

Agyagásvány nanoszerkezetek előállítása és fotokémiai aktivitásuk vizsgálata

HORVÁTH Erzsébet^a, KRISTÓF János^{a*}, ZSIRKA Balázs^a és VÁGVÖLGYI Veronika^a

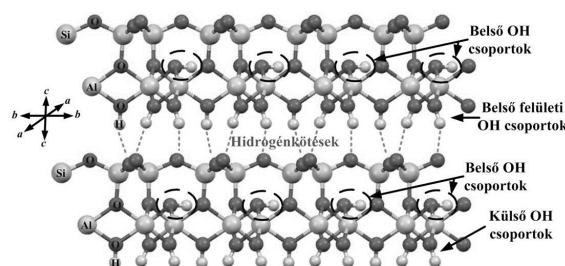
^aPannon Egyetem, Analitikai Kémia Kutatócsoport, Egyetem u. 10, 8200, Veszprém, Magyarország

1. Bevezetés

A kaolinit és a halloysit a rétegszilikátok csoportjába tartozó agyagásványok, amelyeket az emberiség a civilizáció kezdete óta felhasznál. Kvázi fehér színük, kedvező fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt jelenleg is igen fontos ipari nyersanyagok, nemcsak a kerámia-, hanem a papír-, festék-, műanyag-, gumi-, gyógyszer- és a kozmetikai iparban is. Felületük energetikai vagy sav-bázis tulajdonságainak módosításával a felhasználhatóság lehetőségei tovább bővíthetők¹. Nemzetközi viszonylatban is nagy érdeklődés kíséri azokat a felületmódosító eljárásokat, amelyek agyagásvány alapú adszorbenseket és/vagy (foto)katalizátorokat kínálnak a környezeti ipar számára². A Pannon Egyetem Analitikai Kémia Kutatócsoportjának legfontosabb alapkutatói eredményei a kaolinit és a halloysit szerkezetvizsgálatainak és felületmódosításainak területén születtek. A jelenlegi munkában azokat a kiemelt kutatási eredményeket kívánjuk bemutatni, amelyek a gyakorlati hasznosíthatóságot segítették.

1.1. Kaolinit és halloysit szerkezete

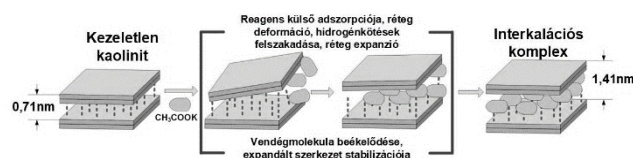
A kaolinit, valamint hidratált, polimorf módosulata, a halloysit a kaolinit-serpentin csoportba tartozó 1:1 típusú rétegszilikát. A kaolinit szerkezetét egymáshoz kapcsolódó, Si⁴⁺ központú tetraéderez (T) és Al³⁺ központú oktaéderez (O) egységekből felépülő rétegek alkotják. A központi Si⁴⁺ ionhoz tetraéderez elrendezésben négy O²⁻ ion koordinálódik. A tetraéderek a síkban lévő 3 oxigénatomon keresztül kapcsolódnak egymáshoz és hatszögletes elrendezést alkotnak. A Si-tetraéder és az Al-oktaéder a csúcson lévő (ún. apikális) oxigéneken keresztül kapcsolódik össze. Az Al³⁺ központú oktaéder-réteg szélein O²⁻ és OH⁻ anionok helyezkednek el. A dioktaéderez szerkezet él menti kapcsolódással alkot hatszögletes elrendeződést. Az így kialakuló TO rétegeket hidrogénkötések kapcsolják egymáshoz, létrehozva a kaolinit tipikusan 7,2 Å bázislap távolsággal ismétlődő réteges szerkezetét (1. ábra). A kaolinitet jellegzetes, álhatszöges (pszeudo-hexagonális) morfológia jellemzi. A hidratált halloysitban a TO rétegek között vízmolekulák vannak (10 Å), amely a nanotekercses morfológia kialakulását eredményezi.



1. ábra. A kaolinit réteges szerkezete³

1.2. Interkalációs technikák

A kaolinit ásvány expandálhatóságának, interkalálhatóságának 1961-es leírása új távlatokat nyitott a felületmódosítás területén^{4,5}. Az interkaláció során a kaolinit rétegek közötti terébe egy reaktív vendégmolekula lép be, felszakítja a meglévő hidrogénkötéseket és az expandált szerkezet létrejöttével egy új tulajdonságokkal rendelkező interkalációs komplex alakul ki (2. ábra).



