxyl groups of γ -Alumina*. *Chem A Eur J*, **2014**; 1–10; doi:10.1002/chem.201304883.
173. Rakić V, Damjanović L. *Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods.*, **2013**; doi: 10.1007/978-3-642-11954-5_4.
174. Michot L.J, Villiéras F. *Chapter 12.9 Surface Area and Porosity*. *Dev Clay Sci*, **2006**; 1:965–78; doi:10.1016/S1572-4352(05)01035-4.
175. Brunauer S, Emmett P.H, Teller E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *J Am Chem Soc*, **1938**; 60:309–19; doi:10.1021/ja01269a023.
176. Barrett E.P, Joyner L.G, Halenda P.P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances I. Computations from nitrogen isotherms*. *J Am Chem Soc*, **1951**; 73:373–80; doi:10.1021/ja01145a126.
177. Pokol Gy. *Analitikai kémia*. Typotex Kiadó, **2011**; 207–83;.
178. Kondor A. *Fizikai- kémiai tulajdonságok meghatározása kromatográfiás módszerekkel Doktori (PhD) értekezés*, **2015**; doi:10.18136/PE.2015.591.
179. Mohammadi-Jam S, Waters KE. *Inverse gas chromatography applications: A review*. *Adv Colloid Interface Sci*, **2014**; 212:21–44; doi:10.1016/j.cis.2014.07.002.
180. Price GJ, Ansari DM. *An inverse gas chromatography study of calcination and surface modification of kaolinite clays*. *Phys Chem Chem Phys*, **2003**; 5:5552–7; doi:10.1039/B309641F.
181. Szczepanik B, Słomkiewicz P. *Photodegradation of aniline in water in the presence of chemically activated halloysite*. *Appl Clay Sci*, **2016**; 124–125:31–8; doi:10.1016/j.clay.2016.01.045.

182. Katagi T. *Photoinduced oxidation of the organophosphorus fungicide tolclofos-methyl on clay minerals*. J Agric Food Chem, **1990**; 38:1595–600; doi:10.1021/jf00097a035.
183. Katagi T. *Photodegradation of esfenvalerate in clay suspensions*. J Agric Food Chem, **1993**;41:2178–83; doi:10.1021/jf00035a068.
184. Menager M, Sarakha M. *Simulated solar light phototransformation of organophosphorus azinphos methyl at the surface of clays and goethite*. Environ Sci Technol, **2012**; 47:765–72; doi:10.1021/es301866f.
185. Horikawa T, Yuasa R, Yoshida K, Do D.D. *Temperature dependence of water cluster on functionalized graphite*. Carbon N Y, **2021**; 183:380–9; doi:10.1016/j.carbon.2021.07.024.
186. Sheng H, Zhang H, Song W, Ji H, Ma W, Chen C, Zhao J. *Activation of water in titanium dioxide photocatalysis by formation of surface hydrogen bonds: An in situ IR spectroscopy study*. Angew Chemie Int Ed, **2015**; 54:5905–9; doi:10.1002/anie.201412035.
187. Chisholm J. *Comparison of quartz standards for X-ray diffraction analysis: HSE A9950 (Sikron F600) and NIST SRM 1878*. Ann Occup Hyg, 2005; 49:351–8; doi:10.1093/annhyg/meh095.
188. Atitar MF, Belhadj H, Dillert R, Bahnem DW. *The Relevance of ATR-FTIR Spectroscopy in Semiconductor Photocatalysis*. Emerg Pollut Environ - Curr Furth Implic, **2015**; doi:10.5772/60887.
189. Biswas R, Carpenter W, Fournier J.A, Voth G.A, Tokmakoff A. *IR spectral assignments for the hydrated excess proton in liquid water*. J Chem Phys, **2017**; 146:154507; doi:10.1063/1.4980121.
190. Dahms F, Fingerhut B.P, Nibbering E.T.J, Pines E, Elsaesser T. *Large-amplitude transfer motion of hydrated excess protons mapped by ultrafast 2D IR spectroscopy*. Science, **2017**; 357:491–5; doi:10.1126/science.aan5144.
191. Thämer M, Marco L De, Ramasesha K, Mandal A, Tokmakoff A. *Ultrafast 2D IR spectroscopy of the excess proton in liquid water*. Science, 2015; 350:78–82; doi:10.1126/science.aab3908.
