

Pannon Egyetem
Vegyésszmérnőki- és Anyagtudományok Doktori Iskola

**Környezettechnológiai célokra alkalmas kaolinit
nanokompozitok előállítása, szerkezeti és felületi
jellemzésük**

Doktori (PhD) értekezés tézisei

Készítette:

Győrfi Katalin

Okleveles környezetmérnök

Témavezető:

Dr. Horváth Erzsébet

professor emerita



2022

Bevezetés

Napjainkban egyre nagyobb igény mutatkozik a környezeti szennyezések környezetbarát módon történő kezelésére. Erre kínálnak egy lehetséges megoldást az 1:1 típusú agyagásványok, a fotokémiai aktivitásuk révén. A jelenleg rendelkezésre álló fotokatalizátorokat többnyire mesterségesen állítják elő, nehezen visszanyerhetők, ezért alkalmazásuk költséges. A természetes eredetű, nagy mennyiségben rendelkezésre álló agyagásványok alternatívát nyújthatnak a szennyezések fotokémiai úton történő bontására; különösen azt a tényt figyelembe véve, hogy felületmódosításukkal a meglévő aktivitás tovább növelhető. A tématerülettel számos kutatás foglalkozott, azonban a fotokémiai aktivitást kiváltó tényezők fizikai-kémiai háttere jelenleg még nem tisztázott teljes részletességgel.

Célkitűzés

Munkám célja az 1:1 típusú agyagásványok szerkezeti- és felületi tulajdonságai, valamint a fotokémiai aktivitás közötti összefüggés keresése volt. Vizsgáltam, hogy a szennyezőanyagoktól mentes agyagásvány felületmódosításával kialakított hibahelyek milyen módon befolyásolják a fotokémiai aktivitást. Céлом volt a fotokémiai viselkedés fizikai-kémiai okainak tanulmányozása; kérdéses, hogy alkalmazható-e a félvezetőkre jellemző elektron-lyuk pár keletkezésén alapuló mechanizmus. Vizsgáltam a természetes lelőhelyről származó, vassal szennyezett agyagásványok alkalmazhatóságát is annak érdekében, hogy tisztázzam a szerkezeti és az ásványos szennyező szerepét a fotokémiai aktivitásban. Céлом volt továbbá a környezetvédelmi szempontból jelentős, komplexebb vegyületek bonthatóságának vizsgálata is. Végezetül összefüggéseket kerestem a felületi tulajdonságok és a fotokémiai aktivitás között.

Elvégzett kísérleti munka

Munkám során először a szennyezőanyag-mentes, kereskedelmi forgalomban kapható Sigma halloysit hőkezelését végeztem el, meghatározott hőmérsékleteken (400-480 °C), meghatározott ideig (30-180 perc). A szerkezeti változásokat XRD, ²⁷Al MAS NMR és FTIR analitikai módszerekkel követtem nyomon, a morfológiában történt változásokat a fajlagos felület meghatározásával, valamint TEM felvételek elemzésével azonosítottam. A hőkezeléssel kialakított hibahelyek sav/bázis karakterét TPD és ¹H MAS NMR módszerekkel határoztam meg. A kialakult hibahelyek hatását oxálsav bonthatóságán keresztül tanulmányoztam. A végbemenő fotodegradációs mechanizmus vizsgálatára kumarin-tesztet végeztem, amellyel a

keletkezett •OH-gyök mennyisége meghatározható. A jól kristályosodott mintát két, alacsony szennyezőanyag-tartalmú, természetes lelőhelyről származó mintával hasonlítottam össze.

A magas vastartalommal rendelkező petényi kaolin fajlagos felületének és ezáltal katalitikus aktivitásának növelése érdekében négy lépéses csereinterkalációval exfoliáltam. Az interkaláció és az exfoliáció sikerességét XRD módszerrel, a fajlagos felület változását pedig N₂ adszorpciós módszerrel követtem nyomon. A fotokémiai aktivitás változását oxálsav bonthatóságán keresztül vizsgáltam.

A szennyezőanyag-mentes minták eredményei alapján a magas vastartalommal rendelkező agyagásvány felületmódosítását is elvégeztem. Ez esetben különböző koncentrációjú (1-3 M) HCl kezelést alkalmaztam meghatározott ideig (1-6 óra), a vastartalom mennyiségének optimalizálására és csökkent koordinációjú Al-hibahelyek kialakítására. A szerkezetben történő változásokat XRD módszerrel követtem nyomon. A morfológiai változásokat a fajlagos felület meghatározásával, az elemeloszlást TEM és EDX felvételek elemzésével vizsgáltam. A felületmódosítás hatására keletkező hibahelyeket ²⁷Al MAS NMR spektroszkópiával követtem nyomon. A felület sav/bázis karakterének vizsgálatára TPD módszert alkalmaztam. A fotokémiai aktivitást oxálsav bonthatóságán keresztül vizsgáltam. A legjobban teljesítő minta esetében hőkezelést alkalmaztam (400 °C, 30 és 180 perc), további hibahelyek kialakítása céljából.