2. ábra. A kaolinit kálium-acetátos interkalációjának szemléltetése³

Kultúrtörténeti érdekesség, hogy a VI-VII. századi kínai porcelángyártás titka az volt, hogy a karbamid tartalmú állati vizelettel interkalált kaolinit rendkívül jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkezett, amely a nagyon vékony falú (ún. tojánhéj) porcelán termékek előállítását tette lehetővé⁶. Vannak olyan elméletek, amelyek szerint szerves anyagokkal interkalált agyagásványok az élet kialakulásában is fontos szerepet játszhattak⁷. Az interkalációs komplexek szerkezetének megértése igen fontos a felületmódosító eljárások tervezhetősége szempontjából. Ennek előfeltétele volt a nagy teljesítményű nagyműszeres analitikai, például a termoanalitikai és a különböző spektroszkópiai módszerek elterjedése, valamint széleskörű hozzáférhetősége.

* Tel.: +36 88 624 000 / 6094; e-mail: kristof@almos.uni-pannon.hu

1.3. Interkalációs komplexek szerkezetvizsgálata

A Kutatócsoport az 1990-es évektől foglalkozik kaolinok elsődleges interkalációs komplexeinek előállításával és szerkezetvizsgálatával.

Az interkalációs folyamatok vizsgálatának két aspektusa volt. Egyrészt az interkaláció, mint vizsgálati módszer a belső felület reaktivására ad információt és ezen keresztül az agyagásványt is azonosítja. Másrészt, az interkaláció olyan felületmódosító eljárás, amellyel új (nano)kompozit anyagok illetve azok intermedierjei állíthatók elő. Az 1:1 típusú agyagásványok TO rétegkomplexumait nagyszámú hidrogénkötés tartja össze, interkalációra csak korlátozott számú vegyület használható. Az ilyen vegyületek tulajdonságai a következők szerint csoportosíthatók: (i) hidrogénkötésben proton donor és akceptor csoporttal rendelkezők, pl. hidrazin(-hidrát), formamid, karbamid; (ii) nagy dipólusmomentumú molekulák, pl. dimetil-szulfoxid (iii) rövid láncú zsírsavak bizonyos sói, pl. kálium-acetát. Az interkalálhatóság jelentős mértékben függ a kaolinit hidratáltságától, kristályszerkezeti rendezettségétől és ásványos szennyezőitől.

Az interkaláció hatására bekövetkező rétegek közti expanszió röntgen-diffrakciós (XRD) technikával nyomon követhető, de molekuláris szintű szerkezeti információt a komplexek termoanalitikai és molekulaspektroszkópiái (IR, Raman) vizsgálataival kiegészítve nyerhetünk, amely kritikus fontosságú a későbbi csereinterkalációs felületmódosítások tervezéséhez.

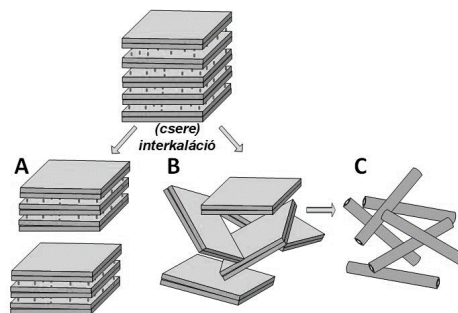
Hidrazinnal interkalált kaolinit XRD felvételei többféle expandált szerkezet kialakulására utaltak. Ezek jelenlétét infravörös spektroszkópia alkalmazásával igazoltuk, továbbá megállapítottuk, hogy az expanszió mértéke függ a beépülő hidrazin molekulák orientációjától, illetve a hidratáltság fokától⁸. A többféle expandált szerkezetről még részletesebb képet a termoanalízis, azon belül is a nagy felbontású termoanalízis (CRTA) szolgáltat^{9,10}. Ezzel a technikával a különböző energetikai szinten kötődő interkalált vendégmolekulák megkülönböztethetők és kvantitatív módon meghatározhatók. Ezzel a szerkezetben lévő belső felületi (hozzáférhető) hidroxilcsoportok számához viszonyított hidrazin esetleg hidrazin-hidrát mennyisége is kiszámítható. Ebből a szempontból a termoanalízis nem csak egy anyagvizsgáló módszer, hanem egy fontos eszköz annak érdekében, hogy tervezhető belső felületi tulajdonságokkal rendelkező interkalációs komplexet állíthassunk elő.