192. Táborosi A, Szilagyí R.K, Zsirka B, Fónagy O, Horváth E, Kristóf J. *Molecular Treatment of Nano-Kaolinite Generations*. Inorg Chem, 2018; 57:7151–67; doi:10.1021/acs.inorgchem.8b00877.
193. Knözinger H, Ratnasamy P. *Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites*. Catal Rev, 1978;17:31–70; doi:10.1080/03602457808080878.
194. Delgado M, Delbecq F, Santini CC, Lefebvre F, Norsic S, Putaj P. *Evolution of structure and of grafting properties of γ -Alumina with pretreatment temperature*. J Phys Chem C, 2012; 834–43; doi:dx.doi.org/10.1021/jp208709x.
195. Deng F, Wang G, Du Y, Ye C, Kong Y, Li X. *^1H MAS and ^1H $\{^{23}\text{Na}\}$ double resonance NMR studies on the modification of surface hydroxyl groups of γ -alumina by sodium*. Solid State Nucl Magn Reson, **1997**; 2040:281–90; https://doi.org/10.1016/S0926-2040(96)01281-7.
196. Huittinen N, Sarv P, Lehto J. *A proton NMR study on the specific sorption of yttrium(III) and europium(III) on gamma-alumina [γ - Al_2O_3]*. J Colloid Interface Sci, **2011**; 361:252–8; doi:10.1016/j.jcis.2011.05.055.
197. Serpone N. *Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis*. J Photochem Photobiol A Chem, **1997**; 104:1–12; doi:10.1016/S1010-6030(96)04538-8.
198. Hatchard C.G, Parker C.A. *A new sensitive chemical actinometer - II Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer*. Proc R Soc London Ser A Math Phys Sci, **1956**; 235:518–36; doi:10.1098/rspa.1956.0102.
199. Györfi K. *Vassal szennyezett kaolin delaminációja, nanostruktúráik szerkezeti és morfológiai jellemzése*. Pannon Egy Környezetmérnöki Intézet Környezetmérnöki, **2016**.
200. Györfi K. *Magas vastartalmú kaolin exfoliálhatóságának és fotokatalitikus tulajdonságainak vizsgálata*. Pannon Egy Környezetmérnöki Intézet Környezetmérnöki, **2018**.

201. Omer OS, Hussein B.H.M, Ouf A.M, Hussein M.A, Mgaidi A. *An organified mixture of illite-kaolinite for the removal of Congo red from wastewater*. J Taibah Univ Sci, **2018**; 12:858–66; doi:10.1080/16583655.2018.1540179.
202. Yazirin C, Puspitasari P, Sasongko M.I.N, Tsamroh D.I, Risdanareni P. *Phase identification and morphology study of hematite (Fe₂O₃) with sintering time variations*. AIP Conf Proc, **2017**; 1887:020038; doi:10.1063/1.5003521.
203. Ford R.G. *Goethite morphologies investigated via X-ray diffraction of oriented samples*. Clays Clay Miner, **1997**; 45:769–72; doi:10.1346/CCMN.1997.0450515.
204. Zainuri M. *Hematite from natural iron stones as microwave absorbing material on X-band frequency ranges*. IOP Conf Ser Mater Sci Eng, **2017**; 196:012008; doi:10.1088/1757-899X/196/1/012008.
205. Zuo R-F, Du G-X, Yang W-G, Liao L-B, Li Z. *Mineralogical and chemical characteristics of a powder and purified quartz from Yunnan Province*. Open Geosci, **2016**; 8:606–11; doi:10.1515/geo-2016-0055.
206. Frost R.L, Kristof J, Mako E, Martens W.N. *Modification of the hydroxyl surface of kaolinite through mechanochemical treatment followed by intercalation with potassium acetate*. Langmuir, **2002**; 18:6491–8; doi:10.1021/la0201422.
207. van Bokhoven J.A, Koningsberger D.C, Kunkeler P, van Bekkum H, Kentgens A.P.M. *Stepwise dealumination of zeolite beta at specific T-sites observed with ²⁷Al MAS and ²⁷Al MQ MAS NMR*. J Am Chem Soc, **2000**; 122:12842–7; doi:10.1021/ja002689d.
208. Sreeja V, Smitha T.S, Nand D, Ajithkumar T.G, Joy P.A. *Size dependent coordination behavior and cation distribution in MgAl₂O₄ nanoparticles from ²⁷Al Solid State NMR studies*. J Phys Chem C, **2008**; 112:14737–44; doi:10.1021/jp800412k.