A fotokémiai aktivitás vizsgálatát gázfázisú toluol, valamint folyadékfázisú 4-nitrofenol és metilnarancs bonthatóságának vizsgálatával bővítettem ki. A vizsgálatok előkísérleti jelleggel zajlottak. A toluol bonthatóságát gáz fázisú FTIR módszerrel, a 4-nitrofenol és a metilnarancs fotodegradációját UV-Vis spektrofotométerrel követtem nyomon.

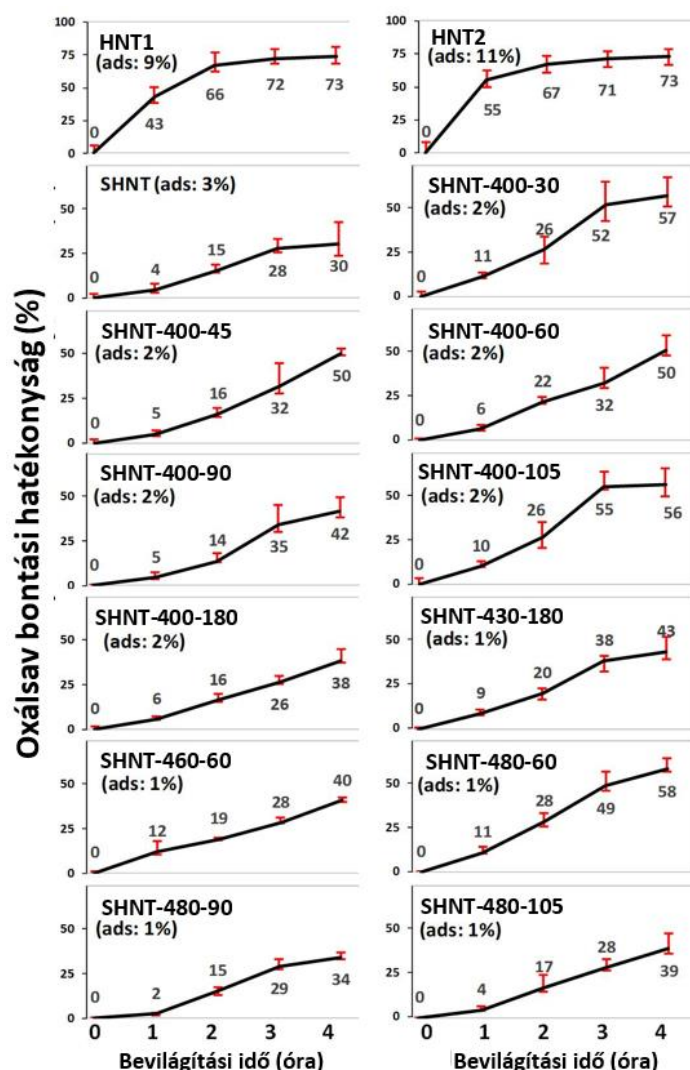
Az előállított katalizátorok felületi tulajdonságainak meghatározását inverz gázkromatográfiával egészítettem ki; a fotokémiai aktivitás, valamint a felületi sav-bázis tulajdonságok korreláltatása érdekében.

1. táblázat Alkalmazott mintajelölések és analitikai módszerek 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, felülettisztítást 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 felülettisztított savatott kaolin
KSnano-H ₂ O ₂	Hidrogén-peroxiddal felülettisztított savazott kaolin
Ásványos és szerkezeti vassal szennyezett kaolinit felületmódosítása 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%)
Alkalmazott analitikai módszerek	
XRD	Röntgendiffrakció
FTIR	Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia
TG	Termogravimetria
DTG	Differenciál termogravimetria
MAS NMR	Szilárd fázisú mágneses magrezonancia spektroszkópia
TPD	Hőmérséklet-programozott deszorpció eljárás
TEM	Transzmissziós elektronmikroszkópia
EDX	Energiadiszperzív röntgenspektroszkópia
IGC	Inverz gázkromatográfia