A különböző molekulaspektroszkópiái módszerekkel (MIR, NIR, FT-Raman) azonosítottuk az acetát-ion és a K-ion pozícióját, orientációját, és alátámasztottuk azt a feltevélezt, amely szerint az interkalációs komplexben a belső felületi hidroxilcsoportok és a vízmolekulák között kölcsönhatás van, azaz az acetát ion vízmolekulán keresztül kapcsolódik a rétegek közti térben a kaolinit hidroxilcsoportjaihoz^{11,12}. A szerkezet azonosításából nyert tapasztalatok,

különös tekintettel az interkalációs komplex stabilitását befolyásoló paraméterekre, kulcsfontosságúnak bizonyultak a későbbiekben, amikor kaolinit nanostruktúrák előállítását céloztuk meg.

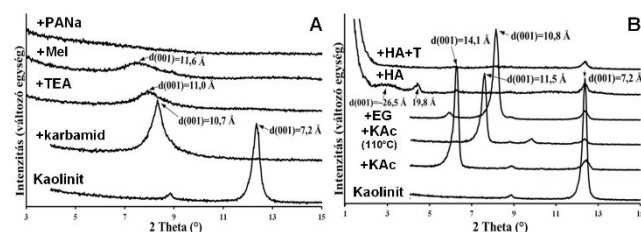
1.4. Delaminációs és exfoliációs technikák

Az interkalált vegyület jellemzően reverzibilisen kötődik a rétegek közti térben, ezért új interkalációs reagenssel, illetve reagensek sorozatával (ún. csereinterkalációval) lecserélhető. Következésképpen olyan vegyületek is a rétegek közti térbe juttathatók, amelyek egy lépésben, közvetlenül nem interkalálhatóak. A többlépcsős csereinterkaláció során meggyengülnek a rétegeket összetartó hidrogénkötések, így az eredeti morfológia megváltozásával a TO rétegek széteshetnek (3. ábra). A rétegeket összetartó hidrogénkötések jelentős meggyengülése felerősíti a T és O rétegsíkok közti méretkülönbségek hatását, amely a TO réteg felcsavarodását eredményezi és belül üreges, tekerces nanostruktúrák alakulnak ki.



3. ábra. Morfológiai változások szemléltetése (A: delamináció, B: exfoliáció, C: nanotekercs felcsavarodás)³

A kaolinit exfoliációjára több csereinterkalációs lépést is kidolgoztunk¹³. A kaolinit-karbamid (U) interkalációs komplex együtt őrlésével az XRD felvételek alapján (4/A. ábra) közel 100%-os interkalációs határfok érhető el, ami trietanol-aminnal (TEA) majd metil-jodiddal (MeI) azonos határfokkal lecserélhető. A kaolinit rétegek közti terében létrehozott kvaterner-ammónium-só nátrium-poliakriláttal (PANa) interkalálható majd mosást követően 100%-os határfokkal exfoliálható.

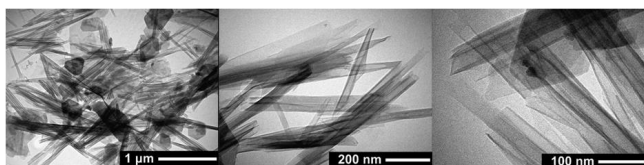


4. ábra. A csereinterkaláció folyamatának XRD felvételei két különböző szintézis esetén (A: karbamid/trietanol-amin(TEA)/metil-jodid(MeI)/nátrium-poliakrilát(PANa), B: kálium-acetát(KAc)/etilén-glikol(EG)/hexil-amin(HA)/toluol(T))^{3,13}

Az exfoliációt a d(001) reflexió eltűnése jelzi. A PANa reagens a nanostruktúrák felületéhez erősen kötődik, ami speciális alkalmazásnál (pl. polimer adalékanyag) igen kedvező

lehet. Ugyanakkor az őrlés amorfizációt okoz, ezért a tekereses morfológia kialakulása szempontjából kedvezőtlen.