209. Doubi H.G, Montouillout V, Lecomte Nana G.L, Nait Ali B, Konan L.K, Smith A. *²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR characterization of the structural evolution of a lateritic clay under acidic and alkaline treatments*. J Mater Sci Eng, **2018**; 07:1–7; doi:10.4172/2169-0022.1000409.
210. Alsawalha M. *Properties and characterizations of different natural jordanian materials*. Am J Mater Sci, **2016**; 6:87–90; doi:10.5923/j.materials.20160604.01.
211. Lónyi F, Kovács A, Szegedi A, Valyon J. *Activation of hydrogen and hexane over Pt,H-mordenite hydroisomerization catalysts*. J Phys Chem C, **2009**; 113:10527–40; doi:10.1021/jp810716f.
212. Jia X, Cheng H, Zhou Y, Zhang S, Liu Q. *Time-efficient preparation and mechanism of methoxy-grafted kaolinite via acid treatment and heating*. Appl Clay Sci, **2019**; 174:170–7; doi:10.1016/j.clay.2019.04.001.
213. Bui V.K.H, Park D, Pham T.N, An Y, Choi J.S, Lee H.U, Kwon O.H, Moon J.Y, Kim K.T, Lee Y.C. *Synthesis of MgAC-Fe₃O₄/TiO₂ hybrid nanocomposites via sol-gel chemistry for water treatment by photo-Fenton and photocatalytic reactions*. Sci Rep, **2019**; 9:1–11; doi:10.1038/s41598-019-48398-5.
214. Li X, Peng K, Chen H, Wang Z. *TiO₂ nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies for efficient photocatalytic performance*. Sci Rep, **2018**; 8:1–11; doi:10.1038/s41598-018-29563-8.
215. Akkari M, Aranda P, Ben Rhaiem H, Ben Haj Amara A, Ruiz-Hitzky E. *ZnO/clay nanoarchitectures: Synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts*. Appl Clay Sci, **2016**; 131:131–9; doi:10.1016/j.clay.2015.12.013.
216. Yuan H, Peng H, Guan J, Liu Y, Dai J, Su R, Guo Z, Chen Y, Hu Q, Yuan B, Wu H, Kilula D, Seok I. *Photodegradation of gaseous toluene by vacuum ultraviolet light: Performance and mechanism*. Eng Sci, **2020**; doi:10.30919/es8d910.
217. Qu W, Wang P, Gao M, Hasegawa J, Shen Z, Wang O, Li R, Zhang D. *Delocalization effect promoted the indoor air purification via directly unlocking the ring-opening pathway of toluene*. Environ Sci Technol, **2020**; 54:9693–701; doi:10.1021/acs.est.0c02906.

218. Chu H, Lin YH, Lin CY. *Characterization, degradation, and reaction pathways of indoor toluene over visible-light-driven S, Zn Co-doped TiO₂*. IOP Conf Ser Earth Environ Sci, **2017**; 51:012001; doi:10.1088/1742-6596/51/1/012001.
219. Einaga H, Mochiduki K, Teraoka Y. *Photocatalytic oxidation processes for toluene oxidation over TiO₂ catalysts*. Catalysts, **2013**; 3:219–31; doi:10.3390/catal3010219.
220. Yu K, Lee G. *Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃)*. Appl Catal B Environ, **2007**; 75:29–38; doi:10.1016/j.apcatb.2007.03.006.
221. You Y.S, Chung K-H, Kim J-H, Seo G. *Photocatalytic oxidation of toluene over TiO₂ catalysts supported on glass fiber*. Korean J Chem Eng, **2001**; 18:924–9; doi:10.1007/BF02705620.
222. Kask M, Bolobajev J, Krichevskaya M. *Gas-phase photocatalytic degradation of acetone and toluene, and their mixture in the presence of ozone in continuous multi-section reactor as possible air post-treatment for exhaust from pulsed corona discharge*. Chem Eng J, **2020**; 399:125815; doi:10.1016/j.cej.2020.125815.
223. Dai K, Chen H, Peng T, Ke D, Yi H. *Photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension of mesoporous titania nanoparticles*. Chemosphere, **2007**; 69:1361–7; doi:10.1016/j.chemosphere.2007.05.021.
224. Albiter E, Valenzuela MA, Alfaro S, Valverde-Aguilar G, Martínez-Pallares FM. *Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties*. J Saudi Chem Soc, **2015**; 19:563–73; doi:10.1016/j.jscs.2015.05.009.