Eredmények összefoglalása

A jól kristályosodott, szennyezőanyagoktól mentes agyagásvány hőkezelésének hatására OH-csoportok szakadtak le, melyek hibahelyeket alakítottak ki a szerkezetben. ^{27}Al MAS NMR vizsgálatok alapján ezzel párhuzamosan megjelentek a csökkent Al-koordinációk. A kialakított hibahelyek a TPD, valamint ^1H MAS NMR eredmények alapján növelték a felület savasságát; valamint az oxálsav bontási hatékonyságot. Érdekesség, hogy még a nagy mértékű dehidroxilációt szenvedett minta is jelentős fotokémiai aktivitással rendelkezik. (1. ábra, SHNT-480-105, 83%-os dehidroxiláció)



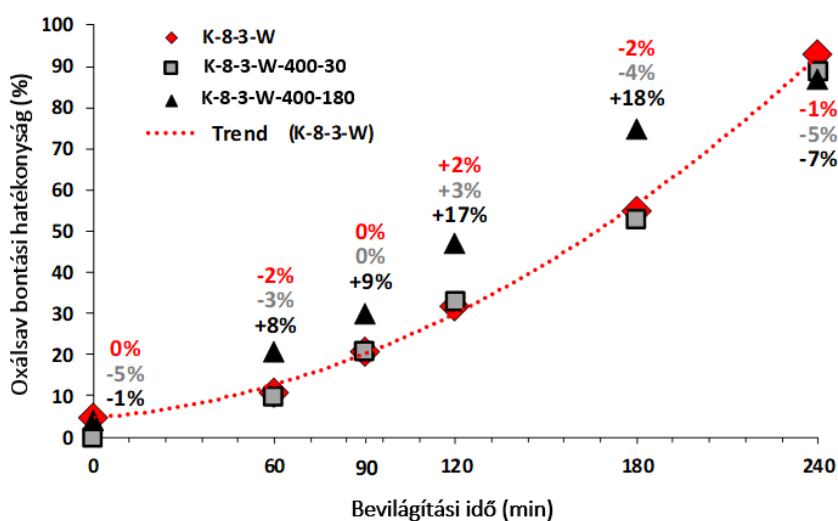
1. ábra Az oxálsav bontás hatékonysága HNT1, HNT2 és SHNT mintákon.
Bevilágítás: 1 – 4 óra, $\lambda_{\text{max}}=365$ nm.

Az alacsony szennyezőanyag-tartalmú minták eredményeit összehasonlítva a kereskedelmi forgalomban kapható mintával; láthatóvá vált, hogy a nagyobb fajlagos felület jelentősen növeli a fotokémiai aktivitást. Ennek oka nagyobb reakciófelület rendelkezésre állása. (1. ábra, HNT11, HNT2 minták)

A 1:1 típusú agyagásványok fotokémiai aktivitását kiváltó okok vizsgálata során a félvezetőkre jellemző e^-/h^+ pár keletkezési mechanizmust feltételeztem. A kumarin-tesztek alapján azonban a keletkező OH-gyökök mennyisége nem korreláltható az oxálsav-bontási hatékonysággal. Ezért feltételezhetően a tesztvegyület komplexképző tulajdonsága állhat az aktivitás fizikai-kémiai hátterében.

A fajlagos felület jelentőségének igazolása alapján magas szerkezeti és ásványos vastartalommal rendelkező agyagásvány exfoliálhatóságát kíséreltem meg elvégezni, azonban a kialakított nanostruktúra fajlagos felülete nem változott, fotokémiai aktivitása pedig csökkent a kiindulási mintához képest. Ennek oka feltehetően a szerkezeti vas jelenléte, hiszen az Al^{3+} -iont helyettesítő Fe^{3+} -ion méretbeli különbsége szerkezeti változás okoz, mely meggátolja az individuális TO rétegek feltekeredését, elősegítve a visszarendeződést. Jelenleg nem áll rendelkezésre olyan gazdaságos módszer, amellyel a visszarendeződés megakadályozható lenne és a fotoaktivitás sem csökkenne.