A másik esetben kálium-acetát reagenssel (KAc) interkalált prekuzort állítunk elő, amely hőkezelés hatására destabilizálható és ezt követően etilén-glikollal (EG), majd hexil-aminnal (HA) lecserélhető. A rétegek exfoliációját a toluolos mosás biztosítja. A kaolinit eredeti, expandálatlan d(001) reflexiójának megléte jelzi az alacsonyabb, kb. 93%-os, átlagos interkalációs és exfoliációs hatékonyságot. Az exfoliált kaolinit nanostruktúrák felületi hidroxilcsoportjai hozzáférhetőek maradnak és jellemzően nanotekereses morfológiával rendelkeznek (5. ábra). A kaolinitre kidolgozott exfoliációs módszer (a természetes állapotában is nanotekereses morfológiájú) hidratált halloysitra is alkalmazható¹⁴, így az eredetinel vékonyabb és homogénebb eloszlást mutató nanotekerések állíthatók elő (6/A. ábra).

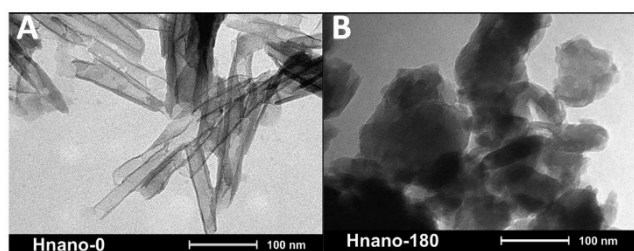


5. ábra. Az exfoliált kaolinit nanostruktúra tekereses morfológiája (TEM)^{3,13}

1.5. Szerkezeti hibahelyek kialakítása (sav-, termikus-, mechanokémiai kezelés)

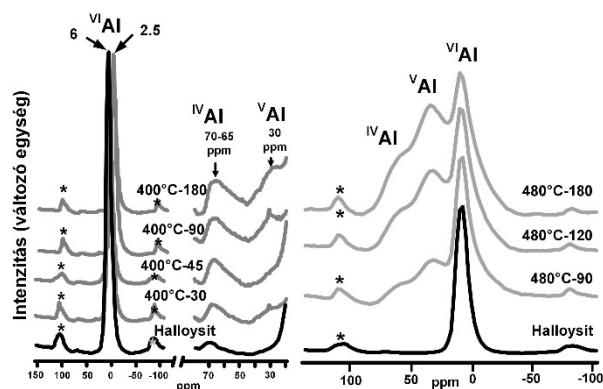
Az ipari nyersanyagok felhasználását jellemzően felületi és szerkezeti tulajdonságaik határozzák meg. Az agyagásványok fizikai és kémiai tulajdonságainak módosítására, az előző fejezetben bemutatott interkaláció mellett, leggyakrabban a mechanokémiai aktiváció (őrlés), a termikus és a savas kezelés használatos. A szerkezeti hibahelyek, mint katalitikusan aktív centrumok, jelentősen javíthatják a katalitikus aktivitást.

Az exfoliált nanohalloysit szerkezetében őrléssel kialakított hibahelyek a felület savas karakterét növelik ugyan, de a szerkezet amorfizációja (6/B. ábra), a fajlagos felület és a pórustérfogat csökkenése katalitikus szempontból kedvezőtlen¹⁵.



6. ábra. Az exfoliált nanohalloysit tekereses morfológiája; A: exfoliáció után, őrlés előtt, B: annak amorfizációja 180 perces őrlés hatására (TEM)^{3,15}

Ezzel szemben a termikus kezeléssel kíméletesebben, az amorfizáció elkerülésével hozhatók létre szerkezeti hibahelyek. A kaolinit szerkezetében kb. 360–600 °C hőmérsékleti tartományban az Al-oktaéderen lévő szerkezeti hidroxilcsoportok dehidroxilációja megy végbe, amely csökkent koordinációjú Al-hibahelyeket (^VAl, ^{IV}Al) eredményez. A szerkezeti hibahelyek ²⁷Al MAS NMR spektroszkópiai módszerrel azonosíthatók (7. ábra), populációjuk a hőkezelés hőmérsékletétől és a kezelés idejétől függ. A hibahelyek felületi tulajdonságokra gyakorolt hatását kísérleti és elméleti számítási módszerekkel (DFT) is tanulmányoztuk^{16–18}. A hőkezelés paramétereinek megfelelő megválasztásával a visszamaradt hidroxilcsoportok mennyisége, valamint a hibahelyek mennyisége is szabályozható. Ezzel a katalitikus szempontból előnyös pórusméret (diffúziós gátlás csökkentése) és a fajlagos felület (reakciófelület) is biztosítható¹⁸.