225. Tsuji M, Matsuda K, Tanaka M, Kuboyama S, Uto K, Wada N, Kawazumi H, Tsuji T, Ago H, Hayashi J. *Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by Au/TiO₂ nanoparticles under neutral and acidic solutions*. ChemistrySelect, **2018**; 3:1432–8; doi:10.1002/slct.201702664.
226. Giri M, Singh D, Lal J, Jaggi N, Singh N, JAISWAL RMP. *Absorption and Fluorescence Spectra of Methyl Orange in Aqueous Solutions*. Atti della “Fondazione giorgio ronchi” anno, **2014**; 255–61; doi:-.
227. Trotte N.S.F, Aben-Athar M.T.G, Carvalho N.M.F. *Yerba Mate Tea Extract: a Green Approach for the Synthesis of Silica Supported Iron Nanoparticles for Dye Degradation*. J Braz Chem Soc, **2016**; doi:10.5935/0103-5053.20160100.
228. Joseph S, Mathew B. *Microwave assisted biosynthesis of silver nanoparticles using the rhizome extract of alpinia galanga and evaluation of their catalytic and antimicrobial activities*. J Nanoparticles, **2014**; 2014:1–9; doi:10.1155/2014/967802.
229. Chen F, Liu H, Bagwasi S, Shen X, Zhang J. *Photocatalytic study of BiOCl for degradation of organic pollutants under UV irradiation*. J Photochem Photobiol A Chem, **2010**; 215:76–80; doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.026.
230. Kahlert H, Meyer G, Albrecht A. *Colour maps of acid–base titrations with colour indicators: how to choose the appropriate indicator and how to estimate the systematic titration errors*. ChemTexts, **2016**; 2:1–28; doi:10.1007/s40828-016-0026-4.
231. Bendi R, Imae T. *Renewable catalyst with Cu nanoparticles embedded into cellulose nano-fiber film*. RSC Adv, **2013**; 3:16279; doi:10.1039/c3ra42689k.
232. Pozun Z.D, Rodenbusch S.E, Keller E, Tran K, Tang W, Stevenson K.J, Henkelman G. *A systematic investigation of p -nitrophenol reduction by bimetallic dendrimer encapsulated nanoparticles*. J Phys Chem C, **2013**; 117:7598–604; doi:10.1021/jp312588u.
233. Peng Y, Fu S, Liu H, Lucia L.A. *Accurately determining esterase activity via the isosbestic point of p-nitrophenol*. BioResources, **2016**; 11: doi:10.15376/biores.11.4.10099-10111.
234. Riddle F.L, Fowkes F.M. *Spectral shifts in acid-base chemistry I. Van der Waals contributions to acceptor numbers*. J Am Chem Soc, **1990**; 112:3259–64; doi:10.1021/ja00165a001.

235. Dorris G.M, Gray D.G. *Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers*. J Colloid Interface Sci, **1980**; 77:353–62; doi:10.1016/0021-9797(80)90304-5.
236. Van Oss C.J, Good R.J, Chaudhury M.K. *Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles*. Langmuir, **1988**; 4:884–91; doi:10.1021/la00082a018.
237. Della Volpe C, Siboni S. *Acid-base surface free energies of solids and the definition of scales in the Good-van Oss-Chaudhury theory*. J Adhes Sci Technol, **2000**; 14:235–72; doi:10.1163/156856100742546.
238. Saada A, Papirer E, Balard H, Siffert B. *Determination of the surface properties of illites and kaolinites by inverse gas chromatography*. J Colloid Interface Sci, **1995**; 175:212–8; doi:10.1006/jcis.1995.1448.
239. Yang Y.C, Yoon P.R. *Examination of the surface properties of kaolinites by inverse gas chromatography: Acid-base properties*. Korean J Chem Eng, **2007**; 24:451–6; doi:10.1007/s11814-007-0078-7.
240. Bilgiç C. *Determination of the surface properties of kaolinite by inverse gas chromatography*. Water Sci Technol, **2017**; 2017:319–28; doi:10.2166/wst.2018.136.
241. Martra G. *Lewis acid and base sites at the surface of microcrystalline TiO₂ anatase: relationships between surface morphology and chemical behaviour*. Appl Catal A Gen, **2000**; 200:275–85; doi:10.1016/S0926-860X(00)00641-4.