A fajlagos felület növelésének eredménytelenége után; felhasználva a szennyezőanyagoktól mentes agyagásvány eredményei, további vizsgálatokat végeztem a magas vastartalommal rendelkező mintával. A felületmódosítást savazással hajtottam végre, mely az XRD eredmények alapján csak a felületi változásokat okoz a mintában. A felületen/töreteken megjelentek az alacsonyabb koordinációjú Al-hibahelyek. Bár a hibahelyek jelenléte növelte az oxálsav-bontási hatékonyságot, az ismételhetőséget csak egy minta esetében sikerült elérni. A savazás mellett hőkezelést alkalmazva további hibahelyek vihetők be a szerkezetbe, melyek tovább növelik a fotokémiai aktivitást. (2. ábra)

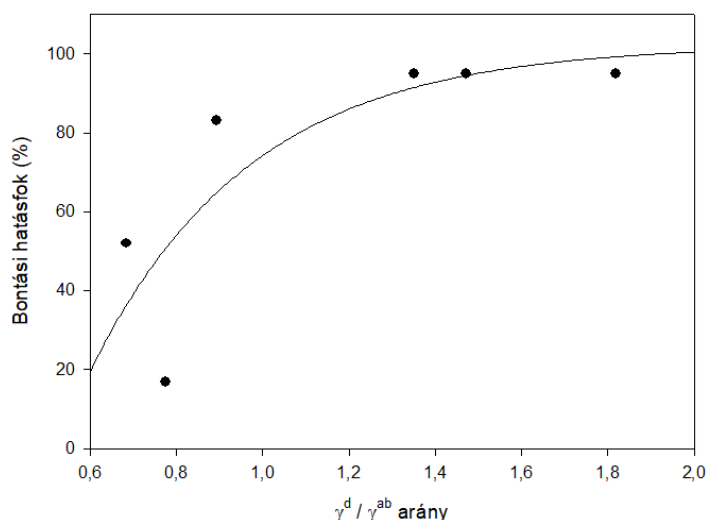


2. ábra Oxálsav-bontási kinetika a K-8-3-W, valamint a hőkezelt változatainak esetén. Az analízis hibája $\pm 0,2\%$.

Környezeti szempontból jelentős modell vegyületek bonthatóságának vizsgálata rámutatott arra, hogy a katalizátorok kialakítása során célszerű a felület tervezését vegyületcsoportonként elvégezni. Az aromás gyűrű felbontásához nem volt elegendő a fotonok energiája, ezt szükséges egyéb, például kémiai úton biztosítani.

A kialakított agyagásvány-katalizátorok felületi jellemzésére alkalmazott TPD módszer alkalmazása során módszerhibába ütköztem. Az agyagásványok felületi tulajdonságait meghatározó tesztgázok deszorbeáltatásával párhuzamosan dehidratáció és dehidroxiláció is végbemegy, az alkalmazott kezelési hőmérséklettől függően. A tesztgázok és a távozó víz között az alkalmazott TCD detektor nem képes különbséget tenni, a víz jelenléte jelentős hibát okoz az eredményekben. A minták előzetes termikus vizsgálata alapján meghatároztam egy előkezelési hőmérsékletet, melyen a dehidratáció végbemegy, de a szerkezeti változást okozó dehidroxiláció még nem kezdődik el. Ezzel kiküszöbölhetővé vált az agyagásványok szerkezetéből adódó vizsgálati nehézség.

Végezetül IGC vizsgálatokkal igyekeztem árnyaltabb képet alkotni a felületi tulajdonságokról, mely a TPD és a ^1H MAS NMR kiegészítő módszereként alkalmazható. Az eredmények rámutattak arra, hogy a felület inhomogenitása rendkívül sokféle formájú és kötési energia tekintetében is rendkívül diverz formákat alakíthat ki. A diszperziós és a specifikus kötési formák, valamint a sav-bázis kötési formák, továbbá ezek aránya szoros korrelációban van a katalitikus hatásfokkal, illetve reprodukálhatóságával és egy gyök típusú függvényt ír le. **(3. ábra)** Ezen összefüggés a jövőben jelentősen javíthatja a katalizátorok tervezhetőségét, hiszen a diszperziós és specifikus, valamint a savas és bázikus kötőhelyek arányának optimalizálásával megfelelő hatékonyságú katalizátor állítható elő.



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

Az elért eredmények alapján meghatározott tézispontok

1. Vizsgáltam a jól kristályosodott, szennyezőket nem tartalmazó agyagásvány fotokémiai aktivitását befolyásoló paramétereket. 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. Érdekesség, hogy jelentős mennyiségű (83%) OH-csoport veszteség és szerkezeti bomlás esetén is a kezeletlen hallyositnál 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.
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.
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. Érdekesség, 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.
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.
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.

Az értekezés témájához közvetlenül kapcsolódó publikációk

Publikációk

1. Veronika Vágvolgyi, **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 Vágvolgyi, 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 Vágvolgyi, **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, posztterek

1. **Katalin Győrfi**, Balázs Zsirka, Veronika Vágvolgyi, 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 Vágvolgyi, **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 Vágvolgyi, 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 Vágvolgyi, **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, Vágvolgyi 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.