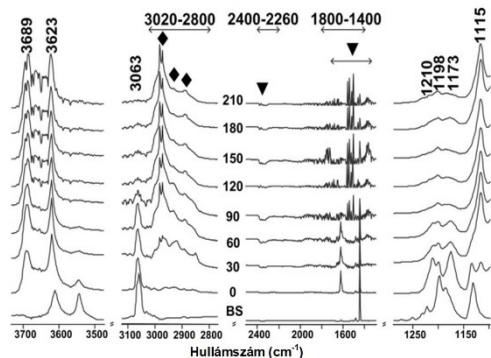
7. ábra. Csökkent koordinációjú (^VAl, ^{IV}Al) szerkezeti hibahelyek kialakítása halloysitban (²⁷Al MAS NMR)¹⁸

Katalitikus szempontból rendkívül érdekesek azok a kaolinkok, amelyek fotokémiai aktivitással rendelkező szennyezéseket is tartalmaznak. A rutil/anatáz, goethit vagy hematit szennyezők jelentősen befolyásolhatják a szerkezeti- és a felületi tulajdonságokat. Savazással nem csak a felületi tulajdonságok módosíthatók, hanem a sav-oldható szennyezők felületi koncentrációja és/vagy morfológiája is megváltozhat, amely a felület termodinamikai tulajdonságait jelentősen befolyásolhatja. Az ásványosan és szerkezetében vassal szennyezett kaolin sósavas kezelésével az aluminoszilikát váz alapvetően nem roncsolódik, de a szerkezeti hidroxilcsoportok kismértékű protonálódása bekövetkezik^{18,19}. Ez azt jelenti, hogy az oktaédes réteg felületén a protonált OH, mint koordinációs víz jelenléte koordinatív telítetlen penta- és tetraédes Al-centrumokat eredményez. A sav koncentrációjának és a savazás idejének függvényében a vastartalmú ásványos szennyezések (Fe₂O₃, FeOOH) felületi koncentrációja optimalizálható, a katalitikus aktivitás maximalizálható.

Fotokémiai reakciók szilárd és folyadék fázisban

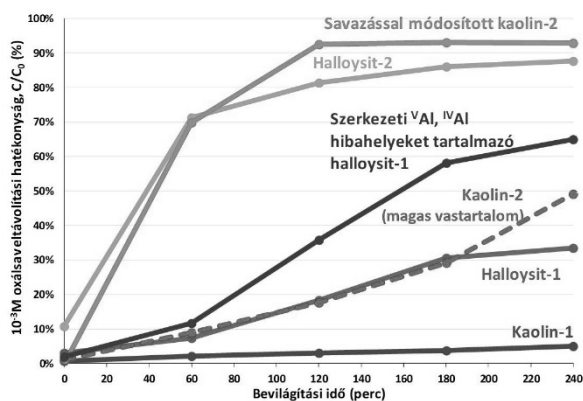
Az agyagásvány irodalom a kaolinit fotokémiai aktivitását az aluminoszilikát kristályszerkezetnek tulajdonítja²⁰. A nátrium-benzolszulfonát (BS) tesztvegyület UV bevilágí-

tás ($\lambda_{\max}=365$ nm, 254 nm) hatására bekövetkező bomlását mi is tapasztaltuk ezüsttel felületmódosított exfoliált kaolinit nanostruktúrák jelenlétében²¹. A bomlási folyamat infravörös spektroszkópiai (FTIR-ATR) módszerrel nyomon követhető. Az FT-IR spektrumok tanúsága szerint az aromás gyűrű felnyílásával és az azt követő deszulfonizációval meggy végbe a tesztvegyület (részleges) bomlása (8. ábra).



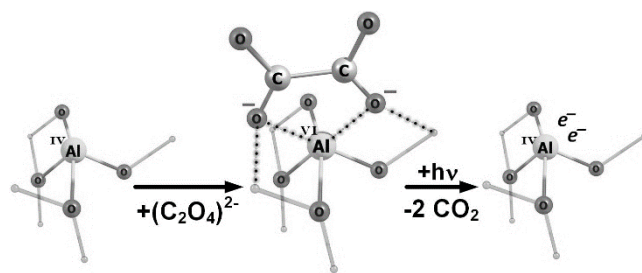
8. ábra. Nátrium-benzolszulfonát tesztvegyület bomlásának folyamata 365 nm-es UV fényel bevilágított ezüsttel módosított exfoliált kaolinit nanostruktúrák felületén (FTIR-ATR spektrumok)^{3,21}

A későbbiek során a fotokatalitikus aktivitás számszerűsítésére az egyszerű folyamatban mineralizálódó oxálsavat használtuk tesztvegyületként, vizes oldatban. Kezeletlen kaolinok és halloysitok jelenlétében a tesztvegyület változó mértékű (kb. 5-90%) fotokémiai bomlását tapasztaltuk (9. ábra). A reakciófelület és az ásványos szennyezések mellett a szerkezeti hibahelyek mennyisége határozottan befolyásolja a bontási hatásfokot. Tekintettel azonban arra, hogy az ásványos és/vagy strukturális szennyezők, valamint a hibahelyek jelenléte a felület Brønsted és Lewis savas tulajdonságait jelentősen befolyásolják, nagyon fontos tisztázni a fotokatalitikus folyamat mechanizmusát. Mivel a kaolinok felülete energetikai szempontból rendkívül heterogén, feltételezésünk szerint a Brønsted és a Lewis kötőhelyek aránya befolyásolhatja a katalitikus hatásfokot és annak szórását.



9. ábra. Kezeletlen kaolinok és halloysitok valamint felületmódosított változataik 365 nm-es UV fényű bevilágítása során megfigyelt folyadékfázisú oxálsav tesztvegyület (10^{-3} M, vizes oldat) fotokatalitikus eltávolításának hatékonyságai^{18,19,22}

Mivel az agyagásványok fotokatalitikus aktivitásának fizikai-kémiai háttere még nem tisztázott, így az egyes szennyezők bontására közölt adatok inkább empirikus megfigyeléseknek tekinthetők. Az irodalom azzal az alapvető feltételezéssel él, hogy a fotokatalitikus aktivitás a félvezető fotokatalizátorokhoz hasonlóan magyarázható, vagyis megfelelő energiájú foton besugárzás hatására a fotoindukált elektron-lyuk párok és a képződő reaktív gyökök jelenléte okozza a célszennyezők bomlását. A kumarin gyökbefogóval végzett kísérleteink azonban ezt a feltételezést nem erősítik meg. A bevilágítás hatására keletkező reaktív $\bullet\text{OH}$ mennyisége rendkívül alacsony volt, ami nem magyarázza a jelentős mértékű oxálsav eltávolítást. Ez a megfigyelés inkább egy másik fotokémiai mechanizmus, a fényérzékeny oxalát-komplex felületi kialakulásának lehetőségét veti fel (10. ábra)¹⁸. Következésképpen a kaolinok, különösen a természetes, ásványosan és/vagy strukturálisan szennyezett kaolinok fotokatalizátorként való alkalmazhatósága a felület termodinamikai jellemzését és a felületi komplexképződést befolyásoló paraméterek szisztematikus feltárását igényli, amely a jövőben megoldandó kutatási feladat.



10. ábra. Koordinatíván telítetlen, felületi IVAl szerkezeti hibahelyhez koordinálódó fényérzékeny oxalát bomlás szematikus szemléltetése¹⁸

1.7. Összefoglalás

A környezeti elemek védelme és a szennyezőktől való megtisztítása robusztus, könnyen és nagy mennyiségben hozzáférhető, természet azonos nyersanyagokat igényel. Az agyagásványok változatos szerkezetű és széleskörben hozzáférhető természetes anyagok. Felhasználhatóságuk a felületi reaktivitásuk függvénye. Mivel a felületük energetikai szempontból heterogén, a felületi tulajdonságok feltárása és jellemzése alapvető az adott feladatra legalkalmasabb felület megtervezésének érdekében.

Köszönetnyilvánítás

A kutatási témát a Pannon Egyetem Mérnöki Karának vezetése kiemelt kutatási projektként kezelte, mind a hazai, mind a nemzetközi pályázatokban való részvételét támogatta és segítette. A szerzők ezúton is megköszönik a Mérnöki Kar támogatását.

Hivatkozások

- Murray, H. H. Kaolin Applications (5. Fejezet). In *Developments in Clay Science 2 Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*; Murray, H. H., Ed.; Elsevier Science, 2006; pp 85–110. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02005-8](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02005-8)
- Guan, H.; Zhao, Y. 9 - Decontamination Application of Nanoclays. In *Micro and Nano Technologies*; Cavallaro, G., Fakhrollin, R., Pasbakhsh, P. B. T.-C. N., Eds.; Elsevier, 2020; pp 203–224. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816783-0.00009-8>
- Zsirka Balázs. Kaolinit-Csoportba Tartozó Agyagásványok Nanostruktúráinak Előállítás, Szerkezeti És Felületi Jellemzésük = Synthesis, Structural and Surface Characterization of Clay Nanostructures Belonging to the Kaolin Group Minerals., University of Pannonia, 2018. <https://doi.org/10.18136/PE.2017.669>
- Weiss, A. Eine SchichtenschluXverbindung von Kaolinit Mit Harnstoff. *Angew. Chemie* **1961**, *73*, 736–737. <https://doi.org/10.1002/ange.19610732205>
- Wada, K. Lattice Expansion of Kaolin Minerals by Treatment with Potassium Acetate. *Am. Mineral.* **1961**, *46*, 78–91.
- Weiss, A. A Secret of Chinese Porcelain Manufacture. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1963**, *2* (12), 697–703. <https://doi.org/10.1002/anie.196306971>
- Brack, A. Clay Minerals and the Origin of Life. In *Developments in Clay Science*; Faïza Bergaya, G. L., Ed.; 2013; pp 507–521. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00016-X>
- Frost, R. L.; Kristof, J.; Paroz, G. N.; Klopogge, J. T. Role of Water in the Intercalation of Kaolinite with Hydrazine. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *208* (1), 216–225. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5780>
- Horváth, E.; Kristóf, J.; Frost, R. L.; Rédey, Á.; Vágvolgyi, V.; Cseh, T. Hydrazine-Hydrate Intercalated Halloysite under Controlled-Rate Thermal Analysis Conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2003**, *71* (3), 707–714. <https://doi.org/10.1023/A:1023301504396>
- Kristóf, J.; Frost, R. L.; Martens, W. N.; Horváth, E. Separation of Adsorbed and Intercalated Hydrazine in Hydrazine-Hydrate Intercalated Kaolinite by Controlled-Rate Thermal Analysis. *Langmuir* **2002**, *18* (4), 1244–1249. <https://doi.org/10.1021/la011179>
- Frost, R. L.; Thu Ha, T.; Kristof, J. FT-Raman Spectroscopy of the Lattice Region of Kaolinite and Its Intercalates. *Vib. Spectrosc.* **1997**, *13* (2), 175–186. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(96\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(96)00049-5)
- Frost, R. L.; Locos, O. B.; Kristof, J.; Klopogge, J. T. Infrared Spectroscopic Study of Potassium and Cesium Acetate-Intercalated Kaolinites. *Vib. Spectrosc.* **2001**, *26* (1), 33–42. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(01\)00108-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(01)00108-4)
- 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**, *50* (3), 329–340. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.3.06>
- Zsirka, B.; Horváth, E.; Szabó, P.; Juzsakova, T.; Szilágyi, R. K.; 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*. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.053>
- Zsirka, B.; Táborosi, A.; Szabó, P.; Szilágyi, R. K.; Horváth, E.; Juzsakova, T.; Fertig, D.; Kristóf, J. Surface Characterization of Mechanochemically Modified Exfoliated Halloysite Nanoscrolls. *Langmuir* **2017**, *33* (14), 3534–3547. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04606>
- Táborosi, A.; Szilágyi, R. K.; Zsirka, B.; Fónagy, O.; Horváth, E.; Kristóf, J. Molecular Treatment of Nano-Kaolinite Generations. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (12). <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b00877>
- Vágvolgyi, V.; Györfi, K.; Zsirka, B.; Horváth, E.; Kristóf, J. The Role of Thermal Analysis in the Development of High-Iron-Content Kaolinite-Based Photocatalysts. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *142* (1). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09350-2>
- Zsirka, B.; Vágvolgyi, V.; Györfi, K.; Horváth, E.; Szilágyi, R. K.; Szabó-Bárdos, E.; Balogh, S.; Kristóf, J. Compositional, Structural, and Surface Characterization of Heat-Treated Halloysite Samples: Influence of Surface Treatment on Photochemical Activity. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *212*, 106222. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106222>
- Györfi, K.; Vágvolgyi, V.; Zsirka, B.; Horváth, E.; Szilágyi, R. K.; Baán, K.; Balogh, S.; Kristóf, J. Kaolins of High Iron-Content as Photocatalysts: Challenges of Acidic Surface Modifications and Mechanistic Insights. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *195*, 105722. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105722>
- Kibanova, D.; Trejo, M.; Destailats, H.; Cervini-Silva, J. Photocatalytic Activity of Kaolinite. *Catal. Commun.* **2011**, *12* (8), 698–702. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.10.029>
- Szabó, P.; Zsirka, B.; Fertig, D.; Horváth, E.; Csizmadia, T.; Kristóf, J. Delaminated Kaolinites as Potential Photocatalysts: Tracking Degradation of Na-Benzene-sulfonate Test Compound Adsorbed on the Dry Surface of Kaolinite Nanostructures. *Catal. Today* **2017**, *287*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.051>
- Vágvolgyi, V.; Györfi, K.; Zsirka, B.; Horváth, E.; Kristóf, J. The Role of Thermal Analysis in the Development of High-Iron-Content Kaolinite-Based Photocatalysts. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2020**, *142* (1), 289–299. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09350-2>

Synthesis of clay nanostructures and assessment of their photocatalytic activity

Clay minerals as cheap, abundant raw materials are widely used in various fields of industry due to their favourable physical and chemical properties. With the use of various surface modification techniques (e.g. mechanochemical activation, heat- and acid-treatment) their potential field of use can be significantly extended. There is an increasing interest in environmental remediation technologies to utilize efficient, cheap and environment-friendly catalysts, where natural clay minerals offer good alternatives as adsorbents, catalyst supports or co-catalysts. Kaolinite and its hydrated polymorph, halloysite are 1:1 type layered aluminosilicates. Their structure consists of a two-dimensional arrangement of an Al^{3+} -centered octahedral (O) and also a two-dimensional arrangement of a Si^{4+} -centered tetrahedral sheet. These double layers are held together by hydrogen bonds. The hydrogen-bonds can be broken up by e.g. short-chain fatty acids and the layers can be expanded. This process is called intercalation.

The most important findings of our fundamental research related to the structural characterization and surface modification of clay minerals are summarized in the present work. The structure elucidation of intercalation complexes with reagent molecules as potassium acetate, hydrazine, dimethyl sulfoxide and urea was carried out by the use of highly sophisticated instrumental techniques (HT-XRD, FTIR, FT-Raman, ^{27}Al NMR, TPD and thermal analysis). The structural models set up by us are accepted and widely used by clay scientists. Understanding the structure of the intercalation complexes enabled us to develop novel layer-expansion techniques (multi-step or cascade intercalation) to further expand the double layers to completely delaminate the minerals. With the use of new synthesis routes, exfoliated kaolinite and halloysite nanostructures with scroll-like morphology were obtained. The effects of mechanochemical activation (grinding), thermal- and acid treatments were investigated in order to modify surface properties and enhance reactivity via the introduction of various structural defect sites.

The most significant result of this research is the discovery of the photocatalytic activity of exfoliated kaolinite and halloysite and their surface-modified derivatives. The photochemical behaviour of nanokaolinite was investigated in the solid phase with the use

of Na-benzenesulfonate test compound with FTIR-ATR method upon irradiation with 254 and 365 nm UV light. The decomposition process was significantly faster after the deposition of Ag nanoparticles onto the mineral surface. Independently of the type of the starting mineral and the experimental conditions, the decomposition products were Na_2SO_4 , H_2O and CO_2 .

It was observed that defect sites induced by thermal- or acid treatment can significantly increase catalytic activity. As identified by ^{27}Al NMR spectroscopy, V- and IV-fold Al-coordination (leading to coordinatively unsaturated active sites) is responsible for the increased catalytic activity. As to the acid-treated nanoclays, Brønsted acid sites as well as basic centers were identified by TPD measurements (using NH_3 and CO_2 test gases). In addition, Lewis acid sites were identified as well by inverse gas chromatography.

The catalytic activity of the acid-treated nanoclays was investigated in the solution phase using oxalic acid test compound. It was found that in addition to the type of the reaction surface and the nature of the (e.g. iron-bearing) mineral contaminants, the number of defect sites and the Brønsted and Lewis acid centers can significantly influence the photochemical activity.

Since the physico-chemical background of the photochemical activity of clay minerals is unclear, the data published on the decomposition of various organic contaminants in water are based on empirical observations. Several authors suggest that the photochemical activity is due to a mechanism similar to that of semiconductor type catalysts (e.g. TiO_2), through the formation of electron-hole pairs, but the coumarin tests do not support this supposition. The amount of reactive $\bullet\text{OH}$ radicals for oxalic acid decomposition was extremely low, unsuitable for the complete mineralization of the test compound. In our approach the close to 100 % decomposition rate can be explained by the formation of a photosensitive oxalate complex with the IV-coordinated Al-sites.

For the efficient use of clay-based photocatalysts further research and an in-depth understanding of the photochemical mechanism (and its correlation to the surface properties) is required.